

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 65 321
UBA-FB 000475



Emissionen von Flammschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern

von

Dr. Sabine Kemmlein

Dr. Oliver Hahn

Dr. Oliver Jann

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist auch als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 1.4
Dr. Hans-Hermann Eggers

Berlin, September 2003

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Emission von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Kemmlein, Sabine Dr. Hahn, Oliver Dr. Jann, Oliver	8. Abschlußdatum 30.11.2002	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Unter den Eichen 87 12205 Berlin	9. Veröffentlichungsdatum	
	10. UFOPLAN-Nr. 299 65 321	
	11. Seitenzahl 188	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	12. Literaturangaben 96	
	13. Tabellen und Diagramme 44	
	14. Abbildungen 97	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung An verschiedenen Dämmstoffen, Montageschäumen, Computersystemen und Polstermöbeln sowie einer Matratze wurden mittels unterschiedlicher Emissionsprüfkammern und -zellen in Kombination mit geeigneten Probenahme- und Analyseverfahren Untersuchungen zur Emission polybromierter und phosphororganischer Flammenschutzmittel (FSM) durchgeführt. Hierbei kamen Emissionsprüfkammern mit Volumina von 0,02 m ³ und 1 m ³ sowie 0.001 m ³ - Emissionsprüfzellen zum Einsatz. Die hier untersuchten Substanzen zählen zu den SVOC und erfordern eine Luftprobenahme durch Adsorption an Polyurethanschaum. Die Aufarbeitung des Polyurethanschaums erfolgte mit Ultraschallbad- bzw. Soxhletextraktion, die Extrakte wurden aufkonzentriert und mit GC/MS oder HPLC/DAD vermessen. Die ursprünglich angestrebte Versuchsdauer von jeweils 28 Tagen musste auf mindestens 100 Tage verlängert werden, um einen für die Messung erforderlichen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Mit den eingesetzten Verfahren läßt sich die Emission der phosphororganischen FSM qualitativ und quantitativ gut nachweisen, hierzu gehören insbesondere TCPD und TPP. Ausnahmen bilden z.B. RDP und BDP, hier wird die Emissionsmessung mittels Luftprobenahme durch den Einfluss von Senkeneffekte dominiert. Für die bromierten FSM ist eine gute Anwendbarkeit für Verbindungen mit bis zu sechs Bromatomen gegeben. Mit zunehmendem Bromierungsgrad und zunehmender Schwerflüchtigkeit verstärkt sich auch hier der Einfluss von Senkeneffekten und erschwert die Bestimmung der Emission. So konnte HBCD zwar auf den Kammerwandflächen jedoch, abgesehen von Spuren, nicht in der Emissionsprüfkammerluft nachgewiesen werden. Die Erkenntnisse reichen für eine umfassende Darstellung des Emissionsverhaltens der FSM und darauf aufbauender Expositionsbewertungen für den Gebrauch flammgeschützter Produkte noch nicht aus. Es bestehen weiterhin Kenntnislücken, um die z.T. hohen Gehalte an FSM z.B. in Hausstäuben erklären zu können. Gleichwohl bildet die Studie eine wesentliche Grundlage für weiterführende Untersuchungen. In Abhängigkeit vom Produkttyp betragen die ermittelten flächenspezifischen (SER _a) Emissionsraten z.B. für TCPD zwischen 0,012 und 140 µg m ⁻² h ⁻¹ . Nachgewiesene PBDEs zeigten je nach Produkttyp produktspezifische Emissionsraten (SER _u) zwischen 0,1 und 14,2 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹ und SER _a zwischen 0,2 und 6,6 ng m ⁻² h ⁻¹ . Eine Ausweitung z.B. auf Langzeitmessungen, die Bestimmung des Einflusses der Materialalterung sowie unterschiedlicher Flammenschutzmittelgehalte auf die Emission, die hier mangels hinreichender Information und entsprechenden Produkten nicht durchgeführt werden konnte, wäre wünschenswert.		
17. Schlagwörter Emission, Semi Volatile Organic Compounds (SVOC), polybromierte Flammenschutzmittel, phosphororganische Flammenschutzmittel, Emissionsprüfkammer, Emissionsprüfzelle, Particulate Organic Matter (POM), Dämmstoffe, Montageschäume, Leiterplatte, Polstermöbel, Matratze, Computer, Monitor, Drucker		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Emission of flame retardants from consumer products and building materials		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Dr. Kemmlein, Sabine Dr. Hahn, Oliver Dr. Jann, Oliver	8. Report Date	
6. Performing Organisation (Name, Address) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Unter den Eichen 87 12205 Berlin	9. Publication Date	
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	10. UFOPLAN-Ref. No. 299 65 321	
	11. No. of Pages 188	
	12. No. of Reference 96	
	13. No. of Tables, Diagrams 44	
	14. No. of Figures 97	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Different insulating boards, assembly foams, PC-systems, upholstery and a mattress were examined for possible emissions of polybrominated and organophosphoric flame retardants. 0.02 m ³ - and 1m ³ - emission test chambers and 1 L cells were used to perform the investigations. The substances of interest are mainly classified to SVOC. Sampling method using polyurethane foam plugs and analytical methods were developed. The PUF-plugs were extracted by ultrasonic and soxhlet extraction and the extracts were concentrated. The analyses were performed with GC/MS and HPLC/DAD. 28 days are generally used for chamber measurements, in case of SVOC a test period of 100 days minimum was necessary to achieve equilibrium. The determination of most of the POC was successful using emission test chambers. Due to sink effects the determination of low volatile POC like RDP and BDP needs to be improved. Brominated flame retardants are quantifiable up to hexabrominated compounds using emission test chambers as a reference method. The emission of lower volatile compounds, e.g. HBCD, was strongly affected by sink effects. The emission of decaBDE was not quantifiable at all. Based on the results presented further investigations are required for an adequate risk assessment of flame retarded products and their contribution to the contamination of the indoor air environment. TCPP was found to be one of the most commonly used organophosphoric flame retardant in polyurethane foam applications. Depending on the sample type area specific emission rates (SER _a) were determined for TCPP with 0.012 to 140 µg m ⁻² h ⁻¹ . PBDEs, e.g., showed product specific emission rates (SER _u) between 0.1 and 14.2 ng piece ⁻¹ h ⁻¹ and SER _a between 0.2 and 6.6 ng m ⁻² h ⁻¹ . More data about the emission behaviour of FR are required with special regard to material migration, aging and long-term emission in particular.		
17. Keywords Emission, Semi Volatile Organic Compounds (SVOC), polybrominated flame retardants, organophosphoric flame retardants, emission test chamber, emission test cell, particulate organic matter (POM), insulating boards, assembly foams, printed circuit board, upholstery, mattress, PC-system, printer, monitor.		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Produktrecherche, Produktauswahl, Sachstand beim Flammschutzmitteleinsatz	4
1.1.1	Dämmstoffe	4
1.1.2	Montageschaum	6
1.1.3	Polstermöbel/Matratzen	7
1.1.4	Leiterplatten	8
1.1.5	Gehäusekunststoffe	10
2	Allgemeiner Teil	14
2.1	Flammschutzmittel	14
2.2	Polybromierte Flammschutzmittel	14
2.3	Phosphororganische Verbindungen	20
2.4	Chlorparaffine (CP)	23
3	Emissionsprüfkammern und -zellen	26
3.1	1 m ³ -Emissionsprüfkammer	29
3.2	0,02 m ³ -Emissionsprüfkammer	31
3.3	BAM-Emissionsprüfzelle (V = 0,001 m ³)	32
3.4	Abschätzung von Wand-(Senken-)Einflüssen	33
4	Analytik der Flammschutzmittel in Emissionsproben	35
4.1	Ausgewählte Leitsubstanzen für die Entwicklung der Analysenmethode	37
	Polybromierte Flammschutzmittel	37
	Phosphororganische Verbindungen	38
	Chlorparaffine	38
4.2	Betriebsparameter und -mittel der Analytik	39

4.2.1	Bestimmung der polybromierten Flammschutzmittel PBFSM	39
4.2.1.1	<i>GC/MS</i>	39
4.2.1.2	<i>Reproduzierbarkeit des GC/MS Systems für PBFSM</i>	42
4.2.1.3	<i>Nachweis- und Bestimmungsgrenze der PBFSM</i>	42
4.2.1.4	<i>Überprüfung der Varianzenhomogenität</i>	43
4.2.1.5	<i>Linearitätsbereich der PBFSM</i>	44
4.2.1.6	<i>Probenextraktion/Wiederfindung</i>	45
4.2.1.7	<i>Durchbruchskontrolle</i>	47
4.2.1.8	<i>Ergebnisse der BSEF/Quasimeme Interlaboratory Study</i>	48
4.2.2	Bestimmung der phosphororganischen Flammschutzmittel POV	51
4.2.2.1	<i>GC/MS</i>	51
4.2.2.2	<i>HPLC/UV</i>	52
4.2.2.3	<i>Reproduzierbarkeit des GC/MS und HPLC/UV Systems für POV</i>	53
4.2.2.4	<i>Nachweis- und Bestimmungsgrenze der POV</i>	53
4.2.2.5	<i>Kalibrierungen</i>	54
4.2.2.6	<i>Probenextraktion/Wiederfindung</i>	56
4.2.2.7	<i>Vergleich GCMS mit HPLC</i>	58
4.2.2.8	<i>Vergleich der beiden Systeme Agilent GC Series 6890 / Bear Instruments Kodiak 1200 und GC 5890 Series 2 / HP MSD 5971A</i>	59
4.2.2.9	<i>Probensimulation für ausgewählte POV:</i> <i>Bisphenol-A-bis-(diphenylphosphat</i> <i>Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid</i> <i>Triphenyl-phosphat</i> <i>Diphenylkresylphosphat</i>	60
4.2.2.10	<i>Durchbruchskontrolle</i>	61
4.2.3	Bestimmung der Chlorparaffine	62
4.2.3.1	<i>GC/MS</i>	62

4.2.3.2	Probenextraktion/Wiederfindung	63
4.2.3.3	Reproduzierbarkeit des GC/MS Systems für Chlorparaffine	64
4.2.3.4	Nachweis und Bestimmungsgrenze der Chlorparaffine	65
5	Ergebnisse der Emissionsprüfkammerversuche	66
5.1	Produktauswahl	66
5.2	Produktgruppe 1 – Dämmschäume	68
5.2.1	<i>Bestimmung der Emission von TCPP aus Dämmschäumen</i>	69
5.2.2	<i>Bestimmung der Emission von HBCD aus Polystyrol</i>	72
5.2.3	<i>Bestimmung der Emission von DecaBDE (BDE209) und weiter Komponenten aus synthetischem, vulkanisiertem Kautschuk</i>	73
5.2.4	<i>Bestimmung der Emission von Chlorparaffinen aus Polyethylendämmschaum</i>	77
5.3	Produktgruppe 2 – Montageschäume	78
5.3.1	<i>Bestimmung der Emission von POV aus Montageschäumen</i>	78
5.4	Produktgruppe 3 – IT-Geräte	86
5.4.1	<i>Bestimmung der Emission von PBFSM und POV aus IT-Geräten</i>	86
5.4.2	<i>Bestimmung der Emission von PBFSM aus einer Laserdrucker- tonerkartusche unter Simulation von Betriebsbedingungen</i>	96
5.4.3	<i>Untersuchung der Emission von TBBPA aus einem alten, gelagerten Monitorgehäuse</i>	97
5.4.4	<i>Untersuchung der Emission von OctaBDE aus einem alten, gelagerten Fernsehgehäuse</i>	98
5.5	Produktgruppe 4 – Leiterplatte	101
5.5.1	<i>Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einer Leiterplatte und einem Leiterplattenschutzgehäuse</i>	101
5.6	Produktgruppe 5 - Polstermöbel und –schaum, Matratzen	111
5.6.1	<i>Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einem Polstermöbel</i>	111
5.6.2	<i>Bestimmung der Emission von TCPP aus einer Matratze</i>	113
5.6.3	<i>Bestimmung der Emission von TCPP aus einem Polstermöbel- schaum</i>	115

6	Begleitversuche	117
6.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	117
6.2	NMR-Untersuchungen an technischem Diphenylkresylphosphat	122
7	Zusammenfassende Diskussion	123
7.1	Dämm-, Montage-, und Polsterschäume	123
7.1.1	Halogenierte Phosphororganische Verbindungen	123
7.1.2	Halogenfreie Phosphororganische Verbindungen	123
7.1.3	Polybromierte Flammschutzmittel	125
7.2	IT-Geräte	129
7.2.1	Polybromierte Flammschutzmittel	129
7.2.2	Phosphororganische Verbindungen	133
7.3	Zusammenfassende Darstellung der Emissionsraten	135
8	Zusammenfassung	138
9	Verwendete Chemikalien und Materialien	140
9.1	Betriebsmittel für die Probenahme	143
9.1.1	1 m ³ -Emissionsprüfkammer	143
9.1.2	0,02 m ³ -Emissionsprüfkammer	143
9.1.3	0,001 m ³ -Emissionsprüfzelle	144
9.2	Derivatisierung von Tetrabrombisphenol A mit Acetanhydrid	145
10	Literaturverzeichnis	146
	Anhang 1 Chromatogramm und Zusammensetzung der technischen Produkte	156
	Anhang 2 Massenspektren der PBFSM	159
	Massenspektren der POV	172

Anhang 3 Physikalisch-chemische Daten der FSM	176
Anhang 4 Projektbegleitender Arbeitskreis und Workshop	186
Anhang 5 Klimakammerdaten	188

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Zusammensetzung kommerzieller PBDEs.	16
Tab. 2:	Zusammensetzung kommerzieller PBBs.	16
Tab. 3:	Alkylierte und arylierte Phosphosäureester.	21
Tab. 4:	Einteilung der in der Bundesrepublik Deutschland und Westeuropa handelsüblichen Chlorparaffine.	23
Tab. 5:	Darstellung der Parameter in den eingesetzten Emissionsprüfkammern.	29
Tab. 6:	Reproduzierbarkeit des Kodiak 1200/Bear Instruments (n = 10).	42
Tab. 7:	Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Leitsubstanzen in $[\text{pg } \mu\text{l}^{-1}]$.	43
Tab. 8:	Wiederfindung (n=2) von ausgewählten Leitsubstanzen der PBFSM (8 ng/Komponente und 110 ng/Komponente) für die Soxhletextraktion mit Toluol.	46
Tab. 9:	Verwendete Massenspuren QM, IM1 und IM2.	51
Tab. 10:	Reproduzierbarkeit des HP5971/MSD (n = 10).	53
Tab. 11:	Reproduzierbarkeit des HP1100/UV (n = 10).	53
Tab. 12:	Nachweis- und Bestimmungsgrenze ausgewählter Leitsubstanzen in $\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$.	54
Tab. 13:	Konzentrationsbereich in $[\text{ng } \mu\text{l}^{-1}]$ und Korrelation der Kalibrierungsfunktion.	56
Tab. 14:	Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen (n=3) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die Soxhletextraktion mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels GC/MS.	57
Tab. 15:	Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen (n=3) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die Soxhletextraktion mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels HPLC/UV.	57
Tab. 16:	Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen (n=3) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die Ultraschallbadextraktion mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels GC/MS.	57
Tab. 17:	Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen (n=3) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die Ultraschallbadextraktion mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels HPLC/UV.	58
Tab. 18:	Wiederfindung (n=2) der Chlorparaffingemische CP-56 und CP-70 mit einer Konzentration von $1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$.	64
Tab. 19:	Reproduzierbarkeit des verwendeten HP GC 6890 plus/Agilent MSD 5973 Systems.	64
Tab. 20:	Nachweis und Bestimmungsgrenze der Leitsubstanzen.	65
Tab. 21:	Untersuchte Produktgruppe Dämmschäume und Leitsubstanzen.	66
Tab. 22:	Untersuchte Produktgruppen Montageschäume, IT-Geräte und Leitsubstanzen.	67
Tab. 23:	Untersuchte Produktgruppen Leiterplatte, Polstermöbel, -schäume, Matratzen und Leitsubstanzen.	68
Tab. 24:	Flächenspezifische Emissionsraten (SER_a) von TPP und DPK aus einem synthetischen, vulkanisierten Kautschuk.	76
Tab. 25:	Vergleich Luftprobenahme /Adsorption Prüfkammerwand	80
Tab. 26:	Flächenspezifische Emissionsraten von TPP (SER_a, TPP) und DPK	

	(SER _a , DPK) aus einem PU-Montageschaum	80
Tab. 27:	Flächenspezifische Emissionsraten von TCPP (SER _{a,TCPP}) aus einem 1-K-PUR-Express-Pistolenschäumen	85
Tab. 28:	Vergleich zwischen den während des Versuchs mittels PU-Probenahme ermittelten, emittierten Massen m _{PU} mit den an den Kammerwänden nachgewiesenen Massen.	88
Tab. 29:	Vergleich zwischen den während des Versuchs mittels PU-Probenahme ermittelten, emittierten Massen m _{PU} mit den an den Kammerwänden nachgewiesenen Massen m _{SE} .	90
Tab. 30:	Stückspezifische Emissionsraten (SER _u) von TPP, TCPP, RDP und BDP aus zwei PC-	91
Tab. 31:	Stückspezifische Emissionsraten (SER _u) von TPP, RDP und BDP aus einem Druckergehäuse	95
Tab. 32:	Gehalt der in der Spülprobe enthaltenen PBDE im Verhältnis zur gespülten Oberfläche.	99
Tab. 33:	Flächenspezifische Emissionsraten (SER _a) ausgewählter PBDE-Kongenerere	100
Tab. 34:	Nachgewiesene PBDE der 1. Testperiode (unbeheizt)	103
Tab. 35:	Gehalte der in der Spülprobe enthaltenen PBDE im Verhältnis zur gespülten Oberfläche.	106
Tab. 36:	Stückspezifische Emissionsraten (SER _u) in [ng Stück ⁻¹ h ⁻¹]	106
Tab. 37:	Untersuchung ausgewählter Bauteile der auf FSM-Emission überprüften Leiterplatte	107
Tab. 38:	Flächenspezifische Emissionsraten der Produktgruppe Postermöbel/Matratzen	116
Tab. 39:	Zusammenstellung qualitative Ergebnisse der μ -RFA-Messungen	118
Tab. 40:	Mittels RFA geschätzter TCPP-Massenanteil	120
Tab. 41:	Mittels RFA geschätzter Br-Gesamtmassenanteil (Angabe in Klassen I-III)	121
Tab. 42:	NMR-Analyse von technischem Diphenylkresylphosphat	122
Tab. 43:	Bestandteile von technischem DPK laut Herstellerangaben	122
Tab. 44:	Flächenspezifische Emissionsraten (SER _a) und stückspezifische Emissionsraten (SER _u)	135

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Grundstruktur PBDEs; $\Sigma x,y$: 1-10.	15
Abb. 2:	Grundstruktur PBBs; $\Sigma x,y$: 1-10.	15
Abb. 3:	Grundstruktur HBCD.	
Abb. 4:	Grundstruktur TBBPA.	15
Abb. 5:	Grundstruktur HB.	15
Abb. 6:	Grundstruktur alkylierter und arylierter Phosphorsäureester.	20
Abb. 7:	Struktur von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO).	20
Abb. 8:	Struktur von Recorcinol-bis-(diphenyl-)phosphat (RDP).	20
Abb. 9:	Struktur von Bisphenol-A-bis-(diphenyl)phosphat (BDP).	20
Abb. 10:	Prinzipdarstellung der Standard-VOC-1 m ³ -Emissionsprüfkammer (Werkszeichnung Vötsch Industrietechnik GmbH).	30
Abb. 11:	Emissionsprüfkammer-Apparatur (0,02 m ³ -) in der Klimakammer	32
Abb. 12:	BAM-Emissionsprüfzelle.	33
Abb. 13:	Aufgestockter PUR-Schaum (1) und Kontrollschaum (2) im Probenahmeglasrohr.	47
Abb. 14:	Ergebnisse der Quantifizierung von BDE47 in einer Lösung unbekannter Konzentration.	48
Abb. 15:	Ergebnisse der Quantifizierung von BDE209 in einer Lösung unbekannter Konzentration.	49
Abb. 16:	Ergebnisse der Quantifizierung von HBCD in einer Lösung unbekannter Konzentration.	49
Abb. 17:	Kalibrierfunktion von TBP, TCPP, TPP und RDP (GC/MS).	55
Abb. 18:	Kalibrierfunktionen von DPK, TMTP, TPTP und DOPO (GC/MS).	55
Abb. 19:	Kalibrierfunktionen von TPP, RDP und BDP (HPLC/UV).	55
Abb. 20:	Vergleich GC/MS mit HPLC/UV, bei der phosphororganischen Verbindung handelt es sich um Triphenylphosphat (TPP).	58
Abb. 21:	Vergleich der beiden GC/MS-Systeme Agilent GC Series 6890 / Bear Instruments Kodiak 1200 und GC Series 2 /HP MSD 5971A.	59
Abb. 22:	Konzentrationsverläufe von TPP und DPK aus einer dotierten Referenzprobe. Die übrigen Substanzen DOPO, RDP und BDP konnten mittels Luftprobenahme nicht nachgewiesen werden.	60
Abb. 23:	Glasinsert mit Füllung.	63
Abb. 24:	Konzentrationsverläufe von TCPP aus zwei PIR-Dämmschäumen mit unterschiedlicher Dichte (TYP I, $r_1 = 30 \text{ g l}^{-1}$; Typ II, $r_2 = 80 \text{ g l}^{-1}$) als Funktion der Messzeit.	70
Abb. 25:	TCPP-Konzentrationsprofile als Funktion der Zeit. Die Messung erfolgte in einer 0,02 m ³ Emissionsprüfkammer und einer 0,001 m ³ Emissionsprüfzelle.	71
Abb. 26:	Konzentrationsverläufe von TPP und DPK als Funktion der Zeit.	76
Abb. 27:	Konzentrationsverläufe von DPK und TPP aus einem PU-Pistolschaum B2 als Funktion der Versuchsdauer.	79
Abb. 28:	Konzentrationsverlauf von TEP als Funktion der Versuchsdauer.	81
Abb. 29:	Konzentrationsverläufe von TCPP aus PUR-Montageschaum B2 und PU-Zargenschaum mit unterschiedlichen Dichten als Funktion der Versuchsdauer.	82

Abb. 30:	Konzentrationsverläufe von TCPD als Funktion der Messzeit. Die beiden neuen 1-K-PU-Expresspsitolenschäume weisen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit auf.	83
Abb. 31:	Konzentrationsverläufe von TCPD als Funktion der Messzeit. Die beiden gelagerten 1-K-PU-Express-Pistolenschäume weisen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit auf.	84
Abb. 32:	Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. PC-Arbeitsplatz A (PC, Monitor, Drucker); 1 m ³ -Emissionsprüfkammer	87
Abb. 33:	Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. Der komplette PC- Arbeitsplatz B (PC, Monitor) wird in einer 1 m ³ -Emissionsprüfkammer vermessen.	89
Abb. 34:	Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. Der komplette PC-Arbeitsplatz B (PC, Monitor) wird in einer 1 m ³ -Emissionsprüfkammer vermessen.	89
Abb. 35:	Konzentrationsprofile von TPP und BDP aus einem Druckergehäuse als Funktion der Zeit.	94
Abb. 36:	Konzentrationsverläufe von BDE28, BDE47 und BDE99 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60°C).	103
Abb. 37:	Konzentrationsverläufe von BDE17, BDE66 und BDE100 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60°C).	104
Abb. 38:	Konzentrationsverläufe von BDE85 und BDE154 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60°C).	104
Abb. 39:	Vergleich der prozentualen Zusammensetzung der in den Emissionsproben enthaltenen PBDE und den im technischen PentaBDE enthaltenen Komponenten. BDE47 ist auf 100% festgelegt.	106
Abb. 40:	Konzentrationsverläufe von TPP, RDP und BDP als Funktion der Zeit im unbeheizten (23 °C) und beheizten (60 °C) Zustand.	19
Abb. 41:	Konzentrationsprofil von TCPD aus einem Polstermöbel als Funktion der Messzeit.	113
Abb. 42:	Bestimmung des Konzentrationsprofils von TCPD aus einer Matratze (1 m ³ -Emissionsprüfkammer).	114
Abb. 43:	Konzentrationsprofil von TCPD aus einem Polstermöbelschaum als Funktion der Zeit.	116
Abb. 44:	zeigt eine Messung einer Probe aus Polyisocyanurat mit und ohne Heliumspülung, deutlich ist der Effekt der Spülung zu sehen: die Empfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors wird insbesondere für leichte Elemente (z.B. Phosphor) deutlich erhöht.	117
Abb. 45:	Auftragung des Response (Nettopeakfläche der Ka-Linie von P, Cl / Nettopeakfläche der L-Linie von Wolfram) als Funktion des P-, bzw. Cl-Massenanteils. Bei den Proben handelt es sich um PUR-Schäume, die mit unterschiedlichen Gehalten von TCPD dotiert wurden.	119

Anhang 2

Abb.46:	Massenspektrum von MonoBDE (EI-Modus).	159
Abb.47:	Massenspektrum von DiBDE (EI-Modus).	159
Abb.48:	Massenspektrum von TriBDE (EI-Modus).	159
Abb.49:	Massenspektrum von TetraBDE (EI-Modus).	160
Abb.50:	Massenspektrum von PentaBDE (EI-Modus).	160

Abb.51:	Massenspektrum von HexaBDE (EI-Modus).	160
Abb.52:	Massenspektrum von HeptaBDE (EI-Modus).	160
Abb.53:	Massenspektrum von OctaBDE (EI-Modus).	161
Abb.54:	Massenspektrum von NonaBDE (EI-Modus).	161
Abb.55:	Massenspektrum von DecaBDE (EI-Modus).	161
Abb.56:	Massenspektrum von $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE (NCI-Modus).	162
Abb. 57:	Massenspektrum von Diacetyl-TBBPA (EI-Modus).	162
Abb. 58:	Massenspektrum von Diacetyl-TBBPA- $^{13}\text{C}_{12}$ -ring (EI-Modus).	162
Abb. 59:	Massenspektrum von HBCD (EI-Modus).	163
Abb. 60:	Massenspektrum von HB (EI-Modus).	163
Abb. 61:	Massenspektrum von DiBDE (NCI-Modus).	164
Abb. 62:	Massenspektrum von TriBDE (NCI-Modus).	164
Abb. 63:	Massenspektrum von TetraBDE (NCI-Modus).	164
Abb. 64:	Massenspektrum von PentaBDE (NCI-Modus).	164
Abb. 65:	Massenspektrum von HexaBDE (NCI-Modus).	165
Abb. 66:	Massenspektrum von HeptaBDE (NCI-Modus).	165
Abb. 67:	Massenspektrum von OctaBDE (NCI-Modus).	165
Abb. 68:	Massenspektrum von NonaBDE (NCI-Modus).	165
Abb. 69:	Massenspektrum von DecaBDE (NCI-Modus).	166
Abb. 70:	Massenspektrum von HBCD (NCI-Modus).	166
Abb. 71:	Massenspektrum von $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE (NCI-Modus).	166
Abb. 72:	Massenspektrum von DiBB (EI-Modus).	167
Abb. 73:	Massenspektrum von TriBB (EI-Modus).	167
Abb. 74:	Massenspektrum von TetraBB (EI-Modus).	167
Abb. 75:	Massenspektrum von PentaBB (EI-Modus).	167
Abb. 76:	Massenspektrum von HexaBB (EI-Modus).	168
Abb. 77:	Massenspektrum von DiBB (NCI-Modus).	169
Abb. 78:	Massenspektrum von TriBB (NCI-Modus).	169
Abb. 79:	Massenspektrum von TetraBB (NCI-Modus).	169
Abb. 80:	Massenspektrum von PentaBB (NCI-Modus).	169
Abb. 81:	Massenspektrum von HexaBB (NCI-Modus).	170
Abb. 82 :	Massenspektrum von HeptaBB (NCI-Modus).	170
Abb. 83:	Massenspektrum von OctaBB (NCI-Modus).	170
Abb. 84:	Massenspektrum von NonaBB (NCI-Modus).	170
Abb. 85:	Massenspektrum von DecaBB (NCI-Modus).	171
Abb. 86:	Massenspektrum von TBP (EI-Modus).	172
Abb. 87:	Massenspektrum von TCEP (EI-Modus).	172
Abb. 88:	Massenspektrum von TCPP (EI-Modus).	172
Abb. 89:	Massenspektrum von ISTD (EI-Modus).	172
Abb. 90:	Massenspektrum von TDCP (EI-Modus).	173
Abb. 91:	Massenspektrum von TEHP (EI-Modus).	173
Abb. 92:	Massenspektrum von TBEP (EI-Modus).	173
Abb. 93:	Massenspektrum von TPP (EI-Modus).	173
Abb. 94:	Massenspektrum von DPK (EI-Modus).	174
Abb. 95:	Massenspektrum von TMTP (EI-Modus).	174
Abb. 96:	Massenspektrum von TPTP (EI-Modus).	174
Abb. 97:	Massenspektrum von RDP (EI-Modus).	174
Abb. 98:	Massenspektrum von DOPO (EI-Modus).	175

Abkürzungen

1-K-PU	Ein Komponenten Polyurethan
a	Raumbeladung
A	Fläche
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren
A _{Em}	Emissionsfläche des Probekörpers
A _g	Dämmfläche im Modell
A _{IS}	Peakfläche des internen Standards
Al(OH) ₃	Aluminiumhydroxid
AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere
AU, a.U.	Response
BB101	2,2',4,5,5'-Pentabrombiphenyl
BB153	2,2',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl
BB209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabrombiphenyl
BB31	2,4',5-Tribrombiphenyl
BB4	2,2'-Dibrombiphenyl
BB52	2,2',5,5'-Tetrabrombiphenyl
BDE100	2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether
BDE138	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
BDE190	2,3,3',4,4',5,6-Heptabromdiphenylether
BDE209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromdiphenylether
BDE3	4-Monobromdiphenylether
BDE32	2,4,6-Tribromdiphenylether
BDE47	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE66	2,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE8	2,4'-Dibromdiphenylether
BDE85	2,2',3,4,4'-Pentabromdiphenylether
BDE99	2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether
BDP	Bisphenol-A-bis(diphenyl-)phosphat
BG	Bestimmungsgrenze
BRITE-EURAM III	Specific research and technological development programme in the field of industrial and materials technologies
BROC	Biological reference materials for organic contaminants
BSEF	Bromine Science and Environmental Forum
BW	Blindwert
c	Konzentration
CEM	Composite Epoxy Material

A2

CEN TC	European Committee for Standardization Technical Committee
C_{eq}	Gleichgewichtskonzentration
CMHR	Combustion modified High-Resilience
COMPREHEND	Community Programme of Research on Environmental Hormones and Endocrines Disrupters
DEEP	Diethylethanphosphonat
DeBB	Decabrombiphenyl
DecaBDE	Decabromdiphenylether
d_F	Filmdicke der Wirkphase
DMMP	Dimethylmethylphosphonat
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
DPK	Diphenylkresylphosphat
DS2	Differenz der Varianzen
EFRA	European Flame Retardants Association
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Elektronenstoßionisation
EPS	Expandiertes Polystyrol
ER	Emissionsrate
f	Freiheitsgrad
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell
FSM	Flammschutzmittel
GC	Gaschromatographie
GLOBAL-SOC	Global mass balance of persistent semi volatile organic compounds: an approach with PCB as an indicator
H_3PO_4	Phosphorsäure
HARP-HAZ	Harmonized Quantification and Reporting Procedures for Hazardous Substances
HB	Hexabrombenzol
HBCD	Hexabromcyclododecan
HELCOM	Helsinki Commission
HeptaBDE	Heptabromdiphenylether
HexaBDE	Hexabromdiphenylether
HIPS	High Impact Polystyrol
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HR	High-Resilience
ICES	International Council for the Exploration of the Sea
ID	Innendurchmesser

IM1, IM2	Ionenmasse zur besseren Absicherung der Peakzuordnung
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IS	Interner Standard
IT	Informationstechnologie
IVPU	Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V.
L	Länge
Lf. Nr.	Laufende Nummer
m_{ges}	Gesamtmasse der emittierten phosphororganischen Verbindungen
m_{PU}	Emittierte Masse aus dem Dämmschaum
MS	Massenspektrometrie
MSD	Mass selective detector
m_{Uhrglas}	Emittierte Masse auf der Oberfläche des Uhrglases
n	Luftaustauschrate
NCI	Negative Chemical Ionisation
NG	Nachweisgrenze
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
NonaBDE	Nonabromdiphenylether
OctaBDE	Octabromdiphenylether
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OSPAR DIFFCHEM	Oslo and Paris Working group on diffuse sources
OSPARCOM	Oslo and Paris Commission
PA	Polyamid
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBFSM	Polybromierte Flammschutzmittel
PBT	Poly-butylenglykol-terephthalat
PC	Personal Computer
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
PIR	Polyisocyanurat
POM	Particular organic matter
POP	Persistent organic pollutants
POV	Phosphororganische Verbindungen
PP	Polypropylen
PPE	Polyphenylenether
PPO	Polyphenylenoxid

PS	Polystyren, Polystyrol
PSE	Phosphorsäureester
PU	Polyurethan
PUR	Polyurethan
PW	Prüfwert
q	Flächenspezifische Luftdurchflussrate
QM	Ionenmasse zur Quantifizierung
r.F.	Relative Luftfeuchtigkeit
RDP	Recorcinol-bis-(diphenyl-)phosphat
RDS	Relative Standardabweichung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
s_1^2	Reststandardabweichung der Funktion 1. Grades
s_2^2	Reststandardabweichung der Funktion 2. Grades
SCOW	Supercritical fluids to extract and/ or degrade organic waste
SER _a	Flächenspezifische Emissionsrate
SER _u	Stückspezifische Emissionsrate
SIM	Single Ion Monitoring
SRV	Signal-Rausch-Verhältnis
SVOC	Semi Volatile Organic Compounds
T	Temperatur
TBBPA	Tetrabromphenol A
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)phosphat
TBP	Tributylphosphat
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCO	Tjänstemännens Centralorganisation
TCP	Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat
TDCP	Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat
TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
TEP	Triethylphosphat
TetraBDE	Tetrabromdiphenylether
t _{ges}	Gesamtversuchsdauer
TMT	Tris(meta-tolyl)phosphat
TOT	Tris(ortho-tolyl)phosphat
TPT	Tris(para-tolyl)phosphat
TPP	Triphenylphosphat
Trevira CS	permanent flammgehemmtes Gewebe

TRGS	Technische Regeln zur Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe
TriBDE	Tribromdiphenylether
UFOPLAN	Umweltforschungsplan
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
UNEP	United Nations Environment Programme
UV	Ultraviolett
V	Volumen
V°	Luftvolumenstrom
VCI	Verband der chemischen Industrie
VE	Vollentsalzung
V _g	Gesamtvolumen des Modellraumes
VKE	Verband der kunststofferzeugenden Industrie
VOC	Volatile Organic Compounds
V _{xo}	Relative Verfahrensstandardabweichung
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
WF	Wiederfindung
WG	Working Group
WHO	World Health Organisation
$\bar{x}$	Mittelwert
XPS	Extrudiertes Polystyrol
ρ	Dichte

Kurzfassung

Einleitung

Der Innenraum stellt einen wesentlichen Teil der Umwelt des Menschen dar, daher ist die Ermittlung von Emissionen und deren Quellen, die Einfluss auf die Qualität der Raumluft haben, von großer Bedeutung. In den Mittelpunkt des Interesses ist hierbei in jüngster Zeit die Gruppe der Flammenschutzmittel (FSM) gerückt, deren Verwendung in Konsum- und Bauprodukten mit dem zunehmenden Einsatz von Kunststoffen ein bedeutsames Wachstum gezeigt hat. Ziel des vom Umweltbundesamt veranlassten Forschungsvorhabens ist die Untersuchung des Emissionsverhaltens ausgewählter FSM aus innenraumrelevanten Produkten.

An verschiedenen Erzeugnissen aus dem Konsumgüter- und Bauproduktenbereich werden Untersuchungen zur Emission von Flammenschutzmitteln durchgeführt. Die Auswahl der untersuchten Produkte (Dämm- und Montageschäume, IT-Geräte, Polstermöbel, -schäume und Matratzen, Leiterplatten) stellt einen repräsentativen Querschnitt innenraumrelevanter Produkte dar.

Analytische Methoden und Materialien

Die Untersuchungen erfolgen mit unterschiedlichen Emissionsmesskammern und -zellen in Kombination mit geeigneten Probenahme- und Analyseverfahren. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens werden Emissionsprüfkammern mit Volumina von 0,02 m³ (in Anlehnung an DIN 55666) und 1 m³ eingesetzt, sowie BAM-Emissionsprüfzellen mit einem Volumen von 0,001 m³, die alle unter den gleichen Standard-Klimabedingungen von T = 23 °C und r.F. = 50 % betrieben werden. Für alle Emissionsprüfkammern und -zellen wird das Prinzip der Manteltemperierung eingesetzt. Als maßgebliche technische Grundlagen für die Durchführung von Emissionsmessungen und die Ausgestaltung von Emissionsprüfkammern sind die Dokumente aus dem CEN TC 264, WG 7 (Luftbeschaffenheit, Emissionen aus Baumaterialien) und dem CEN TC 112, WG 5 (Holzwerkstoffe, Formaldehyd) zu nennen. Die bei CEN TC 264, WG 7 erarbeitete Norm DIN V ENV 13419, Teil 1 – 3 beinhaltet die Bestimmung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC – Volatile Organic Compounds) mittels Emissionsprüfkammern bzw. Emissionsmesszellen und die Gewinnung, Behandlung und Vorbereitung der Emissionsproben.

Die Raumbeladung erfolgt in Abhängigkeit vom Produkttyp und orientiert sich dabei an einem Modellraum mit einem Volumen von 17,4 m³ und einer Bodenfläche von 7 m² (in Anlehnung an DIN V ENV 13419-1). Bei Produkten mit unspezifischer Oberfläche (z.B. PC-System), wird anstelle einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate von einer stückspezifischen Luftdurchflussrate ausgegangen. Die Versuchsparameter (Luftvolumenstrom, Luftdurchflussrate, Probenahmenvolumen etc.) sind den Produkteigenheiten entsprechend angepasst.

Bei den analysierten Flammenschutzmitteln handelt es sich um polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), Hexabromcyclododecan (HBCD), Tetrabrombisphenol A (TBBPA), chlorierte Paraffine, sowie halogenierte und nicht halogenierte phosphororganische Verbindungen (POV). Die physikochemischen Eigenschaften der zu analysierenden Emittenten, die mehrheitlich zu den schwerflüchtigen organischen Verbindungen (SVOC, Semi Volatile Organic Compounds) zählen, erfordern eine Luftprobenahme durch Adsorption an Polyurethanschaum (PUR-Schaum). Die Experimente werden mit einer Versuchsdauer von mindestens 100 Tagen, in einigen Fällen von 200 Tagen durchgeführt, um einen für die Messung erforderlichen stationären Zustand zu gewährleisten. Die Probenaufbereitung der PUR-Schäume erfolgt mittels Soxhlet- oder Ultraschallbadextraktion unter Verwendung geeigneter organischer Lösungsmittel. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung wird mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) bzw. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und anschließender UV-Detektion durchgeführt.

Ergebnisse

Die in den verschiedenen Emissionskammern und –zellen durchgeführten Experimente spiegeln eine wesentliche Problematik der SVOC-Emissionsanalytik wieder. Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften der untersuchten phosphororganischen bzw. bromhaltigen Verbindungen ist eine starke Beeinflussung der Analysenergebnisse durch Senkeneffekte zu erwarten. Die experimentellen Befunde, dass zwischen 25 % und 100 % des emittierten Flammenschutzmittels an den Kammerwänden absorbiert werden, bestätigen diese Erwartung. Zur Vorbereitung und Überprüfung der Emissionsmessungen werden qualitative Untersuchungen zum Flammenschutzmittel mittels Direktextraktion und anschließender GC/MS Analyse sowie mit Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt.

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse werden anhand der einzelnen Produktgruppen zusammengefasst.

Dämmschäume

Chlorierte Organophosphate werden in erheblichem Umfang in Bauprodukten eingesetzt. Eine wesentliche Bedeutung kommt hierbei bislang TCPP zu, das, wie diese Studie zeigt, insbesondere in Dämmschäumen, aber auch Montage- und Polsterschäumen Verwendung findet.

Bei den im Rahmen dieser Studie untersuchten Dämmschäumen handelt es sich zum Einen um Polyisocyanuratschäume (PIR), die direkt vom Hersteller aus einer laufenden Produktion bezogen wurden. Für die Messungen wurden zwei verschiedene PIR-Schäume verwendet, die sich in der Dichte und dementsprechend im Flammschutzmittelgehalt unterscheiden. Weiterhin wurden diese Schäume in unterschiedlichen Emissionskammern, bzw. -zellen ($0,02 \text{ m}^3$ / $0,001 \text{ m}^3$) untersucht, um den Einfluss unterschiedlicher Prüfkammergrößen und die daraus resultierenden Senkeneffekte nachzuweisen. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen bzw. der im Versuchszeitraum emittierten Gesamtmasse lassen sich flächenspezifische Emissionsraten abschätzen, die im Bereich von $0,3$ bis $0,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ liegen. Der Vergleich beider Prüfkammersysteme zeigt, dass ein günstigeres Quellen zu Senkenverhältnis, wie es bei der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionzelle eher gegeben ist, zu leicht erhöhten Messwerten führt.

HBCD wird fast ausschließlich zur flammhemmenden Ausrüstung von Polystyrol eingesetzt. Zur Bestimmung der Emission von HBCD wurde EPS (Expandiertes Polystyrol) verwendet, das extra für die Messungen hergestellt wurde. Der Gehalt an HBCD lag laut Herstellerangaben zwischen 1-2 %. Auch hier erfolgten Vergleichsmessungen in unterschiedlichen Prüfkammern. Für EPS konnte unter den entsprechenden Versuchsbedingungen nach einer Versuchsdauer von 105 Tagen in beiden Prüfkammern bis auf Spuren keine Emission unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze des Verfahrens von $0,33 \text{ ng m}^{-3}$ nachgewiesen werden. Das Spülen der Kammer- bzw. Zellwände mit organischen Lösungsmitteln ergab einen Wert zwischen $1\text{-}3 \mu\text{g m}^{-2}$ HBCD an den Kammerwänden. Vergleichbare Emissionsmessungen von HBCD wurden an XPS (Extrudiertes Polystyrol) durchgeführt. Der HBCD-Gehalt lag laut Herstellangaben unter 1 %. Unter den entsprechenden Versuchsbedingungen konnte für XPS in der $0,02 \text{ m}^3$ – Emissionsprüfkammer keine Emission nachgewiesen werden. Dagegen wurden mit der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle ab einer Versuchsdauer von 105 Tagen Spurenkonzentrationen bis maximal $1,79 \text{ ng m}^{-3}$ analysiert. Nach einer Versuchsdauer von 150 Tagen fielen die Werte jedoch wieder unter die Nachweisgrenze und im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte HBCD nicht mehr nachgewiesen werden. Auch hier wurden

nach Abbruch der Versuche die Kammer- und Zellwände mit organischen Lösungsmitteln gespült. Aus den an den Wandflächen ermittelten HBCD-Gehalten wurden flächenspezifische Emissionsraten von 1 - 4 ng m⁻² h⁻¹ für EPS und 0,1 - 29 ng m⁻² h⁻¹ für XPS berechnet. Aufgrund möglicher Zersetzung und mangelnder Löslichkeit von HBCD ist nicht auszuschließen, dass die ermittelten Messwerte zu gering sind.

Die Bestimmung der Emission von DecaBDE aus synthetischem, vulkanisiertem Kautschuk erfolgte in einer 0,02 m³-Emissionsprüfkammer bis zu einer Versuchsdauer von 277 Tagen. Weder mittels Luftprobenahme noch durch Spülen der Kammerwände konnte unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von 6 ng m⁻³ eine Emission von DecaBDE nachgewiesen werden. Auch hier ist nicht auszuschließen, dass aufgrund mangelnder Löslichkeit, möglicher Zersetzung und starker Adsorption an den Kammerwänden die Verbindung analytisch nicht erfasst wird. Eine im Anschluss durchgeführte Materialanalyse ergab keinen Hinweis auf das Vorhandensein von weiteren PBDEs im Material. Neben bromierten Flammschutzmitteln enthält der synthetische Kautschuk auch phosphororganische Verbindungen. Es handelt sich hierbei um ein technisches Gemisch aus DPK, das etwa 20 % TPP enthält. Aus den Konzentrationsprofilen, die nach etwa 100 Tagen den stationären Zustand des Systems widerspiegeln, wurden Emissionsraten von etwa 85 ng m⁻² h⁻¹ für DPK und etwa 50 ng m⁻² h⁻¹ für TPP aus den Gleichgewichtskonzentrationen berechnet.

Die Bestimmung der Emission von chlorierten Paraffinen (laut Herstellerangaben: 70 % Chlorgehalt, Kettenlänge C₁₆₋₂₀) aus geschlossenzelligen Polyethylendämmschaum erfolgte in einer 0,02 m³-Emissionsprüfkammer unter entsprechenden Bedingungen. Bis zu einer Versuchsdauer von 203 Tagen konnte keine Emission nachgewiesen werden.

Montageschäume

Bei den für diese Studie verwendeten Montageschäumen handelt es sich um geschlossenzellige Polyurethanschäume (PUR), die aus Druckbehältern vor Ort ausgetragen wird. Die für die Messungen hergestellten B2-Montageschäume enthalten entweder Zubereitungen mit einem Flammschutzmittelgehalt von 14 bis 18 % TCPP oder einer Zubereitung ohne additive halogenierte Flammschutzmittel, bei der auf ein Gemisch aus technischem DPK und TEP zurückgegriffen wird. In keinem der untersuchten Dämm- und Montageschäume konnte unter Berücksichtigung der Nachweisgrenzen TCEP nachgewiesen werden. Aufgrund des stark erhöhten Flammschutzmittelanteils in den Montageschäumen (im Vergleich zu den Dämmstoffen) sind um ein Vielfaches höhere

Emissionsraten zu erwarten. Die experimentellen Befunde lieferten Emissionsraten für TCPD zwischen 40 und 70 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Für halogenfreie POV aus einem Montageschaum ergaben sich Emissionsraten für DPK von 125 $\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$ bzw. 130 $\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$ für TPP, die aus den Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt wurden. Da es sich bei der DPK-Zubereitung um ein technisches Gemisch handelt, das bis zu 20 % TPP enthält, sind die in etwa gleichen Emissionsraten durch vergleichbare physikochemische Daten zu erklären.

IT-Geräte

Zur Untersuchung der Emissionsverhaltens polybromierter und phosphororganischer Flammenschutzmittel aus Systemeinheiten des Bereichs Informationstechnologie wurden zwei komplett ausgerüstete PC-Arbeitsplätze unter Betriebsbedingungen in 1 m^3 Emissionsprüfkammern überprüft. Potentielle Quellen für Flammenschutzmittelemissionen sind die verwendeten Gehäusekunststoffe. Welches FSM Anwendung findet, ist abhängig von dem jeweiligen Polymertyp. Eine weitere Emissionsquelle können die verwendeten Leiterplatten darstellen. Hier ist das Basismaterial, die Bestückung und der Lötstopplack unter Umständen mit unterschiedlicher, flammhemmender Ausrüstung versehen. Hinzu kommen flammgeschützte Kabel und Kleinteile. Deshalb wurden die Emissionsproben auf sämtliche Leitsubstanzen der PBDE, PBB, und der POV sowie auf TBBPA und HB überprüft.

Der Arbeitsplatz A bestand aus einem Monitor, Rechner, Tastatur, Maus und Drucker von verschiedenen Herstellern. Bei dem Gehäusekunststoff des Monitors handelt es sich nach Herstellerangaben um PC/ABS, welcher mit einem TCO99 konformen FSM auf Phosphorbasis ausgerüstet ist. Als Gehäusekunststoffe des Drucker wurden ABS, PC-PS FR 40, HIPS und PC ermittelt. Beim Rechner inklusive Maus und Tastatur handelt es sich um eine Systemeinheit mit ABS als Gehäusekunststoff. Da das Modell ein TCO Label trägt und für ABS aufgrund der Materialeigenschaften kein halogenfreier Flammenschutz verfügbar ist, ist davon auszugehen, dass dieser Kunststoff nicht flammhemmend ausgerüstet ist.

Der Arbeitsplatz A wurde insgesamt 93 Tage zur Bestimmung der Emission polybromierter und phosphororganischer FSM vermessen. An polybromierten FSM konnten in Spuren ein Tetrabromdiphenylether (BDE47) und drei Pentabromdiphenylether (BDE100, BDE99, BDE85) nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen unter

0,27 ng m⁻³ lagen. Zum Ende der Versuchsdauer lagen diese Werte unterhalb der Nachweisgrenze. Hexabrombenzol (HB) wurde in Konzentrationen um 1 ng m⁻³ nachgewiesen. Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften dieser Substanzen ist davon auszugehen, dass ein großer Teil der emittierten Komponenten an den Kammerwänden der 1m³-Emissionsprüfkammer adsorbieren. Hinzu kommen die untersuchten Produkt-oberflächen selbst, die einen Senkeneffekt auf die emittierten Komponenten ausüben können. Da polybromierte Flammenschutzmittel nicht in den Gehäusekunststoffen enthalten sind, sind die nachgewiesenen Spurenkonzentrationen an PBDEs sehr wahrscheinlich auf Kleinteile und Flachbaugruppen zurückzuführen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse stützt diese Vermutung. Die Ursache für das Auftreten von Hexabrombenzol ist nach bisheriger Datenlage schwierig zuzuordnen.

Der Arbeitsplatz B setzte sich aus Monitor, Rechner, Tastatur und Maus eines Herstellers zusammen. Das Kunststoffgehäuse des Monitors ist mit dem TCO99-Label bzw. mit dem deutschen Umweltzeichen "Blauer Engel" versehen und mit halogenfreiem phosphorbasierendem FSM ausgerüstet. Das Rechnerfrontgehäuse und die Tastatur enthalten nach Herstellerangaben keine FSM.

Zur Bestimmung der Emission von polybromierten und phosphororganischen Flamm-schutzmitteln wurde der Versuch über eine Dauer von 152 Tage durchgeführt. Für den untersuchten Arbeitsplatz konnte keine Emission an polybromierten Flammenschutzmitteln nachgewiesen werden. Die einzige Ausnahme bildet Hexabrombenzol; auch hier wurden wieder Spurenkonzentrationen um 1 ng m⁻³ gefunden. Im weiteren Versuchsverlauf fielen die Werte unter die Nachweisgrenze ab. Um an den Kammerwänden adsorbierte Komponenten zu bestimmen, wurde die leere 1 m³-Emissionsprüfkammer nach Beendigung des Versuchs bei 80 °C für 6 h ausgeheizt und mit einem Gesamtprobenahmevolumen von 0,54 m³ beprobt. Es konnten ein TetraBDE (BDE47) mit 150 ng m⁻³ und zwei PentaBDE (BDE100, BDE99) mit 28 bzw. 61 ng m⁻³ analysiert werden. In Spuren wurden zusätzlich ein unbekanntes HeptaBDE-Isomer und das HexaBDE BDE153 nachgewiesen. Möglicherweise bilden auch bei diesen Geräten verschiedene Bauelemente der Leiterplatten und des Mainboards sowie diverse Kleinteilkomponenten eine Quelle für die nachgewiesenen PBDEs. Die Resultate, die mit der Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten wurden, bestätigen diese These. Basierend auf den Ergebnissen der untersuchten PC-Arbeitsplätze ist insbesondere für polybromierte Flammenschutzmittel von einer sehr geringen Emission auszugehen.

In beiden untersuchten PC-Arbeitsplätzen wurden Emissionen von TPP, RDP und BDP nachgewiesen. Das zusätzlich untersuchte Druckergehäuse zeigte den qualitativ glei-

chen Befund. Die Ergebnisse bestätigen daher den Trend, besonders nur Triaryl- und Bisphosphate als Flammschutzmittel einzusetzen. Allen drei untersuchten Produktgruppen gemeinsam ist die stückspezifische Emissionsrate von TPP, die etwa zwischen 30 und 50 ng Stück⁻¹ h⁻¹ liegt. Diesen Berechnungen liegen Raumlufkonzentrationen im Gleichgewichtszustand von $c_{eq} = 85 \text{ ng m}^{-3}$ (PC-Arbeitsplatz A) bzw. von $c_{eq} < 50 \text{ ng m}^{-3}$ zugrunde. Bei genauer Betrachtung der Emissionskonzentrationen im stationären Zustand und dem Vergleich der stückspezifischen Emissionsraten im Falle der beiden anderen Organophosphate ergeben sich signifikante Unterschiede. Im Falle des PC-Arbeitsplatzes A überwiegt RDP die Emission ($SER_{RDP} \sim 13 - 49 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$), während beim PC-Arbeitsplatz B und bei dem zusätzlich untersuchten Druckergehäuse BDP mit Emissionsraten von $SER_{BDP} = 40-50 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bzw. $12 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ die Messungen dominiert. Bislang fehlen weitere Daten, um die Messungen zu interpretieren. Der eindeutig positive Befund eines halogenierten Phosphorsäureesters (TCPP), der zunächst im Widerspruch zu Herstellerangaben steht, ist möglicherweise auf eine nicht mehr lokalisierbare Kontamination zurückzuführen.

Zum Vergleich wurden zusätzlich zwei Altgehäuse auf Emissionen polybromierter Flammschutzmittel untersucht. Ein Gehäuse (Herstellung 1995) ist mit TBBPA flammhemmend ausgerüstet. Über den Versuchszeitraum von 153 Tagen konnte keine Emission von TBBPA unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze für Diacetyl-TBBPA von $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ nachgewiesen werden. Nach Beendigung des Versuchs konnte an den Kammerwänden ein TBBPA-Gehalt von 356 ng m^{-2} ermittelt werden, aus dem sich eine flächenspezifische Emissionsrate von $369 \text{ pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ergibt.

Bei dem zweiten Altgehäuse (Herstellung 1979 oder früher) handelt es sich um ein Teilstück einer Fernsehrückwand, die nach Angaben der Universität Erlangen-Nürnberg als Flammschutzmittel OctaBDE enthält. In den Emissionsproben konnten ein TriBDE- (BDE28: max. $0,5 \text{ ng m}^{-3}$), zwei TetraBDE- (BDE47: max. 8 ng m^{-3} ; BDE66: max. $0,24 \text{ ng m}^{-3}$) und zwei PentaBDE-Isomere (BDE100: max. $0,27 \text{ ng m}^{-3}$, BDE99: max. $0,84 \text{ ng m}^{-3}$) in messbaren Konzentrationen bestimmt werden. Nach Beendigung des Versuchs wurden aus den Spülfraktionen Flammschutzmittelgehalte von 568 ng m^{-2} für TetraBDE (BDE47) und 514 ng m^{-2} für PentaBDE (BDE99) nachgewiesen. Zusätzlich wurden zwei HexaBDE-Isomere (BDE154: 95 ng m^{-2} und BDE153: 460 ng m^{-2}) analysiert, die in den Emissionsproben nur in Spuren vorlagen. Weiterhin konnte das vollständige OctaBDE-Produkt auf den Kammerwänden nachgewiesen werden. Da die untersuchte Probe inzwischen über 20 Jahre alt ist, lässt sich nicht mehr nachprüfen, ob die nachgewiesenen PBDEs mit geringerem Bromierungsgrad aufgrund der langen Lagerzeit durch Zersetzung entstanden sind, oder ob sie im Produkt in Form von Verunreinigungen bereits

vorhanden waren. Aus den an den Kammerwänden ermittelten PBDE Gehalten ergeben sich flächenspezifische Emissionsraten (in $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$) von 4,5 (HeptaBDE); 1,5 (OctaBDE); 0,83 (NonaBDE) und 0,28 (DecaBDE).

Leiterplatte

Die Emission von Additiven aus Materialien wird maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst. Zur Überprüfung des Temperatureinflusses auf mögliche Emissionen wurde eine flammhemmend ausgerüstete Leiterplatte in zwei Testperioden einmal bei 23 °C und anschließend bei 60 °C untersucht. Bei der Leiterplatte handelt es sich um einen CEM3 Typ, dessen Basismaterial mit einer reaktiven phosphororganischen Komponente flammgeschützt ist. Die Leiterplatte selbst ist zusätzlich von einem Kunststoffgehäuse umgeben. Laut Herstellerangaben wird in diesem Gehäuse TPP mit < 12 % angewendet.

Die Untersuchungen bei 23 °C lieferten Werte für ein TriBDE (BDE28) und ein TetraBDE (BDE47) zwischen $1\text{--}3 \text{ ng m}^{-3}$. Der Emissionsprüfkammerversuch bei 60 °C zeigte einen deutlichen Konzentrationsanstieg der nachgewiesenen PBDE und es konnten weitere PBDE identifiziert werden. So wurde BDE47 mit einem Anstieg auf bis zu 500 ng m^{-3} gefunden. Des weiteren konnten drei PentaBDE (BDE85, BDE99, BDE100), ein weiteres TriBDE (BDE17) und ein HexaBDE (BDE154) nachgewiesen werden. Aus den nach Analyse der Spülfraktion erhaltenen Daten und der Gesamtemission der einzelnen PBDE wurden stückspezifische Emissionsraten berechnet. Für die beiden Tribromdiphenylether ergaben sich Werte (in $\text{ng Stück}^{-1} \text{h}^{-1}$) von 0,6 (BDE17) und 1,9 (BDE28). Der Tetrabromdiphenylether (BDE47) lieferte den höchsten Wert mit $14,2 \text{ ng Stück}^{-1} \text{h}^{-1}$. Für weitere Emissionsraten ergeben sich Werte (in $\text{ng Stück}^{-1} \text{h}^{-1}$) von 0,4 (TetraBDE 66); 1,3 (BDE100); 2,6 (BDE99); 0,1 (BDE 85); 0,1 (BDE154) und 0,04 (BDE153). Qualitative Analysen an den Materialien, die mittels Direktextraktion und anschließender GC/MS Analyse sowie mit der Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt wurden, bestätigten die Emissionsmessungen und ergaben Hinweise auf die Emissionsquellen für die polybromierten Komponenten.

Bei den phosphororganischen Verbindungen ist der Temperatureinfluss ebenso deutlich. Unter Normalbedingungen lässt sich mittels Luftprobenahme keine Emission von RDP und BDP nachweisen. Die Konzentration von TPP stellt sich auf einen Gleichgewichtswert von ca. 40 ng m^{-3} ein, dies entspricht einer Emissionsrate von $5 \text{ ng Stück}^{-1} \text{h}^{-1}$. Bei Thermostatisierung des Versuchsaufbaus auf 60 °C zeigt sich eine deutliche Ver-

änderung der Konzentrationsprofile. Die mittels Luftprobenahme bestimmte Konzentration für TPP steigt auf einen Maximalwert; die aus dem Experiment ermittelte Gleichgewichtskonzentration von $2 \mu\text{g m}^{-3}$ führt zu einer Emissionsrate von $250 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Auch die beiden anderen POV zeigen bei der Temperatur von 60°C charakteristische Konzentrationsverläufe, die mittels Luftprobenahme ermittelt werden können. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen im stationären Verhältnis lassen sich stückspezifische Emissionsraten von $25 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ für RDP ($c_{\text{eq}} = 200 \text{ ng m}^{-3}$) und $250 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$, für BDP ($c_{\text{eq}} = 2 \mu\text{g m}^{-3}$) berechnen.

Polstermöbel und Matratzen

Bei den untersuchten Proben aus der Produktgruppe Polstermöbel und Matratzen handelt es sich um eine Matratze (Objektbereich Deutschland), einen Polsterschaum (Europäischer Markt, England) und einen Polstersessel (Englischer Markt). Bei allen Produkten wurde als Polymermatrix PUR-Weichschaum verwendet, der mit TCPF als Flammenschutzmittel (3-7 % Matratze; 5-10 % Polsterschaum) ausgerüstet ist. Für die verschiedenen Produkte ergeben sich flächenspezifische Emissionsraten von $75 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Polsterschaum), $36 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Polsterhocker, mit Polyesterstoff überzogen) und $12 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Matratze). Die um den Faktor 2 verminderte Emissionsrate von TCPF aus dem Polstersessel gegenüber dem Schaum kann damit erklärt werden, dass ein Polyesterstoff (siehe dazu PBFSM) den Schaum umhüllt. Die ermittelten Raumluftkonzentrationen bzw. Emissionsraten von TCPF gehören zu den höchsten ermittelten Werten in dieser Studie. Die verminderte Emission aus der Matratze ist aufgrund der bisherigen Messergebnisse nicht zu erklären.

Da laut Herstellerangaben der Polyesterstoff im Gegensatz zum Weichschaum mit polybromierten Flammenschutzmitteln ausgerüstet ist, wurde der Polstersessel auch auf mögliche PBFSM-Emissionen untersucht. Bis zu einer Versuchsdauer von 168 Tagen konnte jedoch keine Emission bromierter organischer Verbindungen nachgewiesen werden. Anschließend wurde das Material durch Direktextraktion qualitativ untersucht. Hierbei konnte als Flammenschutzmittel Decabromdiphenylether, verschiedene Nonabromdiphenylether-Isomere, Hexabromcyclododecan sowie weitere niedriger bromierte Cyclododecane und eine Reihe nicht zu identifizierender bromierter Verbindungen nachgewiesen werden. HBCD sowie auch DecaBDE werden als Standard-Compound für Rückenappreturen von Polyesterstoffen eingesetzt. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen bestätigen die Resultate der für die Dämmstoffmaterialien beschriebenen Unter-

suchungen zu HBCD und DecaBDE. Auch dort konnte keine Emission für DecaBDE und nur eine geringe Emission für HBCD nachgewiesen werden.

Diskussion

Mit den eingesetzten Verfahren lässt sich die Emission von phosphororganischen Verbindungen qualitativ und quantitativ gut nachweisen, hierzu gehören insbesondere Emissionen von Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP), Triphenylphosphat (TPP) und Diphenylkresylphosphat (DPK). Ausnahmen bilden Recorcinol-bis-(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol-A-bis-(diphenylphosphat) (BDP), bei denen die Emissionsmessungen mittels Luftprobenahme durch Senkeneffekte dominiert werden. Für die bromierten Flammschutzmittel ist nach den bisherigen Ergebnissen eine gute Anwendbarkeit der Untersuchungsmethode für Verbindungen mit bis zu sechs Bromatomen gegeben. Mit zunehmender Schwerflüchtigkeit verstärkt sich auch hier der Einfluss von Senkeneffekten und erschwert die Bestimmung der Emission. So konnte Hexabromcyclododecan (HBCD) zwar auf den Wandflächen, jedoch abgesehen von Spuren, nicht in der Emissionsprüfkammerluft nachgewiesen werden. Die Ergebnisse reichen für eine umfassende Darstellung des Emissionsverhaltens der Flammschutzmittel und darauf aufbauender Expositionsbewertungen noch nicht aus. Es bestehen weiterhin Kenntnislücken, um die z.T. hohen Gehalte an Flammschutzmitteln in Hausstäuben erklären zu können, gleichwohl bildet die Studie eine wesentliche Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Eine Ausweitung z.B. auf Langzeitmessungen (Versuchsdauer > 1 Jahr), die Bestimmung des Einflusses der Materialalterung und weitergehend des Einflusses unterschiedlicher Flammschutzmittelgehalte auf die Emission wäre wünschenswert.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Nahezu alle in Innenräumen eingesetzten Materialien sind grundsätzlich befähigt, Emissionen unterschiedlicher Art in den Innenraum abzugeben. Da der Innenraum einen wesentlichen Teil der Umwelt des Menschen ausmacht, ist die Ermittlung von Emissionsquellen, die Einfluss auf die Qualität der Raumluft haben, von großer Bedeutung.

In den Mittelpunkt des Interesses ist hierbei in jüngster Zeit die Gruppe der Flamm-schutzmittel (FSM) gerückt, deren Einsatz in Konsum- und Bauprodukten mit dem rasch zunehmenden Einsatz von Kunststoffen ein bedeutsames Wachstum gezeigt hat.

FSM werden einer Vielzahl von Polymeren in Form von Additiven hinzugesetzt oder reaktiv in die Makromoleküle eingebunden, um deren Entflammbarkeit herabzusetzen. Der Verminderung des Brandrisikos steht dabei eine mögliche Gefährdung der Gesundheit des Menschen und der Umwelt gegenüber. In die Umwelt können FSM durch Emissionen bei der Herstellung und Verarbeitung, durch Ausgasen aus den Produkten (allgemeine Anwendung in den offenen Systemen) sowie durch industrielle Abwässer und durch den Eintrag bei der Abfallbeseitigung gelangen.

Wie analytische Studien zeigen, werden verschiedene FSM immer öfter in der Umwelt (z.B. in Sedimenten, Meeresorganismen etc.) und in der Wohnumwelt (z.B. Hausstaub) nachgewiesen /1, 2, 3, 4, 5, 6/. Bestimmte Verbindungen sind lipophil, bioakkumulativ und zeichnen sich durch eine hohe Persistenz aus.

Systematische Untersuchungen zu potentiellen Eintragspfaden, die zu dieser Belastung führen, fehlen bislang. Somit ist auch über das Emissionsverhalten von FSM wenig bekannt, dieses ist jedoch zur umfassenden Bewertung der Substanzklasse unerlässlich.

Um Aussagen über das Emissionsverhalten verschiedener FSM zu treffen, ist eine Prüfmethode notwendig, mit der das Ausmaß der Freisetzung von FSM aus den unterschiedlichen Materialien unter standardisierten Randbedingungen bestimmt werden kann. Die erhaltenen Emissionsdaten können für eine Expositionsabschätzung durch den Gebrauch flammgeschützter Produkte im Innenraum herangezogen werden.

Zu diesem Zweck wurde vom Umweltbundesamt ein Forschungsvorhaben in Auftrag gegeben, das die Untersuchung des Emissionsverhaltens ausgewählter FSM aus Produkten in den Innenraum zum Inhalt hat.

Vorrangig wurde hierbei die Gruppe der polybromierten Flamm-schutzmittel, der halogenierten und halogenfreien Phosphorsäureester und der Chlorparaffine betrachtet. Als Leitsubstanzen wurden einzelne Vertreter der polybromierten Diphenylether

(PBDE) und polybromierten Biphenyle (PBB), Hexabromocyclododecan (HBCD), Tetrabromobisphenol A (TBBPA), Hexabrombenzol (HB), Diphenylcresylphosphat (DPK), Tris(3-chloropropyl)-phosphat (TCPP), Triphenylphosphat (TPP) sowie weitere Aryl/Alkyl Phosphorsäureester ausgewählt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf folgenden Produktgruppen:

- Polstermöbel
- PU/PS-Dämmstoffe u. andere
- Computer
- Matratzen
- PU-Montageschaum

Im Rahmen der Aufgabenstellung sollte das zu entwickelnde Prüfverfahren auf der Bestimmung von Konzentrationen in der Luft unter Verwendung von verschiedenen Prüfkammern basieren.

Die Untersuchung der einzelnen Produkte auf mögliche FSM-Emissionen erfolgte unter Standardbedingungen bei einer Temperatur (T) von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) von 50 %. Ausgewählte Proben wurden zur Simulation von Betriebsbedingungen im Betriebszustand oder bei erhöhter Temperatur vermessen.

Als Luftaustauschrate im Modellraum wurde ein Sollwert von 0,5/h festgelegt. Die Raumbeladung erfolgte in Abhängigkeit vom Produkttyp (z.B. Dämmstoffplatten, Rohrdämmung etc.) und orientierte sich aufgrund fehlender Referenzdaten an der im Innenraum vorhandenen Fläche, die als solche geschätzt wurde. Als Basis für die anschließende Berechnung der Raumbeladung wurde auf einen Modellraum mit einem Volumen von 17,4 m³ und einer Bodenfläche von 7 m² zurückgegriffen /DIN V ENV 13419-1 /21/.

Die einzusetzenden Probenahme- und Analysenverfahren sollten nach Möglichkeit für eine breite Palette an unterschiedlichen FSM einsetzbar und ausreichend nachweisempfindlich sein. Zur Bestimmung der Emission wurden die Produkte in Abhängigkeit von der Größe in 0,001 m³, 0,02 m³ oder 1 m³-Emissionsprüfkammern vorgelegt. Die Messung erfolgte im konstanten Luftstrom bzw. bei konstanter Luftaustauschrate, die Emittenten wurden durch Adsorption an geeignete Materialien (hier: Polyurethanschaum (PUR-Schaum) bzw. Polyphenylenoxid (Tenax)) angereichert.

Die Probenahmedauer ist abhängig vom Emissionsverhalten des zu untersuchenden Flammenschutzmittels und beträgt mindestens 28 Tage. Bei Substanzen wie den hier ausgewählten FSM, die sich z.T. durch hohe Siede- bzw. Zersetzungspunkte (>300 °C) auszeichnen und dementsprechend niedrige Dampfdrücke aufweisen, musste mit einer deutlich längeren Probenahmedauer gearbeitet werden. Das Probenahmenvolumen richtete sich nach den Nachweisgrenzen des analytischen Verfah-

rens des zu untersuchenden FSM. Da auch hier keine Referenzdaten zu den zu erwartenden Konzentrationen zur Verfügung standen, wurde in Abhängigkeit vom Prüfkammervolumen mit möglichst großen Probenahmevolumina ($\sim 2 - 40 \text{ m}^3$) gearbeitet.

Die Proben wurden mittels Soxhlet- oder Ultraschallbadextraktion unter Verwendung geeigneter organischer Lösungsmittel aufgearbeitet. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) bzw. mit Hochdruckflüssigchromatographie mit UV-Detektor (HPLC-UV).

1.1 Produktrecherche, Produktauswahl, Sachstand beim Flammschutzmittel-einsatz

Als eine besondere Herausforderung der im Rahmen des Projektes durchzuführenden Vorarbeiten erwies sich die Zuordnung der jeweils in den Produkten angewandten FSM und die konkrete Auswahl der im Vorhaben zu untersuchenden Produkte.

Hierbei wurde im Vorfeld auf Informationen des seitens des Umweltbundesamtes durchgeführten Projektes „Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel“ zurückgegriffen /36,59,60/. Nachfolgend sind Auszüge aus dem Abschlussbericht entsprechend der auf Emission zu untersuchenden Produktgruppen zusammengefasst dargestellt.

Bezogen auf die polybromierten FSM wurden in Deutschland für das Jahr 1997 nach den dort enthaltenen Informationen PBDEs mit einer Gesamtverbrauchsmenge von 1.000-1.500, TBBPA mit 3.500-4.500 und HBCD mit 2.000-2.500 Tonnen eingesetzt. Die Gesamtverbrauchsmenge für chlorierte Verbindungen, unter ihnen die Chlorparaffine, liegt bei 4.000-5.000 Tonnen /36/. Die Gesamtverbrauchsmenge der phosphororganischen FSM ist für das Jahr 1997 mit 13.500-16.000 Tonnen angegeben, wovon die halogenhaltigen FSM einen Anteil von 5.500-7.000 Tonnen ausmachen. Der Schwerpunkt liegt dabei bei TCPP (z.T. als Gemisch eingesetzt) gefolgt von TCEP, wobei der Anteil an TCEP nach aktuellem Kenntnisstand insgesamt in der EU stark rückläufig ist. Der Anteil an halogenfreien phosphororganischen FSM liegt bei 8.000 - 9.000 Tonnen. Der Gesamtverbrauch bezieht sich bei den genannten Daten auf die in der Bundesrepublik eingesetzte bzw. verarbeitete Menge.

1.1.1 Dämmstoffe

Betrachtet man den Anteil der Dämmstofffläche im Baubereich so machen PUR-Dämmstoffe einen Anteil von 6 Prozent, mineralische Dämmstoffe, bei denen auf Flammschutz weitgehend verzichtet wird, ca. 50 Prozent und Polystyrol-Dämmstoffe einen Anteil von 40 Prozent aus. PUR-Dämm- und Montageschäume fallen generell als brennbare Baustoffe unter Baustoffklasse B. Bei hohem Anteil von Isocyanat-Strukturen im PUR-Schaum (PIR-Schaum) kann bei gleicher Brandschutzeinstufung auf einen Teil der halogenierten bzw. halogenfreien Flammschutzmittel verzichtet werden. Erfasst man eine Rahmenrezeptur so enthalten PUR-Schäume einen Anteil an Flammschutz von ca. 13 % (5 % additiv (TCPP); 8 % reaktiv (polybromiertes Polyol)) und PIR-Schäume von ca. 1,5-4 % (TCPP und/oder TEP u.w., i.d.R. ohne reaktive Komponente) in Abhängigkeit von der Brandklasse. PUR-Schaum B3 enthält z.B. 0-4 % FSM, PIR-Schaum B1 dagegen 8 %. Über 95 % der PUR-Dämmschäume gehören zur Baustoffklasse 2 (normalentflammbar).

Der Anteil von TCPP im PIR-Schaum kann in Kombination mit TEP auf unter 1% gesenkt werden. Als weiteres Flammenschutzmittel für den PUR-Bereich werden polybromierte (chlorierte) Polyole eingesetzt, die jedoch im Verhältnis zu den POVs kostenintensiver sind. Demgegenüber steht die Angebotspalette der FSM-Hersteller für PUR-Hartschaum. Hier werden außerdem PentaBDE, Tetrabromphthalat und Derivate und verschieden bromierte Neopentylglycole angeboten. Die Angebotsvielfalt der halogenierten POVs reicht von TDCP, oligomerem Chloralkyl Phosphat, chlorierten Phosphonat-Ester bis zu oligomeren Chloralkylphosphonaten.

Als halogenfreie POVs werden weiterhin DMMP, DPK, TPP, verschiedene Phosphonate, Phosphorpolyole und Phosphonatester angeboten. Zwar sollte man davon ausgehen, dass alle am Markt befindlichen Flammenschutzmittel für PUR-Hartschaum auch Verwendung finden oder fanden, die Auskünfte der Hersteller zeigen jedoch, dass nur vergleichsweise wenige Produkte mengenmäßig von Bedeutung sind. Von den additiven Flammenschutzmitteln entfallen heute bei deutschen Verarbeitern ca. 90 % auf TCPP.

Vergleicht man den Mengenaspekt so ergibt sich als wichtigster Einzelmarkt für PUR-Hartschaum zu Dämmzwecken der Bereich der Sandwich-Elemente (40 %) für den industriellen Hallen- und Gebäudebau. Den zweitwichtigsten Markt bildet mit einem Anteil von 28 % die Plattenware, wobei ca. 40 % PUR- und 60 % PIR-Qualität haben. Zum drittwichtigsten Markt zählen mit rd. 20 % die Montageschäume, generell mit B2-Einstufung. Beim Blockschaum (Marktanteil 7 %) ist der Anteil an PIR mit 80 % noch größer als beim Bandschaum.

Während Plattenware, Sandwichelemente sowie der kontinuierlich hergestellte Blockschaum kontrolliert industriell produziert werden, sind Ortschaum und Montageschaum Baustellenprodukte, die unter weniger gut kontrollierten Bedingungen ausgebracht werden.

Dämmstoffe auf Polystyrolbasis unterscheiden sich in Schaumpolystyrol (expandierbares Polystyrol EPS) und kompaktes Polystyrol (extrudierter Polystyrolhartschaum, XPS). Polystyrol muss in Form von Baustoffen der Brandklasse B2 genügen, diese Klassifizierung ist jedoch im wesentlichen auf den deutschsprachigen Raum beschränkt. Für bestimmte Anwendungen ist B1 vorgeschrieben, wobei flammgeschütztes Polystyrol B1 erreicht. 87 % des Polystyrol-Rohstoffes am deutschen Markt entfielen 1997 auf Dämmstoffe und 13 % auf Verpackungsmaterial (nicht flammhemmend ausgerüstet).

EPS (80 %: 0,7-1,2 % FSM; 20 %: 2-3 % FSM) und XPS (2-3 % FSM) wird mit HBCD flammhemmend ausgerüstet. 85 % der HBCD-Produktion gehen in den Bereich flammhemmende Ausrüstung von EPS- und XPS-Schaum, 5 % werden in High-Impact Polystyrol (HIPS) und ca. 10 % in Textilrückenbeschichtung verarbeitet. Bei der Herstellung des Polystyrols hydrolysiert ein Teil des Flammenschutzmittels (ca. 20 %).

1.1.2 Montageschaum

Unter dem traditionellen Begriff Montageschaum wird überwiegend geschlossenzelliger PUR-Schaum verstanden, der aus Druckbehältern vor Ort ausgetragen wird.

80% wird dabei für Fugenabdichtung, rd. 10 % für Türzargenbefestigung und etwa 10% für die Abdichtung von Rohrdurchführungen verwendet. 95 % der Dossenschäume sind aerosolgetriebene Schäume, wobei 80 % davon Einkomponentenschäume (1-K-Dossenschäume) sind und zweikomponentige (2-K)-Dossenschäume einen Anteil von 15 % ausmachen. Die restlichen 5 % sind die mit CO₂-getriebenen Kartuschenschäume. Die Rohdichte der Montageschäume liegt im Schnitt bei 27 kg m⁻³ (Pistolenschäume 15-20, Standard-Montageschaum 25-30, 2-K-Aerosolschaum 35-40, Kartuschenschaum ca. 50 kg m⁻³). Neben dem PUR-Montageschaum wird auf dem Markt auch PIR-Montageschaum insbesondere der Fa. Rathor und Henkel angeboten, der analog der PIR Dämmschäume mit vermindertem Flammenschutzmittelgehalt (ohne halogenierte Polyolkomponenten) formuliert wird. Die flammhemmende Ausrüstung der PUR-Montageschäume erfolgt in der Regel durch Zugabe von bromierten Polyolen in Verbindung mit additiven halogenierten POVs. So liegt der Flammenschutzmittelgehalt einer Standardformulierung für PUR-Montageschaum auf eine Rahmenrezeptur bezogen bei 20-25 % FSM (halogeniertes Polyol mit ca. 8 %; TCPF mit ca.14 %) und bei Neuentwicklungen ohne bromierte Polyole zwischen 8-11 % (DPK u. w.). Der durchschnittliche Flammenschutzgehalt von B2-Montageschaum liegt je nach Flammenschutzmitteleinsatz bei etwa 20 (ca. 4 % bromiertes Polyol, 16 % TCPF) bis 25 % (ohne bromierte Komponente). Bei B3-Schaum (Exportware) reicht die Hälfte an Flammenschutzmittelgehalt, wobei auf die teuren bromierten Polyole ganz verzichtet wird.

Früher im Montageschaum eingesetzte Flammenschutzmittel wie TCEP, TBBPA oder PentaBDE werden heute nach Auskunft großer Hersteller nicht mehr verwendet, wobei TCEP in ausländischen Produkten nicht auszuschließen ist. Bei den neuentwickelten Montageschäumen werden laut Umfrage weder bromierte Polyole noch halogenierte POVs eingesetzt. Als additive Flammenschutzmittel ohne Halogen werden bzw. wurden DPK (Handelsprodukt immer in Form von Gemischen eingesetzt), DEEP (Diethylethanphosphonat; inzwischen als umweltgefährlich und giftig für Wasserorganismen eingestuft und in Deutschland von IVPU-Mitgliedern nicht mehr verwendet), TEP (Einsatz in kleinem Maße in 1-K-Schäumen) oder TPP eingesetzt. Daneben finden auch reaktive Flammenschutzmittel Anwendung (Phosphorpolyole).

1.1.3 Polstermöbel/Matratten

Die in den Objektbereich gelieferten Polstermöbel und Matratzen müssen entgegen der allgemein vorherrschenden Meinung keineswegs grundsätzlich mit Flamm- schutzmitteln ausgerüstet sein. Für Mobiliar wie Polstermöbel oder Matratzen im Pri- vatbereich gibt es in der Bundesrepublik keine Brandschutzvorschriften. Dies wird faktisch in ganz Europa so gehandhabt mit Ausnahme Großbritanniens und Irlands, wo auch für den Privatbereich seit 1988 eine flammhemmende Ausrüstung vorge- schrieben ist. Es gibt jedoch auf europäischer Ebene immer wieder Diskussionen, den britischen Standard für Polstermöbel und Matratzen im Privatbereich durch eine Harmonisierung der Gesetzesgrundlagen europaweit zu verallgemeinern. Bei sonsti- gen Textilien (Gardinen, Vorhänge) stand dagegen immer nur der Objektbereich zur Diskussion.

Beim Polsterschaum dominiert PUR-Weichschaum. Der Anteil des Weichschaums an der gesamten PUR-Erzeugung liegt international bei 40 %. Hierbei wird fast aus- schließlich PUR-Schaum eingesetzt, der nach dem Blockschaumverfahren herge- stellt wird. Beim Polstermöbel kommen grundsätzlich drei PUR-Typen zum Einsatz (Stand 1999: 45 % Standardschaum ($25\text{-}30\text{ kg m}^{-3}$); 40 % HR (High-Resilience- Schaum ($32\text{-}35\text{ kg m}^{-3}$); 15% Combustion modified High-Resilience-Schaum (CMHR) mit gleicher Raumdichte wie HR-Schaum aber spezieller Flamm- schutzausrüstung). Nach Auskunft der Polstermöbelhersteller kommen in Deutschland flammgehemmte Polstermöbel in den Verkauf, bei denen meistens HR-Schaum (ohne FSM) mit Be- zugsmaterial in der Weise kombiniert wird, dass kein Flamm- schutzmittelzusatz zum Gewebe notwendig ist. Für den britischen Markt kommen CMHR-Schäume zur An- wendung (Zusatz >10 % bezogen auf das Schaumgewicht: z.B. Mischung aus Mel- amin, Blähgraphit und halogenierten POVs (TCPP/TDCP)).

Bei den Bezügen für Polstermöbel wird eine große Zahl unterschiedlicher Gewebe und Maschenwaren eingesetzt. Bei Matratzen ist die Gewebeauswahl nicht so groß. Allgemein orientiert sich die flammhemmende Ausrüstung an den jeweiligen Brand- eigenschaften des Materials und an der Einhaltung von Vorschriften und Normen. Es kommen additiv flammgeschützte Baumwollstoffe sowie Polyester/Viskose-, Polyes- ter/Polypropylen- oder Polypropylen/Viskose-Gewebe zur Anwendung. Mengenmä- ßig beherrscht jedoch Trevira CS als synthetisches, inhärent/permanent flammge- schütztes Gewebe diesen Bereich. Möbelbezugsstoffe können grundsätzlich nach zwei Verfahren mit Flamm- schutz versehen werden. Bei der Rückenbeschichtung (Rückenappretur) wird ein FSM-haltiger Compound aus Polymer oder Binder mit FSM-Zusatz aufgetragen. Bei der Vollbadausrüstung (Foulardieren) werden die Tex- tilien durch das Bad gezogen, so dass das FSM auf die Fasern aufzieht. Welches Verfahren zum Einsatz kommt, ist gewebe- und faserabhängig. Für den englischen Markt ist bei Mischgewebe die Rückenappretur mit Antimon-Halogen-Compounds

Stand der Technik. Ein Standard-Compound für Rückenappretur ist eine Kombination von Halogen- und Antimonverbindungen mit Polymerdispersionen (Hexabromcyclododecan als Halogen-Komponente, im Ausland auch PBDE (Deca)). Der FSM-Anteil an der Flüssigware liegt bei 20 %. Nach Abtrocknen am Produkt liegt er bei ca. 40%. Weitere FSM sind z.B: Ammoniumpolyphosphat. Beim Foulardverfahren wird für zellulosehaltige Gewebe (Baumwolle etc.) eine halogenfreie Phosphor-Stickstoffverbindung eingesetzt.

Matratzen bestehen in der Regel aus PUR-Schaum, Latex oder Federkern, der mit einer Kombination aus Drell (Baumwolle, Synthefasern) sowie Vlies und Vliesstoff (Wolle, Synthefasern) überzogen ist. Bei flammgeschützten Matratzen handelt es sich im allgemeinen um PUR-Vollschaummatratzen. 90 % der flammgeschützten Matratzen werden aus „Kaltschaum“ oder High-Resilience-Schaum mit höherem Raumgewicht hergestellt. Dieser Schaum benötigt in Abhängigkeit vom durchgeführten Brandtest (Zigarettentest, Streichholztest etc.) keinen Zusatz von Flammschutzmitteln. Die übrigen 10 % stellt Weichschaum mit geringerem Raumgewicht, bei dem FSM-Zusatz notwendig ist. Er wird auf Basis von Toluoldiisocyanat (Formulierung: 100 Teile Polyol, 40 Teile TDI) mit zwischen 3-7 Teilen flüssigem FSM (TCPP, TDCP, TCEP und DMMP) pro 100 Teile Polyol ausgerüstet. Beim Drell beträgt der Anteil an inhärent/permanent flammgeschützten Bezugstoffen 70 % und 30 %, meist Baumwollbezüge, die zusätzlich mit FSM (stickstoffhaltige Phosphorverbindungen) ausgerüstet sind.

Möbel und Matratzen stellen noch vor dem Bausektor und dem Automobilsektor den größten Einzelmarkt für PUR-Schaum in Deutschland. Aufgrund der britischen Sondervorschriften rangiert bei flammhemmend ausgerüsteten PUR-Schaum der Sektor Polstermöbel/Matratzen auf dem zweiten Platz nach den Dämmstoffen im Baubereich.

1.1.4 Leiterplatten

Leiterplatten erhalten grundsätzlich flammhemmende Ausrüstung. Sie sind der Hauptanwendungsbereich halogener (bromierter) FSM. Epoxidharze werden in FR 2-, FR 3-, FR 4-, FR 5-Laminaten und als CEM 1 und CEM 3 Komposits eingesetzt. Reaktives TBBPA ist dabei absolut dominierender Standard für Epoxidharzleiterplatten, zusätzlich kann in FR 2- und FR 3-Laminaten DPK enthalten sein. Phenolharze liefern den FR 1 und FR 2 Typ. Triarylphosphate wie TPP und DPK (8% FSM-Anteil einzeln oder in Mischung mit TPP) finden hierbei für Phenolharzleiterplatten Anwendung. Diese haben jedoch nur Randbedeutung. PBDEs kommen gelegentlich in Altware vor, speziell für FR 2-Materialien wird der Einsatz von PBDE nicht ausgeschlossen. Traditionell wurden in Phenolharzleiterplatten PBDE, bromierte POVs oder Mischungen aus PBDE und aromatischen POVs zugesetzt.

Bromierte (hier: bromiertes Epoxid) und bromfreie FlammSchutzausrüstung existiert bei Phenolharzen heute nebeneinander.

Es laufen hierbei seit wenigstens 10 Jahren Bestrebungen den halogenhaltigen FlammSchutz durch halogenfreie FSM (z.B. additive phosphororganische FSM in Kombination mit Stickstoffträgern) zu ersetzen. Mit Resorcinol-bis-(diphenyl-)phosphat (RDP), reaktivem 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und weiteren Substanzen flammhemmend eingestellte Epoxidharze sind derzeit mengenmäßig noch Rand- bzw. Versuchsprodukte mit unterschiedlicher Anwendungsreife. Neben der Platine erhalten zusätzlich auch andere Komponenten der Flachbaugruppe FSM, insbesondere die Bauelementumhüllungen (Vergussmassen) und Beschichtungen (Lötstopplacke). Außerdem sind Lötstopplacke nicht grundsätzlich halogen- bzw. bromfrei. Ein Restgehalt an Brom und Chlor verbleibt im Material aus der Epoxidharzsynthese (bromhaltige Katalysatoren; Epichlorhydrin-Synthese). Eine zweite Halogenquelle stellt ins Oligomer einreagiertes Brom dar, um den Lack temperaturbeständiger zu machen.

Bei den Bauelementen werden i.d.R. Press- und Vergussmassen (moulding compounds) flammgeschützt (TBBPA, POV u. w.). Daneben sind auch halogenfreie Pressmassen verfügbar. Der Gesamthalogengehalt ergibt sich demnach aus Chlor- und Bromgehalt des Basismaterials, des Lötstopplacks und dem der Press- und Vergussmassen.

Ein Unternehmen gab für 1999 für den Bereich Duroplasten (Epoxidharze: Leiterplatten, Pressmassen) fast ausschließlich bromierte FSM (TBBPA), für thermoplastische Gehäusewerkstoffe (ABS, PC/ABS, PS, PPO/HIPS, PBT, PA) 25 % halogenierte FSM (keine P-Halogene), 25 % halogenfreie POVs und 50 % mineralischen FlammSchutz an. Die technischen Thermoplasten (Kleinteile, Zukaufteile aus ABS, HIPS, PA, PE, PPE, PBT, PC, PP, PS) wurden zu 50 % mit bromierten Systemen (DecaBB, DecaBDE, TBBPA-Derivate), zu 25 % rotem Phosphor und zu 25 % mineralischem FlammSchutz ausgerüstet. Der Bereich des Kleinkomponenten dürfte gegenwärtig der Hauptsektor sein, wo PBDE eingesetzt werden. Da PBDE unbeschadet der freiwilligen Verzichtserklärung der großen Kunststoffhersteller in Deutschland frei verfügbar und kostengünstig sind, ist davon auszugehen, dass sie im Inland bei Compoundeuren und Selbstformulierern eingesetzt und über importierte Zukaufteile in größerem Maße eingetragen werden.

Die Bestückung der Leiterplatten mit elektronischen Bauelementen, ggfs incl. Einkapselung und Verguss, erfolgt teils bei den großen Elektronikunternehmen, die alle eigene Bestückungsbetriebe unterhalten, teils bei Leiterplattenherstellern, teils bei Lohnbestückern. Insgesamt handelt es sich um einen hochgradig arbeitsteiligen und international verflochtenden Herstellungs- und Verarbeitungsprozess mit ausgeprägter Zuliefererkonkurrenz. Dies hat bei den Vorprodukten in Europa starke grenzüberschreitende Warenströme zur Folge. Harzherstellung, Bromierung des Harzes und

Verarbeitung des Harzes zu Laminat/Prepegs finden unter Umständen in verschiedenen EU-Ländern statt, so dass der FSM-Verbrauch schwer einzelnen Ländern zuzurechnen ist.

Die vier wichtigsten Anwendungsbereiche bei FR 4-Materialien sind Telekommunikation, Computer und Rechentechnik, Industriesteuerungen und Kfz-Elektronik. Für Papierlamine (FR1, FR 2) sind Konsumelektronik (TV, Audio, Video), einfachere Autoelektronik (Stellelektronik, Armaturen) und Hausgeräte (Armaturen) die Absatzbereiche. CEM 3 kann als kostengünstigeres FR-4 Substitut für Bereiche mit geringeren mechanischen Stabilitäts-Anforderungen an Bedeutung gewinnen.

1.1.5 Gehäusekunststoffe

Betrachtet man den Bereich Gehäusekunststoffe, so muss in Bezug auf Flammenschutz in erster Linie die Art des Polymers berücksichtigt werden. Für ABS (Monitore, Drucker, Rechner ect.) ist derzeit kein halogenfreier Flammenschutz verfügbar, hier wird bevorzugt TBBPA und OctaBDE sowie auch Bis(tribromphenoxyethan) eingesetzt, im anderen Fall wird auf Flammenschutz vollständig verzichtet. Alternativ zu ABS wird PC/ABS eingesetzt, welches halogenfrei flammgeschützt werden kann.

Für PC/ABS bietet sich halogenhaltiger (bromiertes Polycarbonat in Verbindung mit POVs und weiteren; additives TBBPA; Hexabrombenzol) und auch halogenfreier Flammschutz (DPK, TPP, RDP, BDP, ca. 10 Gewichts-%) an. Bayer und GE-Plastics haben Patente auf PC/ABS mit RDP. BDP befindet sich als Alternative zu RDP im Einführungsstadium (Stand 2000). Die bei Bayblend FR-Typen eingesetzten Flammschutzsysteme bestehen aus einer Kombination von TPP (8-12 %) und PTFE, alternativ dazu aus RDP (ca.10 %) / PTFE. Mit dem Blauen Engel gelabelte Geräte (Drucker, PC) enthalten entsprechende Triaryl- und Bisphosphate als Flammenschutzmittel. In High Impact Polystyrol (HIPS) wurden in der Vergangenheit DecaBDE (10-12 %), TBBPA u. w. eingesetzt. Aktuelle Empfehlungen der FSM-Hersteller sind Bis(pentabromphenyl)ethan (12 %) oder TBBPA (17 %). In Altgeräten findet man zusätzlich noch Octabrombiphenyl. Es ist jedoch auch flammwidrige Einstellung mit Phosphororganika wie TPP, RDP und butyliertem Triarylphosphat möglich. HIPS hat sich insbesondere bei Gehäusen für Fernsehrückwände durchgesetzt. Ein weiteres Polymer im Bereich Gehäusewerkstoffe ist das PPO/HIPS. In der Vergangenheit kamen polybromierte aromatische Systeme zur Anwendung, aktuell werden von FSM-Herstellern faktisch nur Triaryl- und Bisphosphate (TPP, RDP, BDP) als Flammhemmer angeboten. Während Anfang der 90er Jahre bromierter Flammschutz mit rd. 50 % in Gehäusen vertreten waren, sind Ende der 90er Jahre bei allen Gehäusetypen die Anteile halogener FSM deutlich bis stark zurückgegangen.

Gehäuse können je nach Herkunftsregion und Hersteller aus unterschiedlichen Kunststoffen bestehen und mit unterschiedlichen Flammschutzmitteln ausgerüstet

sein (hohe Importquoten). Quantitative Angaben zu den Anteilen der einzelnen Kunststoffe sind nicht verfügbar. Der Einsatz halogenierter Kunststoffe betrifft bei europäischen Produkten fast ausschließlich den Bereich Drucker (Laserdrucker), während diese in außereuropäischen Produkten (Importware) bei allen Geräteklassen anzutreffen sind.

Europäische PC- Monitore und –Rechner (20 %) werden i.d.R. ohne FSM oder mit halogenfreiem Flammenschutz versehen. Ca. 80 % stellt Importware in erster Linie aus Ostasien dar, diese sind auch aus halogenhaltigen Werkstoffen gefertigt. Dominierende Werkstoffe sind hier das ABS und das PC/ABS. Compac, bei PC-Auslieferung weltweit führend (Stand 2000), gibt für den deutschen Markt ABS als Gehäusewerkstoff an, sämtliche Modelle waren TCO-gelabelt. Das lässt in diesem Fall darauf schließen, dass die Außengehäuse FSM-frei sind. In Laserdruckern werden als Werkstoffe vornehmlich flammgeschütztes ABS bzw. PC/ABS eingesetzt, halogenfreies (phosphororganisch flammgeschütztes) PC/ABS liegt bei Blaue-Engel-Geräten vor.

Die Prüfung von 20 Computergehäusen 1998 auf den Halogengehalt ergab einen Bromgehalt zwischen 4,1 und 11 % in 7 und 0,018-0,64 % in 13 Gehäusen. Bei einem Gehalt von >1 % wird davon ausgegangen, dass der Kunststoff bromierte FSM enthält. 25 % der Gehäuse enthalten 0,002-0,057 % Chlor, vier 0,75-1,3 % und ein Gehäuse 34 % (in diesem Fall: PVC-Gehäuse). Die Chlorgehalte verweisen nicht auf chlorierte Flammenschutzmittel sondern werden durchgängig mit Ausnahme des PVC-Gehäuses durch andere Additive bzw. als Verunreinigungen erklärt.

Im Rahmen des Projektes „Bromierte Flammenschutzmittel in Kunststoff- und Textilprodukten“ des österreichischen Umweltbundesamtes (Projektabschluss 2001) wurden 64 Konsumgüter aus den Anwendungsbereichen E & E-Zubehör, Textilien, technische Textilien und Baumaterialien auf das Vorhandensein bromierter Flammenschutzmittel überprüft. In Dämmplatten wurden die höchsten Gehalte an DecaBDE und HBCD nachgewiesen. TBBPA wurde vereinzelt in Leiterplatten und in Gehäusen in Mengen unter 1 mg kg^{-1} (0,0001 %) gefunden. Hierbei muss insbesondere für Leiterplatten berücksichtigt werden, dass TBBPA reaktiv gebunden vorliegt. PBBs kamen mit einer Ausnahme (Baumwollstoff 0,0035 %) nie in quantifizierbarer Menge vor.

PentaBDE wurde anhand des Isomers BDE99 bestimmt und nur dreimal mit Gehalten unter 1 mg kg^{-1} (0,0001 %) nachgewiesen. OctaBDE wurde in Produkten aus dem Elektronikbereich meist mit Gehalten unter 100 mg kg^{-1} (0,01 %) und in Textilien mit Gehalten bis zu 300 mg kg^{-1} (0,03 %) bestimmt. DecaBDE (BDE209) und HBCD konnten in verschiedenen Dämmplatten mit 1,26-1,57 % bzw. 1,15 % bestimmt werden. BDE209 wurde außerdem in Teppichboden mit 0,12 % gefunden. Ein auf HBCD untersuchter Baumwollstoff enthielt 0,37 %.

Um an tiefergehende Informationen der zu untersuchenden Produkte zu gelangen, wurde zu Beginn des Projektes ein Expertentreffen organisiert, bei dem insbesondere Hersteller der im Mittelpunkt stehenden Produktgruppen in gezielte Proben- und Informationsbeschaffung eingebunden werden sollten. Bei den Gesprächen stellte sich heraus, dass für IT-Geräte, insbesondere bezogen auf den Bereich der Leiterplattenindustrie aufgrund des Export- bzw. Importmarktes der Informationsfluss immer noch diffus ist und so noch unerwünschte Flammschutzmittel wie z.B. PBDE enthalten sein können, ohne dass die betreffende Information dem Hersteller oder Anwender vorliegt. Des Weiteren werden als Standard für den IT-Bereich immer noch FR-4-Leiterplatten mit TBBPA als reaktiven Flammschutz eingesetzt.

Gehäusekunststoffe für Monitore scheinen international laut Angaben der PC-Hersteller, wenn überhaupt, dann ausschließlich halogenfreien Flammschutz zu enthalten. Für den IT-Bereich Drucker konnten keine Angaben zum aktuellen Flammschutz ermittelt werden. Der im weiteren Verlauf des Projektes involvierte Druckerhersteller konnte ebenfalls keine Angaben zu den in seinen Produkten angewendeten Flammschutzmitteln machen.

Ein Vertreter des Haushaltsgerätebereichs gab an, dass ein Umstieg von halogenhaltigen FR-4-Leiterplatten auf halogenfreie CEM-3 Leiterplatten in Zukunft erfolgen soll und bei Gehäusen für Elektronikteile Recyclate angewendet werden, die halogenfrei flammgeschützt sind.

Für den Produktbereich Dämmstoffe wurde ermittelt, dass insbesondere PBDEs im Gegensatz zum Ausland in Deutschland nicht mehr zu finden sind. Ein verstärkt eingesetztes polybromiertes Flammschutzmittel dagegen ist das Decabromdiphenylethan.

Für die Produktgruppe Matratzen stellte sich heraus, dass Flammschutz in Deutschland mit Ausnahme des Objektbereichs nicht angewendet wird. Dies könnte sich jedoch in Zukunft ändern, da sich die britischen Richtlinien bzgl. des Flammschutzes im Bereich Matratzen aufgrund der in Kraft tretenden Rechtsharmonisierung in Europa auch in anderen Teilen Europas einschließlich Deutschlands durchsetzen könnten. Damit müssten dann in flammgeschuttmittelfreien Produkten wie Matratzen und Polstermöbeln zukünftig wieder Flammschutzmittel eingesetzt werden. Von den deutschen Matratzen- und Polstermöbelherstellern wird der Einsatz von Flammschutzmitteln als nicht notwendig angesehen und deshalb abgelehnt.

Für die im Rahmen des Projektes untersuchten Proben standen z.T. Informationen zum Flammschutzmitteltyp seitens der Hersteller zu Verfügung.

In Fällen, wo dies nicht der Fall war, wurden zusätzlich zur groben Orientierung mit Hilfe der Mikro-Röntgenfluoreszenz auf Brom bzw. Phosphor sowie Chlor hin untersucht. Im Einzelfall erfolgte eine qualitative Materialanalyse zur Verifizierung der erhaltenen Ergebnisse.

Die Historie der Proben sowie vorhandene Informationen über das Probenmaterial sind im Kapitel 5 in den jeweiligen Versuchsreihen aufgeführt.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Flammschutzmittel (FSM)

Entsprechend den bestehenden Brandschutzbestimmungen erstreckt sich der Einsatz von FSM über ein weites Anwendungsgebiet. So finden sie unter anderem Verwendung in Dämm- und Schaumstoffen, Elektronikbauteilen, Brandschutzbekleidung und Textilien, Freizeitausrüstung, in der Möbelindustrie sowie im Flug- und Fahrzeugbau.

Flammschutzmittel lassen sich in verschiedene Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Basis und Wirkungsweise einteilen. Zu den wichtigsten Gruppen zählen anorganische FSM (z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$), halogenierte organische FSM (z.B. polybromierte Diphenylether) und phosphororganische FSM (z.B. Tris(2-chloroisopropyl-phosphat), TCPP).

Allen gemeinsam ist die Herabsetzung der Entflammbarkeit des jeweiligen Kunststofftyps im Falle eines Brandes und die damit verbundene Unterbindung der Flammenausbreitung. Die flammhemmende Wirkung beruht dabei auf unterschiedlichen Mechanismen. So inhibieren z.B. halogenhaltige FSM den in der Gasphase ablaufenden Radikalkettenmechanismus der Verbrennung. Phosphorhaltige FSM fördern die Schwerentflammbarkeit u.a. durch Zersetzung des FSM bei gegebenen Temperaturen unter Bildung von Phosphorsäure bzw. glasartigen Polyphosphorsäuren, die zu einer Dehydratisierung bzw. dem Verkohlen der Kunststoffoberfläche und damit zum Abreißen der Flamme führt.

2.2 Polybromierte Flammschutzmittel (PBFSM)

Von den nach OECD /8/ ca. 30 industriell relevanten, bromierten Verbindungen bilden die polybromierten Diphenylether (PBDE) und polybromierten Biphenyle (PBB), Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Hexabromcyclododecan (HBCD) sowie Hexabrombenzol (HB) den Schwerpunkt der hier vorliegenden Untersuchungen (Abb. 1-5).

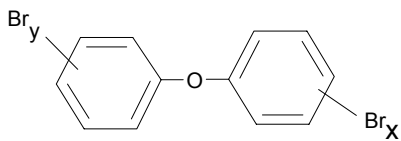


Abb. 1: Grundstruktur PBDEs; $\Sigma x,y: 1-10$

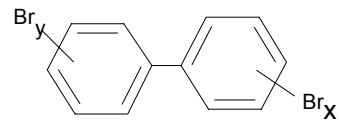


Abb. 2: Grundstruktur PBBs; $\Sigma x,y: 1-10$

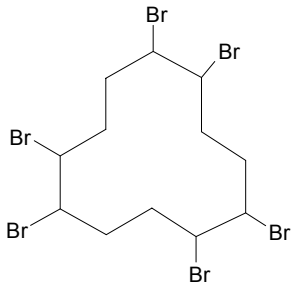


Abb. 3: Grundstruktur HBCD

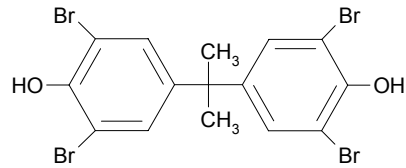


Abb. 4 Grundstruktur TBBPA

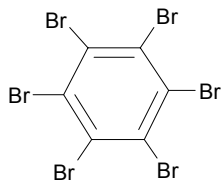


Abb. 5: Grundstruktur HB

Bei den technisch angewandten PBDE und PBB handelt es sich nicht um einzelne Verbindungen, sondern - bedingt durch den Herstellungsprozess - um bromhomologe Mixturen, die sich aus verschiedenen Isomeren und Kongeneren (maximal 209) zusammensetzen. Von kommerziellem Interesse sind die auf Pentabromdiphenylether (PentaBDE), Octabromdiphenylether (OctaBDE), Decabromdiphenylether (DecaBDE), Hexabrombiphenyl (HexaBB), Octabrombiphenyl (OctaBB) und Decabrombiphenyl (DecaBB) basierenden Produkte (Tab. 1, Tab. 2).

Tab. 1: Zusammensetzung kommerzieller PBDEs /13/.

Produkt	Zusammensetzung							
	TriBDE	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
DecaBDE							0.3-3%	97-98%
OctaBDE				10-12%	43-44%	31-35%	9-11%	0-1%
PentaBDE	0-1 %	24-38%	50-62%	4-8%				

Tab. 2: Zusammensetzung kommerzieller PBBs /14/.

Produkt	Zusammensetzung						
	TetraBB	PentaBB	HexaBB	HeptaBB	OctaBB	NonaBB	DecaBB
DecaBB					0.3%	3%	97%
OctaBB				1%	31%	49%	8%
HexaBB	2 %	11%	63%	14%			

Hexabromcyclododecan wird als technisches Produkt verwendet, das die drei isomeren Formen α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD enthält.

Der weltweite Gesamtverbrauch an PBFSM liegt nach Schätzungen bei über 300.000 t/a. TBBPA und seine Derivate sind derzeit die am häufigsten angewandten PBFSM mit einer Verbrauchsmenge von 150.000 t/a. TBBPA dient als reaktiver Flammschutz in Epoxid- und Vinylesterharzen, die z.B. als Leiterplattenbasismaterial Anwendung finden.

Der Verbrauch an polybromierten Biphenylen, Diphenylethern und Diphenylethan liegt bei fast 100.000 t/a, wobei DecaBDE den größten Anteil hat. Das *Bromine Science and Environmental Forum* (BSEF) kalkulierte für 1999 eine Gesamtmenge von 54.800 t für DecaBDE. Es findet Anwendung in Plastik, Textilien und in Formulierungen für Schutzüberzüge.

Die Verbrauchsmenge an OctaBDE lag nach BSEF für 1999 bei 3.825 t. OctaBDE wird hauptsächlich als additiver Flammschutz in ABS-Applikationen eingesetzt.

Die Produktionsmenge für PentaBDE lag nach BSEF für 1999 bei 9.500 t. Die Anwendung konzentriert sich hier auf den Markt der Polster- und Möbelindustrie (Textilien, Polyurethanschaum). Der jährliche Verbrauch an alicyclischen PBFSM wie HBCD wird auf 20 000 t geschätzt, wobei HBCD den Hauptanteil ausmacht. HBCD wird überwiegend als Additiv in expandiertem (EPS) und extrudiertem (XPS) Polystyrol eingesetzt /9/.

Die genannten FSM besitzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Bromatome und ihrer chemischen Struktur hohe Siede- bzw. Zersetzungspunkte (300 - 400 °C), nied-

rige Dampfdrücke (z.B. HBCD: 1.6×10^{-5} Pa (20 °C) /10/), ein hohes Adsorptionsvermögen und sind chemisch äußerst stabil. Eigenschaften, die als solches für die Qualität des Brandschutzes von Polymeren erwünscht sind, die sich jedoch nachteilig auswirken, wenn diese Verbindungen auf verschiedenen Wegen (Produktions- und Anwendungsprozesse, Emission während der Gebrauchsphase, Abfallentsorgung etc.) in die Umwelt eingetragen werden. Hier sind ausgewählte Vertreter dem biologischen Abbau schwer zugänglich, weisen aufgrund ihrer Lipophilie ein hohes Bioakkumulationspotential auf und belasten letztendlich den Menschen als Endglied der Nahrungskette. Zahlreiche Studien belegen die Verbreitung bestimmter polybromierter Flammenschutzmittel in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Klärschlamm, Sediment, Kuh- und Muttermilch, Fisch, Luft etc. Hierbei wird deutlich, dass seit 1970 zunehmende Werte für einzelne Isomere insbesondere der PBDE (BDE47, BDE99 und BDE 100: Hauptkomponenten des technischen PentaBDE) in der Umwelt zu verzeichnen sind /1, 9/. PBDE-Gehalte in Vogeleiern und Aal aus der Ostsee deuten darauf hin, dass dieser Trend sich seit 1990 umzukehren scheint. Einen anderen Trend zeigen Ergebnisse für Muttermilch, deren Gehalte exponentiell zugenommen haben und sich alle fünf Jahre verdoppeln. Der Unterschied lässt die Vermutung zu, dass hierfür unterschiedliche Expositionswege verantwortlich sind /11, 12/.

Der Einsatz der hier genannten PBFSM scheint derzeit rückläufig zu sein, Hersteller arbeiten im Bereich Forschung & Entwicklung neben halogenfreien auch an halogenhaltigen Alternativen /9/.

Die Produktion von HexaBB ist aufgrund beträchtlicher Gesundheitsrisiken bereits seit 1976 in den USA als Folge eines Unfalls, bei der HexaBB versehentlich in Viehfutter gemischt wurde, und seit 1980 auch in Europa verboten. Außerdem ist der Gebrauch von PBB in Textilien, die in Berührung mit der Haut kommen, seit 1983 verboten. Für die Produktion von DecaBB lag in Frankreich eine zeitlich begrenzte Ausnahme bis zum Jahr 2000 vor.

Das Wissen um das Abbauverhalten in der Umwelt sowie der Öko- und Humatoxikologie ist gering und mögliche Langzeitfolgen für Mensch und Umwelt sind derzeit nicht einschätzbar. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei die PBDEs aufgrund ihrer großen kommerziellen Bedeutung. Da sie zu den Altstoffen zählen, müssen sie entsprechend der EG-Altstoffverordnung (793/93/EEC) bewertet werden. Aufgrund der Jahrestonnage wurden die wichtigsten kommerziellen Vertreter (PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE) auf die erste und zweite EU-Prioritätenliste gesetzt. PBDEs werden ebenfalls mit Priorität im Rahmen der *Oslo and Paris Commission* zum Schutz der marinen Umwelt des Nord-Ost-Atlantik (OSPARCOM), des HARP-HAZ-Projektes (*Harmonised Quantification and Reporting Procedures for Hazardous substances*), der Helsinki Commission (HELCOM, Baltic Marine Environment Protection Commission) und der EU-Wasser-Rahmen-Richtlinie (2000/60/EC) behandelt.

Die OECD hat PBFMS im Rahmen ihres *Risk Reduction Programme* unter den Aspekten Anwendungsmengen und – gebiete, Umweltbelastung und mögliche Maßnahmen zur Risikominderung untersucht /8/.

Im Rahmen der Altstoffbewertung der EU und OECD werden die PBDE seit 1997 ausführlich diskutiert. Um die Folgen für Mensch und Umwelt besser einschätzen und bewerten zu können, werden sogenannte *Risk Assessment Reports* von den einzelnen Mitgliedstaaten erstellt. Bisher liegen *Risk Assessment Reports* für HBCD, DecaBDE, OctaBDE, PentaBDE und TBBPA vor oder sind in Bearbeitung /91,92,73/. Basierend auf den vorhandenen Daten zur Toxikologie, Ökotoxikologie und den Ergebnissen aus Umweltmonitoring-Studien, ergab die Bewertung einen zwingend notwendigen Handlungsbedarf, die von PentaBDE ausgehende Gefährdung der Umwelt einzudämmen. Risikominderungsstrategien sind in Planung. Der Entwurf zur 24. Änderung der Richtlinie (EWG) Nr. 76/769 sieht ein Verbot des Inverkehrbringens und des Verwendens von Pentabromdiphenylether als Stoff, in Zubereitungen und in Erzeugnissen mit einem Grenzwert von 0,1 Gew.-% PentaBDE vor, ein Verbot im Rahmen dieser Richtlinie tritt ab dem 15.08.2004 für OctaBDE und PentaBDE in Kraft. Die Richtlinie soll im Rahmen der Chemikalienverbots-Verordnung in nationales Recht umgesetzt werden.

Auf nationaler und internationaler Ebene existieren zahlreiche Instrumente, die sich mit der Risikobewertung der PBFMS und möglichen bzw. notwendigen Minderungsmaßnahmen befassen. So wurden die PBFMS im Rahmen des International Programme on Chemical Safety (IPCS), an dem das *United Nations Environment Programme* (UNEP), die *International Labour Organisation* sowie die *World Health Organisation* (WHO) beteiligt sind, anhand der vorhandenen Datenbasis evaluiert /13, 14, 15, 16/. Die *UNEP POP Convention* sowie das POP Protokoll der *UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution* beschäftigt sich mit dem Verbot bzw. der Reduktion der Produktion sowie der Freisetzung persistenter, organischer Umweltkontaminanten („persistent organic pollutants“ POP). Wird eine Substanz als POP eingestuft, muss sie entsprechenden Kriterien genügen (atmosphärischer Ferntransport, Persistenz in Wasser, Boden und Sediment, Bioakkumulation, Toxizität und Ökotoxizität). Die PentaBDE- Formulierung scheint nach dem aktuellen Kenntnisstand die Kriterien zur Aufnahme in die POP-Liste zu erfüllen und wurde auf dem dritten Treffen der UNECE im Juni 2002 als weiterer POP-Kandidat diskutiert.

Die ROHS (DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) sieht ein Verbot für PBB und PBDE in Elektro- und Elektronikgeräten ab dem 1. Juli 2006 vor. Im Rahmen der Europäischen Gemeinschaft in Ergänzung zur WEEE-Richtlinie (Waste Electrical and Electronic Equipment) müssen Kunststoffe, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, aus getrennt gesammelten Elektro- und Elektronik-Altgeräten entfernt werden

(DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)) /17/.

Um die Datenlage zur Bewertung der PBFSM zu verbessern, wurden in den letzten Jahren zahlreiche nationale und internationale Studien und Projekte unter dem Namen bzw. im Rahmen von *UFOPLAN*, *COMPREHEND*, *HARP-HAZ*, *BROC*, *AMAP*, *OSPAR DIFFCHEM*, *BRITE-EURAM III*, *GLOBAL-SOC*, *SCOW*, *ICES*, u.w. initiiert, die sich mit verschiedenen Aspekten wie Toxikologie, Umweltmonitoring, Entwicklung alternativer FSM etc. befassen.

Auf nationaler Ebene wird die FSM-Problematik unterschiedlich behandelt. Schweden sieht als solches ein Verbot für PBDE vor, wohingegen z.B. die USA und Großbritannien aufgrund bestehender Brandschutzanforderungen weiterhin den Einsatz von PBFSM befürwortet. In Deutschland liegt seit 1986 eine freiwillige Verzichtserklärung zur Verwendung und Produktion von PBDEs seitens des Verbandes der chemischen Industrie (VCI), des Verbandes der kunststofferzeugenden Industrie (VKE) und des Verbandes der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie TEGEWA vor /18, 36/. Nachdem eine EU-weite Verbotsrichtlinie zu den PBDE nicht durchgesetzt werden konnte, wurde 1993 national das Inverkehrbringen dieser Substanzen indirekt über die Chemikalien-Verbots-Verordnung geregelt. Im Rahmen dieser Richtlinie wurden Grenzwerte für Dioxine und Furane in Stoffen, Erzeugnissen und Zubereitungen festgelegt, die so indirekt eine Verwendung von PBDE ausschließen.

Verschiedene nationale und internationale Umweltzeichen unterstützen die Produktion und den Vertrieb flammschutzmittelfreier oder –reduzierter Produkte unter besonderer Berücksichtigung der PBFSM (z.B. *Blauer Engel*, *Nordic Swan*, *EU Flower*, *TCO*, *Umweltzeichen*, *Stichting Milieukeur*).

2.3 Phosphororganische Flammschutzmittel (POV)

Phosphororganische Verbindungen (POV) werden in erheblichem Umfang in Produkten eingesetzt, die sich im Innenraum von Gebäuden wiederfinden /47,48/. In der Literatur sind etwa 70 verschiedene phosphorbasierte Flammschutzmittel erwähnt, die größte Gruppe bilden hierbei die Phosphorsäureester (alkylierte, arylierte und chlorierte).

Nachfolgendes Schema gibt einen Überblick über die verschiedenen Klassen von phosphororganischen Verbindungen, die Gegenstand dieser Untersuchung sind. Eine detaillierte Charakterisierung der einzelnen Substanzen erfolgt im Anhang 3.

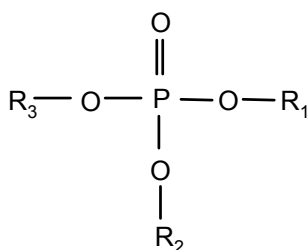


Abb. 6: Grundstruktur alkylierter und arylierter Phosphorsäureester (vergl. Tab. 3)

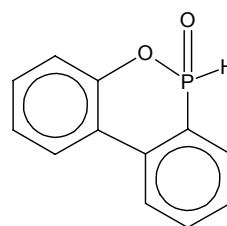


Abb. 7: Struktur von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO)

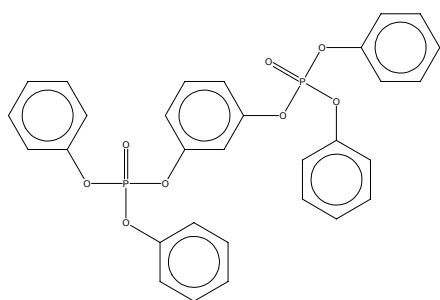


Abb. 8: Struktur von Recorcinol-bis-(diphenyl-)phosphat (RDP)

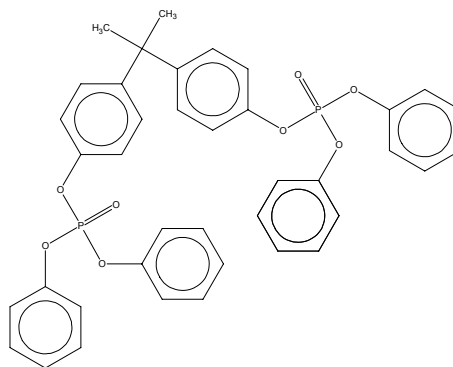


Abb. 9: Struktur von Bisphenol-A-bis-(diphenyl-)phosphat (BDP)

Tab. 3: Alkylierte und arylierte Phosphorsäureester

$-R_{1,2,3}$	Name	Abkürzung
$-C_2H_5$	Triethylphosphat	TEP
$-C_4H_9$	Tributylphosphat	TBP
$-C_6H_{13}O$	Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP
$-C_8H_{17}$	Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP
$-C_2H_4Cl$	Tris(2-chloroethyl)phosphat	TCEP
$-C_3H_6Cl$	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	TCPP
$-C_3H_5Cl_2$	Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphat	TDCP
$-C_6H_5$	Triphenylphosphat	TPP
$-C_6H_5, -C_7H_7$	Diphenylkresylphosphat	DPK
$-C_7H_7$	Tris(m-tolyl)phosphat	TMTP
$-C_7H_7$	Tris(p-tolyl)phosphat	TPTP

Die stofflichen Eigenschaften dieser Verbindungen erlauben ihre Verwendung sowohl als Weichmacher als auch als Flammschutzmittel in verschiedenen Kunststoffprodukten. Der Einsatz als Flammschutzmittel erfolgt z.B. in Schallschutz- und Wärmedämmplatten, in Polyester- und Montageschäumen sowie in Kunststoffen für Gerätebauteile (PCs, Drucker, Monitore). Hauptanwendungsgebiet der chlorierten Phosphorsäureester (z.B. TCPP) sind die Polyurethan (PUR) Schäume. Arylierte Phosphorsäureester (z.B. TPP) werden v.a. in Kunststoffteilen von elektrischen und elektronischen Geräten eingesetzt. Daneben finden sich POV auch in Bodenpflegemitteln (z.B. TBP, TBEP). Der jährliche Verbrauch des am meisten verwendeten, chlorierten POV TCPP in der EU beträgt etwa 38.000 t.

Die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Polarität; Siedepunkt, z.B. 330 °C für TCEP) dieser Verbindungen lassen erwarten, dass diese Stoffe in den Transfermedien des Innenraums (Staub und Luft) in relevanten Mengen anzutreffen sind.

So können aufgrund verschiedener Einsatzgebiete in bestimmten Innenräumen stark variierende Konzentrationen von POV auftreten /49/. In der Literatur werden Konzentrationen in der Raumluft von $< 10 \text{ ng m}^{-3}$ bis $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ /51,52/ beschrieben, die auf den Einsatz von Dämmstoffen zurückzuführen sind. Eine weitere Studie untersuchte das Emissionsverhalten von TPP aus Monitoren (unter Betriebsbedingungen) /53/. Hier wurde in der Raumluft an einem PC-Arbeitsplatz, der mit neuem Equipment

ausgestattet wurde, nach einem Tag eine Konzentration von 100 ng m^{-3} TPP ermittelt, nach 183 Tagen war der Wert auf $< 10 \text{ ng m}^{-3}$ gesunken.

Die unterschiedliche Verwendung von POVs als flammhemmende oder weichmachende Substanzen spiegelt sich im POV-Gehalt wider:

- POV als Flammenschutzmittel: Gehalt im Produkt ca. 5 – 20 %.
- POV als Weichmacher: Gehalt im Produkt $< 5 \%$.

Die Gruppe der POV ist in der letzten Zeit verstärkt in den Blickpunkt der Öffentlichkeit geraten. Für einige der untersuchten phosphororganischen Verbindungen (TCEP, TCPP, TDCP) liegt ein EU Risk Assessment vor oder ist in Bearbeitung. /93/. Weitere Substanzen, wie arylierte Phosphorsäureester werden in anderen Programmen (ICCA) bearbeitet /94/.

Im Herbst des Jahres 1998 erfolgte die Einstufung des TCEP als Substanz mit dem Verdacht auf krebserzeugende Wirkung /54/ und Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit /55/ [nach TRGS 905 Kat. 3]. Nach neueren Studien erfolgte die Einstufung als gesundheitsschädlich und umweltgefährlich und eine Kennzeichnung mit R21, R40, R51/53 (25. ATP 98/98EG). Nach AGS sollte der Stoff als K2 und R_F2 betrachtet werden (TRGS 905, Stand Mai 2002).

In der umweltmedizinischen Literatur wurde verstärkt über das neurotoxische Potential einzelner POV berichtet. Verschiedene Verbindungen zeichnen sich durch ihre Hemmwirkung von Hydrolase-Enzymen (Trypsin, Chemotrypsin, Cholinesterase, u.a.) aus /56/. Je nach Substanz bzw. je nach dem am stärksten betroffenen Enzym lassen sich zwei Krankheitsbilder unterscheiden: eine akute toxische Wirkung, die innerhalb weniger Stunden auftritt, und völlig unabhängig davon - eine verzögerte Neuropathie, die erst nach ein bis zwei Wochen nachweisbar ist. Dabei werden viele phosphororganischen Verbindungen erst durch Metabolisierung aktiviert. Bei den hier analysierten Substanzen wurde zumindest im Falle von TBP und TPP eine acetylcholinesterase-hemmende Wirkung diskutiert /57/.

Im Gegensatz zur akuten Neurotoxizität kann bei der verzögerten Neuropathie auch ein additiver Effekt auftreten, wenn über längere Zeit täglich kleine Dosen aufgenommen werden. Verbindungen wie ortho-Trikresylphosphat TOTP und Phosphate, die TOTP als Verunreinigung enthalten, nicht mehr als Flammenschutzmittel oder Weichmacher eingesetzt. Für TOTP beträgt die orale toxische Minimaldosis für verzögerte Neuropathie bei Hühnern 250 mg kg^{-1} bei einmaliger Eingabe und 5 mg kg^{-1} bei wiederholter Gabe /56/.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass derzeit nur relativ wenige systematische Untersuchungen zur Bestimmung phosphororganischer Verbindungen in der Innenraum-

luft, trotz der weiten Verbreitung dieser Verbindungen, publiziert sind. Dies ist nicht zuletzt auch auf die physikalischen Eigenschaften (siehe Anhang 3) dieser Verbindungen zurückzuführen. Ähnlich den Phthalaten sind POV in einer Reihe von Laborartikeln oder Reagentien enthalten, die zu einer erheblichen Blindwertproblematik bei der Bestimmung dieser Verbindungen beitragen (insbesondere TBP) und damit zu erheblichen Problemen bei der gesicherten Quantifizierung der POV in der Luft führen. Das Adsorptionsvermögen der POV an Glasoberflächen oder an Kunststoffen, die zu Dichtzwecken in Extraktionsapparaturen verwendet werden, führt ebenfalls zu einer erheblichen Beeinflussung der Messergebnisse (vergleiche hierzu auch Kapitel 4.2).

2.4 Chlorparaffine (CP)

Chlorparaffine (Polychlor-n-Alkane) werden durch Chlorierung von Paraffinen hergestellt und haben die allgemeine Summenformel $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$. Sie haben i. d. R. eine Kettenlänge von 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und einen Chlorgehalt von 20 bis 70 % /88/. Zu Anfang der neunziger Jahre gab es etwa 200 verschiedene kommerziell erhältliche Chlorparaffingemische. Die zur Darstellung der Chlorparaffine verwendeten n-Paraffinfraktionen lassen sich in zwei Gruppen gliedern:

1. Paraffinöle	$C_{10}-C_{17}$
2. Paraffinwachse	$C_{18}-C_{30}$

Die Chloratome sind im Molekül bevorzugt an den sekundären C-Atomen dort aber statistisch verteilt. Daher bestehen sie aus einem Gemisch aus Kohlenstoffhomologen mit unterschiedlicher Kettenlänge, diese wiederum aus Chlorhomologen mit unterschiedlichem Chlorgehalt und diese aus Isomeren mit unterschiedlichen Positionen der Chloratome im Molekül, so dass eine Vielzahl von Kongeneren auftritt.

Bei einem Chloralkan mit 12 C-Atomen treten z.B. bei der Monochlorierung alle 6 möglichen Isomere auf, bei der Dichlorierung 42 und bei der Trichlorierung 177. Aus diesem Grund weisen die Chlorparaffine unterschiedlichste Eigenschaften auf. So werden sie u.a. als Sekundärweichmacher für Kunststoffe, als Flammschutzmittel, als Hochdruckadditive in Mineralölen und als Zusatz bei Farben verwendet /88/.

Tab. 4: Einteilung der in der Bundesrepublik Deutschland und Westeuropa handelsüblichen Chlorparaffine /88/.

Kohlenstoffkettenlänge		% Chlorgehalt (m/m)				
		10 - 30	31 - 40	41 - 50	51 - 60	61 - 72
C 10-13 "Kurz"					48 - 71 %	
C 14-17 "Mittel"				40 - 59 %		
C > 17 "Lang"	C > 17 "Flüssig"		26 - 59 %			
	C > 17 "Fest"	< 20 %				69 - 72 %

Chlorparaffine sind bei Raumtemperatur reaktionsträge und lagerstabil, bei Temperaturen ab 200 °C spalten sie Chlorwasserstoff ab und färben sich dunkel. Um die thermische Stabilität der Chlorparaffine zu gewährleisten, werden ihnen Stabilisatoren zugesetzt. Bei ihnen handelt es sich um langkettige Epoxide, Glycidether und Triphenylphosphat, deren Gehalt unter 1 % liegt.

Chlorparaffine wurden sowohl in industrienahen wie auch industriefernen Gebieten in Wasser, Sediment und biologischem Material nachgewiesen. Im Rahmen des EU Risk Assessments liegt der Abschlussbericht für die Kettenlängen C₁₀-C₁₃ und der Abschlussberichtsentswurf für die Kettenlängen C₁₄-C₁₇ vor (<http://ecb.jrc.it>).

Sie gelangen hauptsächlich bei der Abfallbeseitigung und durch industrielle Abwässer in die Umwelt. Der Eintrag in die Umwelt der Bundesrepublik Deutschland wurde auf etwa 250 t pro Jahr geschätzt /88/.

Sie sind unter Umweltbedingungen chemisch und biologisch relativ stabil. Über einen Abbau durch Hydrolyse ist nichts genaueres bekannt, vermutlich findet dieser nur im geringen Umfang statt. Über das Verhalten der Chlorparaffine in der Atmosphäre liegen keine Untersuchungen vor, ebenso gibt es keine Berichte über ihre Bodensorption und ihre Geoakkumulation, mit einer Anreicherung ist jedoch zu rechnen. Ihr Transport in der Hydrosphäre wird hauptsächlich durch die Adsorption an Schwebeteilchen erfolgen, aufgrund ihrer geringen Mobilität, hohen Persistenz und geringer Wasserlöslichkeit können sie sich im Sediment anreichern. Es wurden sogar im Tiefenwasser (1200 m) aus dem Ostatlantik und der Nähe der Bermudas Spuren von Chlorparaffinen gefunden /88/. Über den photochemischen Abbau in Wasser liegen keine Untersuchungen vor.

In Standardtests sind die Chlorparaffine biologisch nicht abbaubar, können aber bis zu einem Chlorgehalt von 70 % durch bestimmte Mikroorganismen unter aeroben Bedingungen cometabolisiert werden, wenn eine weitere Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht. Da sie sehr lipophil sind und ein hohes Adsorptionsvermögen besitzen, lagern sie sich vorwiegend in das Fettgewebe und Organe wie Leber und Niere ein, wobei Halbwertszeiten von 8 bis 37 Tage auftreten /88/.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen keine ausreichende toxikologische Klassifikation der Chlorparaffine zu, sie stehen aber in Verdacht karzinogen zu wirken und wurden daher im Juli 1990 als Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential in die Liste der MAK-Werte aufgenommen /90/.

Bei der Stoffklasse der Chlorparaffine handelt es sich also um sehr komplexe, thermolabile Gemische, deren analytische Bestimmung im Spurenbereich schwierig ist. Bis jetzt ist keine Methode bekannt, die zugleich einfach und spezifisch alle Chlorparaffine quantitativ nach Kettenlänge und Chlorierungsgrad erfasst. Eine chromatographische Trennung in die einzelnen Kongenere ist auch in absehbarer Zeit illusorisch.

Ein Ansatz die analytische Bestimmung zu vereinfachen besteht darin, die Chlorparaffine zu ihren Alkanen zu reduzieren. Dadurch vermindert sich die hohe Kongenerezahl und ihre thermische Instabilität. Die Information über den Chlorierungsgrad geht jedoch verloren. Die verwendete katalytische Hydrodehalogenierung ist eine zweckmäßige und einfache Methode, Halogenatome unter milden Bedingungen zu entfernen und durch Wasserstoffatome zu ersetzen.

3 Emissionsprüfkammern und -zellen

Emissionsprüfkammern dienen dazu, unter standardisierbaren, weitgehend konstanten Versuchsbedingungen, die durch ein Material in die Luft abgegebenen Substanzen zu bestimmen.

Maßgebliche Grundlagen für die Durchführung von Emissionsmessungen und die Ausgestaltung von Emissionsprüfkammern sind in mehreren europäischen Berichten /31, 32, 33, 34/ beschrieben. Diese finden in den zur Zeit in Erarbeitung befindlichen Normen weitgehend Berücksichtigung. Zu nennen sind hier insbesondere die Aktivitäten von CEN TC 264, WG 7 (Luftbeschaffenheit, Emissionen aus Baumaterialien) und CEN TC 112, WG 5 (Holzwerkstoffe, Formaldehyd).

Die bei CEN TC 264, WG 7 erarbeitete Norm DIN V ENV 13419, Teil 1 – 3 /21, 22, 23/ beinhaltet die Bestimmung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC – Volatile Organic Compounds) mittels Emissionsprüfkammern bzw. Emissionsmesszellen und die Gewinnung, Behandlung und Vorbereitung der Emissionsproben.

Mit einer in Bezug auf das Volumen an DIN 55666 angelehnten $0,02 \text{ m}^3$ – Emissionsprüfkammer, die darüber hinaus der DIN V ENV 13419-1 entspricht, sind in der BAM bei verschiedenen Untersuchungen schon vergleichende Emissionsmessungen sowohl für Formaldehyd /24/ als auch für flüchtige organische Verbindungen /25/ und schwerflüchtige organische Verbindungen /26/ durchgeführt worden. Hierbei konnte für die modifizierte $0,02 \text{ m}^3$ - Emissionsprüfkammer die Eignung im Vergleich zu anderen Emissionsprüfkammern nachgewiesen werden.

Für Untersuchungen von Materialemissionen kommen in Deutschland 1 m^3 -Emissionsprüfkammern vielfach zum Einsatz. Seit mehreren Jahren ist auch eine kommerzielle VOC-Emissionsprüfkammer mit einem Volumen von 1 m^3 erhältlich /27/.

Unter Einbeziehung der Emissionsmesszellen (z.B. FLEC (**F**ield and **L**aboratory **E**-mission **C**ell) /28/) gehen die Volumina von Emissionsprüfzellen bzw. Emissionsprüfkammern von 35 ml (FLEC) bis mehr als 12 m^3 (große Formaldehyd-Emissionsprüfkammern /29/), das heißt über einen Volumenbereich von rund 6 Größenordnungen.

Allen oben genannten Standards gemeinsam ist die Temperatur von 23°C , bei der die Emissionsmessungen erfolgen. Bei der relativen Luftfeuchtigkeit bestehen unterschiedliche Festlegungen auf 45 % /29/ und 50 % /21, 22/.

Weitere wesentliche Kriterien, wie Luftaustauschrate (n) und Raumbeladung (a), bzw. der nach /21, 22/ als flächenspezifische Luftdurchflussrate bezeichnete Quotient aus Luftaustauschrate und Raumbeladung sind unterschiedlich festgelegt.

Hinsichtlich der Luftströmungsgeschwindigkeit ist in der Mehrzahl der Fälle ein Bereich von 0,1 bis 0,3 m/s /13/ bzw. $0,3 \pm 0,1$ m/s /29/ definiert. Der Abstand von der Probenoberfläche für die Messung der Luftströmungsgeschwindigkeit wird hierbei in /21/ auf 10 mm festgelegt.

Wenn es um die Bestimmung des Emissionsverhaltens von flüchtigen organischen Verbindungen in geringen Konzentrationen bis in den unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich geht, sind nicht nur die üblichen Parameter wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftaustauschrate und Luftströmungsgeschwindigkeit auf einem bestimmten Level konstant zu halten, sondern es sind darüber hinaus auch besondere, weitergehende Anforderungen an die Emissionsprüfkammern zu stellen, insbesondere:

- Inerte Emissionsprüfkammerwände [Glas oder Edelstahl (poliert)] zur Minimierung von Wandeffekten
- Manteltemperierung zur Minimierung von zeitlichen und räumlichen Temperatur-Gradienten
- Minimierung von Dichtungsmaterialien, die Eigenemissionen sowie Adsorptions- und Desorptionseffekte verursachen können
- Reinigungsfähigkeit der Emissionsprüfkammer, z.B. durch Ausheizen
- Reinstluftversorgung (VOC- und staubfrei)
- Reinstwasserversorgung (VOC- und partikelfrei)

Die Wahl weitgehend inerter Emissionsprüfkammerwandmaterialien ist dadurch begründet, dass Adsorptionseffekte an den Emissionsprüfkammerwänden möglichst gering gehalten werden, damit die Stoffkonzentration in der Luft nicht durch sogenannte Wandeffekte beeinflusst wird. Neben der Beeinflussung der Stoffkonzentration in der Luft während der Emissionsmessung können sich diese Wandeffekte auch bei nachfolgenden Untersuchungen in Form von Memory-Effekten aus der vorhergehenden Messung störend bemerkbar machen. Aus diesen Gründen ist auch grundsätzlich eine Blindwertbestimmung zwischen zwei Emissionsprüfkammerversuchen erforderlich, und für eine geeignete Desorption von möglicherweise an den Emissionsprüfkammerwänden adsorbierten organischen Verbindungen zu sorgen. Im Fall von extrem schwerflüchtigen Verbindungen aus dem Bereich der SVOC/POM können Wandeffekte gravierende Auswirkungen haben /26/.

Zur Vermeidung von Memory-Effekten empfiehlt sich bei größeren Emissionsprüfkammern die Reinigung durch Ausheizen bei hohen Temperaturen (400 - 450°C, thermische Desorption). Kleine Emissionsprüfkammern können zusätzlich neben dem Ausheizen bei hoher Temperatur (s.o.) einer Reinigung mit Lösemitteln unterzogen werden.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens wurden Emissionsprüfkammern mit Volumina von 0,02 m³ und 1 m³ eingesetzt, sowie BAM-Emissionsprüfzellen mit einem Volumen von 0,001 m³, die alle unter den gleichen Standard-Klimabedingungen von T = 23 °C und r.F. = 50 % betrieben wurden. Für alle Emissionsprüfkammern und -zellen wurde konsequent das Prinzip der Manteltemperierung eingesetzt.

Die Raumbeladung erfolgte in Abhängigkeit vom Produkttyp (z.B. Dämmstoffplatten, Rohrdämmung etc.) und orientierte sich dabei aufgrund fehlender Referenzdaten an der im Innenraum angewandten Fläche, die als solche geschätzt wurde. Als Basis für die anschließende Berechnung der Raumbeladung wurde hier auf den Modellraum mit einem Volumen von 17,4 m³ und einer Bodenfläche von 7 m² zurückgegriffen /DIN V ENV 13419-1 /21/. Bei Produkten, deren Oberfläche nicht berechnet werden konnte (z.B. PC-System), werden die stückspezifischen Luftdurchflussraten angegeben. Die Emissionsprüfkammer- bzw. -zellenparameter (Luftvolumenstrom, Temperatur, rel. Luftfeuchtigkeit, flächenspezifische Luftdurchflussrate etc.) sind im Ergebnisteil (Kap. 5) für jede Versuchreihe gesondert ausgewiesen.

Des weiteren waren alle Emissionsprüfkammern und -zellen mit dem gleichen Reinstluftversorgungssystem ausgestattet. Die Reinstluftversorgung erfolgte über einen ölfreien Kompressor, dessen Druckluft über eine nachgeschaltete Reinigungseinheit von Feuchtigkeit, VOC und Staub gereinigt wird. Die Reinigungseinheit (Ultrafilter Oilfreepac) besteht aus Vorfilter (Staub- und Aerosolabscheidung), Lufttrocknung (Heatless Dryer - Kieselgel mit automatischer Regeneration), Aktivkohlepatrone zur VOC-Absorption sowie Feinfilter und Nachfilter (Submikrofilter < 0,01 µm, Abscheidegrad 99,99999 %), um sowohl aus der Umgebungsluft zugeführten Feinstaub als auch Aktivkohleabrieb zurückzuhalten.

Die anschließende Befeuchtung der Luft auf die erforderliche relative Luftfeuchtigkeit erfolgte nach unterschiedlichen Prinzipien, entweder durch eine Mischbefeuchtung aus trockenem und feuchtem Teilstrom, über einen Taupunktbefeuchter oder einen Dampfbefeuchter.

Für die Befeuchtung wird hochreines Wasser verwendet. Es wird aus entsalztem Wasser gewonnen, das im Fall der Emissionsprüfkammern mit einem Volumen von $\leq 1\text{ m}^3$ zusätzlich über eine Nachreinigung (EASYpure UV D7402) zur weiteren Entsalzung und Entfernung von eventuell vorhandenen organischen Verbindungen geführt wird.

Ein Überblick über die in den einzelnen Emissionsprüfkammern eingestellten Parameter gibt Tab. 5.

Tab. 5: Darstellung der Parameter in den eingesetzten Emissionsprüfkammern.

	Einheit	1 m ³ - Emissions- prüfkam- mer	0,02 m ³ - Emissions- prüfkammer	BAM- Emissions- prüfzelle
Volumen	m ³	1	0,02	0,001
Wandmaterial		Edelstahl	Glas	Glas
Temperatur (T)	°C	23		
Relative Luftfeuchtigkeit (r.F.)	%	50		
Luftvolumenstrom (V°)	m ³ h ⁻¹	1	0,128	0,022
Luftaustauschrate (n)	h ⁻¹	1	5,6	22
Flächenspezifische Luftdurchflussrate ($q=n/L=V^\circ/A$)	m ³ m ⁻² h ⁻¹	produkt-, stückspezifisch		
Luftversorgung		Reinstluft		
Probenahme		PU-Schaum /(Tenax)		

Abweichungen von den in Tab. 5 genannten Parametern sind im Ergebnisteil zu den einzelnen Produktgruppen gesondert aufgeführt.

3.1 1 m³-Emissionsprüfkammer

Als 1 m³ - Emissionsprüfkammern wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine Standard-VOC-Emissionsprüfkammer der Firma Heraeus Vötsch Industrietechnik GmbH eingesetzt, die seit einiger Zeit kommerziell angeboten wird, der DIN V ENV 13419-1 entspricht und in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurde /27/ (Abb. 10).

Diese Emissionsprüfkammer weist einen Innenprüfraum aus Edelstahl mit geringer Rautiefe auf, der gegen die Umgebung hermetisch abgeschlossen ist, was unter anderem durch den über eine Magnetkupplung von außen angetriebenen Prüfraumventilator erreicht

wird. Die Klimatisierung der Emissionsprüfkammer erfolgt über Manteltemperierung und Taupunkt-Befeuchtung. Zur Reinigung der Emissionsprüfkammer existiert ein Ausheizsystem, mit dem durch thermische Desorption bei bis zu 240°C Memoryeffekte vermieden werden können.

Die Oberfläche der prinzipiell zur Adsorption schwerflüchtiger Verbindungen befähigten Wände und Einbauten beträgt rund 7 m².

Für die Luftprobenahme sind an den Probenahmestutzen nutzerseitig die Voraussetzungen geschaffen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 - 14 mm anzuschließen, zusätzlich sind 1/4"-Gewindestutzen vorhanden, zum Anschluss einer speziellen Probenahmehülse für hohe Probenahmeflussraten (in Abb. 10 nicht dargestellt).

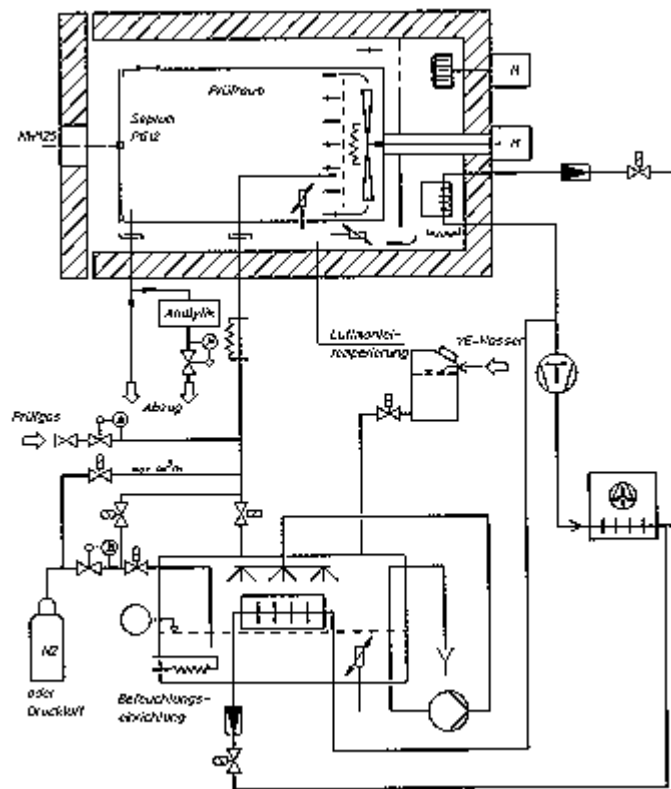


Abb. 10: Prinzipdarstellung der Standard-VOC-1 m³-Emissionsprüfkammer (Werkszeichnung Vötsch Industrietechnik GmbH)

Für die Untersuchungen wurde die Emissionsprüfkammer mit einer Luftaustauschrate von $n = 1/h$ betrieben.

3.2 0,02 m³ Emissionsprüfkammer

Die 0,02 m³-Emissionsprüfkammern (Abb. 11) basieren auf 20-l-Exsikkatoren in Anlehnung an DIN 55666 und sind weiter optimiert worden, damit sie der DIN V ENV 13419-1 entsprechen. Sie sind ebenfalls mit Zu- und Abluftführung, sowie 1 - 3 Probenahmestutzen versehen.

Die Luftströmungsgeschwindigkeit wird eingestellt über einen Propeller, der über eine Magnetkupplung mit dem außenliegenden drehzahlgeregelten Motor verbunden ist. Nach umfangreichen Vorversuchen kommen für die Lagerung der Propellerwelle in der Magnetkupplung emissionsprüfkammerseitig spezielle gedichtete Kugellager zum Einsatz, die nach sorgfältiger Reinigung der Oberflächen keine nachweisbaren Emissionen aufweisen.

Zuvor, unter Verzicht auf die Magnetkupplung, eingesetzte Teflon-Gleitlager haben sich wegen Verschleiß- und Abriebproblemen nicht bewährt. Auch trocken laufende Standard-Kugellager in der Magnetkupplung konnten wegen Reibungs- und Abriebproblemen nicht dauerhaft verwendet werden.

Die Einstellung der Luftaustauschrate wird über Nadelventil und Durchflussmesser vorgenommen. Die Abdichtung des Flansches zwischen Exsikkator und Tubusdeckel erfolgt mit einer 0,1 mm dicken Polyethyldichtung und variablen Spannzangen.

Für die Luftprobenahme sind an den Probenahmestutzen die Voraussetzungen geschaffen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 - 14 mm anzuschließen.

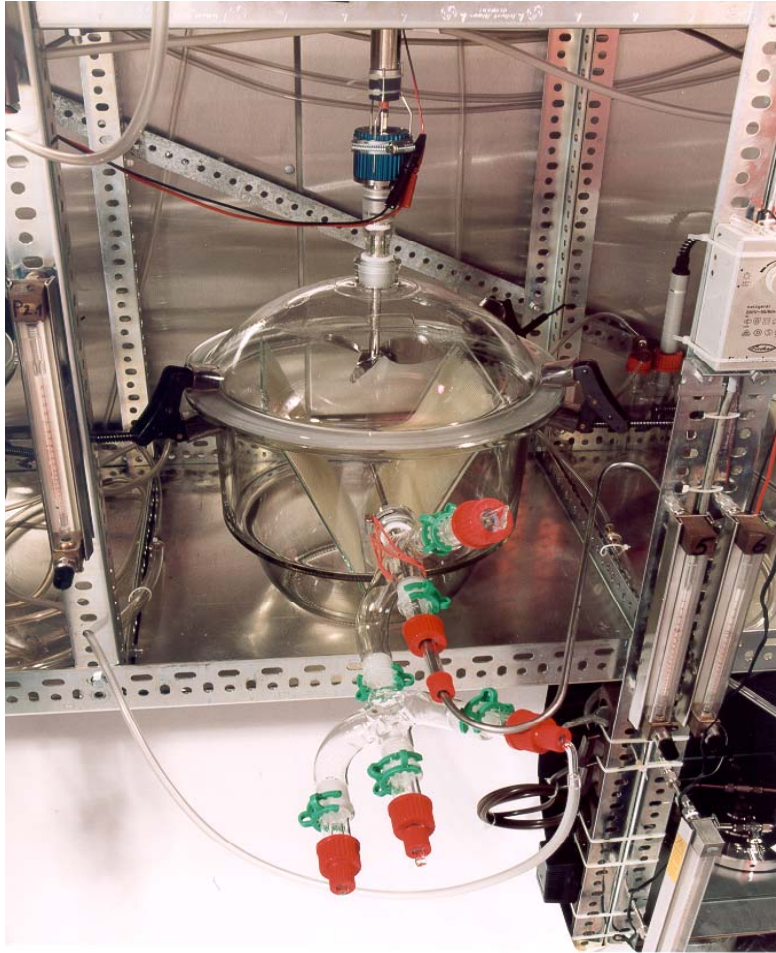


Abb. 11: Emissionsprüfkammer-Apparatur ($0,02 \text{ m}^3$ -) in der Klimakammer

3.3 BAM-Emissionsprüfzelle ($V = 0,001 \text{ m}^3$)

Die BAM-Emissionsprüfzelle ist in Abb. 12 dargestellt. Es handelt sich hierbei um das Oberteil eines Reaktionsgefäßes. Der Ventilator ist baugleich dem in der $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer verwendeten Systems, das für eine von der Luftaustauschrate bzw. vom Luftvolumenstrom unabhängige Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit an der Probenoberfläche und eine Homogenisierung der Prü fzellenluft sorgt. Der Durchmesser beträgt 15 cm und das Volumen $V = 0,001 \text{ m}^3$. Durch den etwa 1 cm breiten Schliff wird eine gute Abdichtung auf unstrukturierten Oberflächen gewährleistet. Der Volumenstrom beträgt $0,0221 \text{ m}^3/\text{h}$ und die Emissionsfläche $0,0177 \text{ m}^2$.

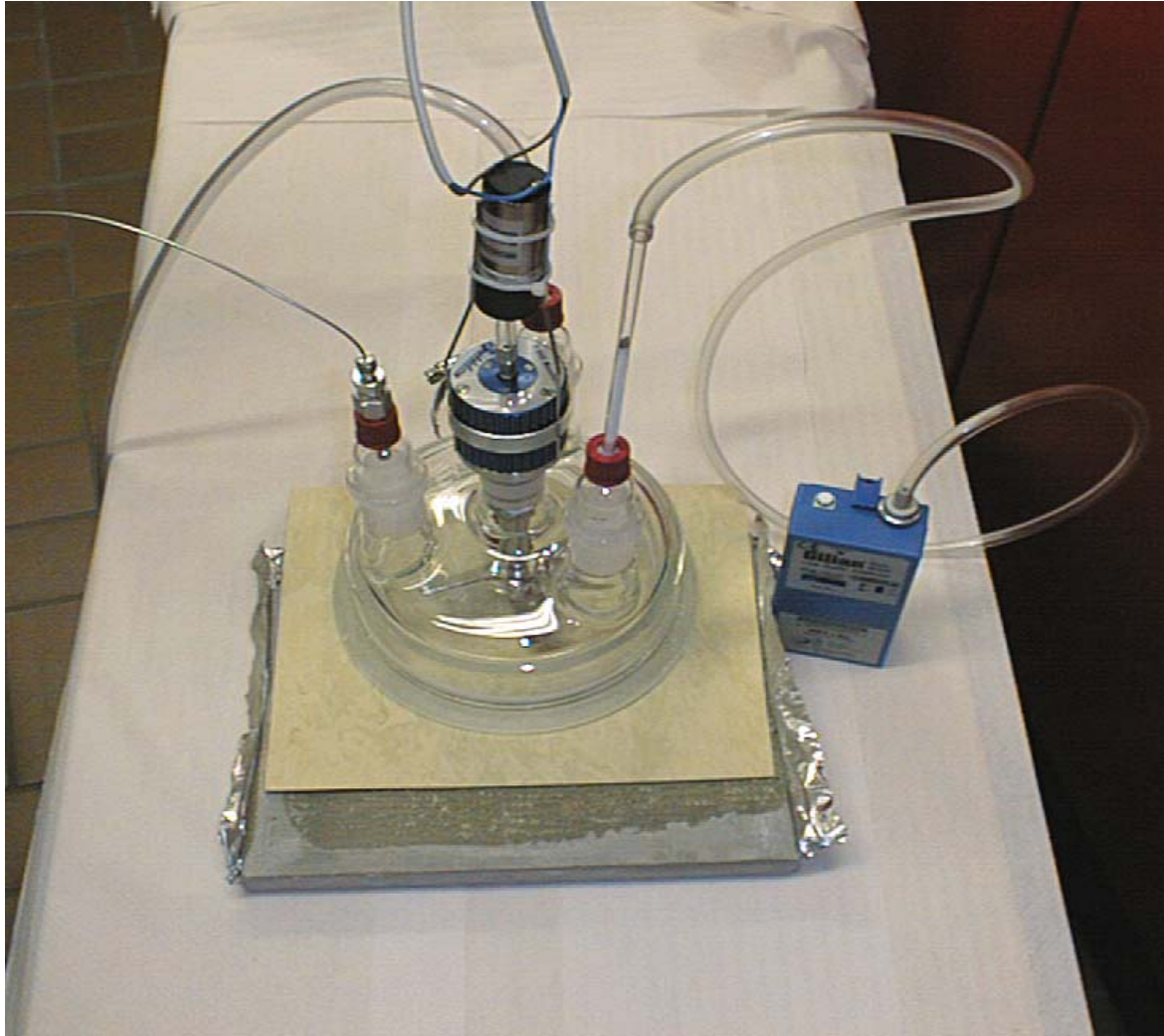


Abb. 12: BAM-Emissionsprüfzelle

3.4 Abschätzung von Wand-(Senken-)Einflüssen

Generell erfordert das Auftreten von Adsorptionseffekten bei Emissionsprüfkammern, z.B. an Emissionsprüfkammerwänden oder Einbauten, besondere Beachtung, insbesondere bei Messungen schwerflüchtiger Verbindungen (SVOC). Dies gilt besonders beim Vergleich unterschiedlicher Emissionsprüfkammern, wie auch beim Berechnen der flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$ aus der Konzentration, wenn sich keine stationären Verhältnisse eingestellt haben sollten.

Die beste Maßnahme zur Reduzierung von Adsorptionseffekten besteht in einer Minimierung von Adsorptionsflächen. Die relevante Größe ist dabei das Verhältnis von emittierender Fläche (Quelle) zu Wandfläche (Senke). Für die 0,001 m³ BAM-Emissionsprüfzelle (Wandfläche 0,044 m², Quellenoberfläche: 0,0177 m²) ergibt sich ein Wert von näherungsweise 0,40, für die 0,02 m³-Emissionsprüfkammer (Wandfläche: 0,373 m², Quellenoberfläche (Dämmmaterial): 0,103 m²) von 0,27 und für die 1 m³-Emissionsprüfkammer (Wandfläche: 7 m², Quellenoberfläche (Matratze): 1,41)

von 0,20. Die genannten Werte sind für ausgewählte Proben berechnet und variieren insbesondere für die 0,02 und 0,001 m³ Emissionsprüfkammer in Abhängigkeit vom untersuchten Produkt. Je größer der Wert ist, desto schneller sollten die Emissionsprüfkammerwände bezüglich der Adsorption/Desorption von Substanzen im Gleichgewicht mit der Emissionsprüfkammerluft stehen. Dann spielen Wandeffekte keine Rolle bei der Bestimmung von Emissionsraten.

4 Analytik der Flammschutzmittel in Emissionsproben

Für die Bestimmung der unter den gegebenen Bedingungen in der Emissionsprüfkammer vorliegenden Stoffkonzentrationen bzw. Emissionen sind geeignete Probenahme- und Analyseverfahren notwendig. Zur Entwicklung der Analysenmethode müssen die einzelnen Teilschritte (Probennahme, -vorbereitung, -lagerung, -aufbereitung, Messmethode) getestet und die Dimensionierungen und Parameter entsprechend angepasst werden. Zur Qualitätssicherung und Methodvalidierung der Analysenmethode muss eine Prüfung der Varianzenhomogenität des Kalibrierbereiches erfolgen und das Regressionsmodell (Linear, 2.Ordn., etc.) bestimmt werden. Die Abgrenzung des Arbeitsbereiches nach unten erfolgt über die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Die Richtigkeit wird mit Hilfe der Wiederfindung überprüft. Damit können die Einflüsse der Aufarbeitungsschritte auf die Messwertgewinnung aufgedeckt werden.

Für die Probenahme werden die zu analysierenden Emittenten über einen konstanten Luftstrom durch Adsorption an Polyurethanschaum bzw. Tenax TA (Polyphenylenoxid) angereichert.

Die Probenaufbereitung des PUR-Schaums erfolgt mittels Soxhlet- oder Ultraschallbadextraktion unter Verwendung geeigneter organischer Lösungsmittel. Die Auswahl des Lösungsmittels hinsichtlich Löslichkeit der Komponenten, Verhinderung von Querkontaminationen etc. ist Teil der Methodenentwicklung. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS). Bei diesem kombinierten Verfahren werden die Substanzen entsprechend ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften im gaschromatographischen System über eine geeignete Trennkapillare in Abhängigkeit von der Zeit getrennt. Die eigentliche Detektion und Quantifizierung erfolgt mit dem Massenspektrometer. Im Falle der Komponenten, die aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht mittels GC/MS analysiert werden können, erfolgt die chromatographische Trennung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die anschließende Detektion mittels UV-Detektor.

Leichterflüchtige Substanzen (z.B. TEP) werden mittels TENAX/Thermodesorption analysiert. Die auf TENAX (Polyphenylenoxid) angereicherten Substanzen werden durch Aufheizen direkt vom Adsorbens desorbiert und durch Kopplung mit dem GC/MS analysiert.

Da über das Emissionsverhalten der zu untersuchenden Flammschutzmittel keine Referenzdaten zur Verfügung stehen und allgemein über die zu erwartende Emission schwerflüchtiger Substanzen (SVOC) und hier insbesondere der Zielsubstanzen wenig bekannt ist, wurde bei der Auswahl der Emissionsprüfkammergrößen ($0,001 \text{ m}^3$, $0,02 \text{ m}^3$ oder 1 m^3) darauf geachtet, ein möglichst günstiges Quellen/

Senkenverhältnis zu erzeugen, d.h. die Produkte wurden in Abhängigkeit von ihrer Größe im möglichst geringsten Emissionsprüfkammervolumen vorgelegt.

Die Probenahmedauer wurde individuell in Abhängigkeit von der zu erwartenden Stoffkonzentration und dem Emissionsverlauf, der sich während der Versuchsdauer abzeichnet und der möglichst überprüft wurde, festgelegt und lag deutlich über der Mindestprobenahmedauer von 28 Tagen. Da davon ausgegangen wurde, dass in Abhängigkeit vom Dampfdruck und des überwiegend unbekannten, prozentualen Gehaltes des FSM im Produkt sehr geringe Konzentrationen im Spurenbereich zu erwarten waren, wurde mit Probenahmeverolumina zwischen 2 - 40 m³ gearbeitet, um eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit zu gewährleisten.

Vorbereitung

Alle Lösungsmittel und die zur Probenahme verwendeten PUR-Schäume wurden vor der Anwendung auf Störkontaminationen und Leerwerte hin überprüft. Glasgeräte und -materialien wurden nach Benutzung grundsätzlich bei 450 °C ausgeheizt, im Laborgeschirrspüler (VE-Wasser) gereinigt, danach bei 150 °C getrocknet und vor erneuter Verwendung mit Toluol (PBFSM) bzw. Aceton (POV) gespült. Um die lichtempfindlichen PBFSM vor lichtbedingter Zersetzung zu schützen, wurde Braunglas verwendet bzw. mit Aluminiumfolie vor Lichteinfall geschützt. (Verwendete Chemikalien und Materialien s. Kap. 9).

Anfertigung und Reinigung der PUR-Schäume/Tenax TA

Die Herstellung der PUR-Schäume erfolgt durch Ausstechen mit Hilfe eines Korkbohrers aus speziellen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten PUR-Schaum-Matten (GA 3035, Fa. Derenda). Die PUR-Schäume werden in Glasrohre (Länge: ca. 25 cm, Innen-Ø: 12 cm) überführt. Die Reinigung der PUR-Schäume erfolgt durch Soxhletextraktion unter Verwendung von Toluol (3 Std.) und Aceton (2 x 2 Std.) als Extraktionsmittel. Die Reinigung der Glasrohre erfolgt durch Ausheizen bei 450 °C, Waschen im Laborgeschirrspüler und anschließendem Spülen mit Aceton und Toluol (PBFSM) bzw. Aceton und Cyclohexan (POV).

Für die leichter flüchtigen Verbindungen (z.B. TEP) erfolgt die Probenahme mit einem mit Tenax TA gefüllten Glasrohr (Länge 178 mm, Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 4 mm, 200 mg Tenax AT (60 - 80 mesh) fixiert mit Glaswollstopfen. Das Probenahmeverolumen beträgt 1 l (100 ml min⁻¹). Vor der Probenahme sind die Tenax-Rohre mit Parathionmethyl, gelöst in Aceton, zu spiken.

4.1 Ausgewählte Leitsubstanzen für die Entwicklung der Analysenmethode

Polybromierte Flammschutzmittel

Für die Bestimmung der PBFSM wurden verfügbare Einzelsubstanzen und für nicht vorhandene Einzelkomponenten insbesondere der hochbromierten PBDE und PBB technische Formulierungen (Zusammensetzung s. Anhang 1) verwendet:

Technische Formulierung:

- PentaBDE (DE-71-Great Lakes)
- OctaBDE (DE-79-Great Lakes)
- DecaBDE (DE-83-R-Great Lakes)
- HexaBB (Firemaster BP-6)
- OctaBB (FR 250 13 A Dow Chemical)
- DecaBB
- HBCD (CD-75-P-Great Lakes)
- TBBPA (BA-59P-Great Lakes)

Einzelstandards:

- 4-MonoBDE (BDE3)
- 2,4'-DiBDE (BDE8)
- 2,4,6-TriBDE (BDE32)
- 2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)
- 2,3',4,4'-TetraBDE (BDE 66)
- 2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)
- 2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)
- 2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)
- 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
- 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
- 2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
- 2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)
- 2,2'-DiBB (BB4)
- 2,4',5-TriBB (BB31)
- 2,2',5,5'-TetraBB (BB52)
- 2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)
- 2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)
- TBBPA-ring-¹³C₁₂
- 3,3',4,4'-TetraBDE-ring-¹³C₁₂
- HB

Zur Bestimmung von TBBPA wurde mit Acetanhydrid nach Kap. 9.2 derivatisiert, als interner Standard diente TBBPA-ring-¹³C₁₂.

Phosphororganische Flammschutzmittel (POV)

Analog werden für die Bestimmung der POV verfügbare Einzelsubstanzen und für nicht vorhandene Einzelkomponenten technische Formulierungen verwendet:

Technische Formulierung:

- RDP*
- BDP*
- DPK*

Einzelstandards:

- TEP*
- TBP*
- TEHP*
- TBEP*
- TCEP*
- TCPP*
- TPP
- TPTP
- TMTP

Chlorparaffine (CP)

Für die Bestimmung der Chlorparaffine wurden folgende Einzelstandards und technische Formulierungen verwendet.

Technische Formulierung:

- CP-56*
- CP-70*

Einzelstandards:

- Dekan
- Undekan
- Dodekan
- Tridekan
- Tetradekan
- Pentadekan
- Hexadekan
- Heptadekan
- Oktadekan
- Nonadekan
- Eikosan
- Heneikosan
- Dokosan
- Trikosan
- Tetrakosan
- Pentakosan; Oktakosan
- Cyclodekan; Cyclododekan

* Diese Standards wurden von Herstellern freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

4.2 Betriebsparameter und –mittel der Analytik

4.2.1 Bestimmung der Polybromierten Flammschutzmittel (PBFSM)

4.2.1.1 GC/MS

Verwendetes GC/MS-System:

Agilent GC Series 6890/ Bear Instruments Kodiak 1200 (Massenbereich 10-1500 amu)

Trärgas	Helium
Säulenvordruck	5,8 Psi
Injektionssystem	Cool-on-Column-Injektor
Vorsäule	Deaktiviert, Fused Silica, 2 m, 0,53 mm ID
Restriktionskapillare	Deaktiviert, Fused Silica, 3 m, 0,18 mm ID
Transferline	310 °C
GC-Säule	DB-5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 µm d _F
Temperaturprogramm	70 °C (2 min)-20 °C/min-300 °C (15 min)
Ionisierungsmethode	EI; 70 eV; NCI (Reaktandgas: Methan)
Quellendruck NCI:	7 Torr (Methan)
Ion source T	200 °C (EI); 150 °C (NCI)
Detector voltage	1500 V
Emission current	200 µA

Für die Analyse bromierter Verbindungen ist die Elektronenstoßionisation (EI) als auch die Elektroneneinfang Negative Chemische Ionisation (NCI) unter Verwendung von Methan als Reaktandgas geeignet.

Vorteil der NCI gegenüber der EI ist die deutlich bessere Nachweisgrenze für bromierte Verbindungen. Der Nachteil der NCI besteht darin, dass die Struktur unbekannter Verbindungen mit dieser Methode nur schwer aufgeklärt werden kann, da wesentlich peakärmere Massenspektren erhalten werden, die als intensivstes Fragment bromierter Substanzen im wesentlichen die Bromisotope (79/81) liefern. Weitere Fragmente inklusive Molpeak sind ebenfalls zu beobachten, traten jedoch unter den gegebenen Bedingungen für die meisten Leitsubstanzen nur mit geringer Intensität auf. Das Auftreten und die Intensität zusätzlicher Fragmente bzw. des Molpeaks sind dabei abhängig vom Tune-Zustand des MS Systems.

Die EI bietet hier eine höhere Selektivität, da hier die Struktursicherung über mehrere charakteristische Fragmentationen erfolgt, die auch intensiv genug sind um zur Detektion im Single (SIM) bzw. Multiple Ion Monitoring-Modus herangezogen zu wer-

den. Nachteilig für die EI ist ein näherungsweise gleichbleibender Response für Verbindungen mit höherem Bromgehalt.

Beim Vermessen der Proben stellte sich heraus, dass mit der Verwendung der NCI für Verbindungen bis zu einer Bromanzahl von 6 zwar eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit bei Verwendung der Bromisotopmasse 79 zur Quantifizierung erreicht wurde ($<1\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$ absolut), diese aber aufgrund von Störkontaminationen in den Realproben nicht ausreichend spezifisch war und damit keine eindeutige Zuordnung der Signale zuließ. Da sich diese störende Matrixbelastung auf den vorderen Retentionszeitbereich begrenzte, konnten die später eluierenden, hochbromierten Verbindungen weiterhin mit NCI gemessen werden. Hier wurde im Einzelfall entschieden.

Aus den genannten Gründen wurden bromierte Substanzen mit einer Bromatomanzahl bis ≤ 6 unter Verwendung der EI analysiert und Verbindungen mit einer Bromanzahl ab 6 mit Hilfe der NCI detektiert. Für ausgewählte Proben erfolgte die zusätzliche Absicherung der Ergebnisse durch Verwendung beider Ionisierungstechniken.

Die Analyse der polybromierten Flammschutzmittel erfolgte im SIM-Modus (EI/NCI) unter Verwendung folgender Massenspuren (Quantifizierung: unterstrichene Massenspur; Massenspektren s. Anhang 2).

Hexabrombenzol	$M^+ + 4, M^+ + 6$	549.5, <u>551.5</u>
Hexabromcyclododecan	Br^- , $(M^- - 5\text{Br})$	79.3, 81.3, 157.8, <u>159.8</u>

Polybromierte Biphenyle

EI-Modus:

Dibromdiphenyl	$(M^+ - \text{Br}), (M^+ - \text{Br}) + 2, M^+ + 2$	<u>230.7</u> , 232.7, 311.6
Tribrombiphenyl	$(M^+ - 2\text{Br}), (M^+ - 2\text{Br}) + 2, M^+ + 2, M^+$	<u>229.8</u> , 231.7, 310.6, 389.6
Tetrabrombiphenyl	$(M^+ - 2\text{Br}) + 2, (M^+ - \text{Br}) + 2, (M^+ - \text{Br}) + 4, M^+ + 4$	<u>309.6</u> , 388.6, 390.5, 469.6
Pentabrombiphenyl	$(M^+ - \text{Br}) + 2, (M^+ - \text{Br}) + 4, (M^+ - \text{Br}) + 4, M^+ + 4$	<u>387.6</u> , 389.6, 468.6, 547.6
Hexabrombiphenyl	$(M^+ - 4\text{Br}) + 2, (M^+ - 4\text{Br}) + 4, (M^+ - 2\text{Br}) + 4, M^+ + 6$	<u>307.6</u> , 309.5, 467.6, 627.6

NCI-Modus:

Heptabrombiphenyl	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
Octabrombiphenyl	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
Nonabrombiphenyl	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
Decabrombiphenyl	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3

Polybromierte Diphenylether

EI-Modus:

Monobromdiphenylether	M^+ , $M^+ + 2$	<u>248.1</u> , 250.1
Dibromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{Br}), M^+ + 2, M^+ + 4$	<u>167.9</u> , 327.8, 329.8
Tribromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{Br}), (M^+ - 2\text{Br}) + 2, M^+ + 4$	245.9, <u>247.9</u> , 407.8

Tetrabromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{ Br}) + 2, (M^+ - 2\text{ Br}) + 4, M^+ + 4$	<u>325.8</u> , 327.8, 485.6
Pentabromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{ Br}) + 2, (M^+ - 2\text{ Br}) + 4, M^+ + 4$	<u>403.7</u> , 405.7, 563.6
Hexabromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{ Br}) + 4, (M^+ - 2\text{ Br}) + 6, M^+ + 6$	<u>483.7</u> , 485.6, 643.6
Heptabromdiphenylether	$(M^+ - 2\text{ Br}) + 4, (M^+ - 2\text{ Br}) + 6, M^+ + 6$	561.6, 563.6, 721.6

NCI-Modus:

Monobrom- bis

Hexabromdiphenylether	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
Heptabromdiphenylether	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
Octabromdiphenylether	$\text{Br}^-, (M^- - 5\text{ Br})$	<u>79.3</u> , 81.3, 406.5, 408.5
Nonabromdiphenylether	$\text{Br}^-, (M^- - 5\text{ Br})$	79.3, 81.3, <u>486.4</u> , 488.4
Decabromdiphenylether	$\text{Br}^-, (M^- - 6\text{ Br})$	<u>79.3</u> , 81.3, 486.6, 488.6

Intern Standard

NCI: $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TetraBDE	Br^-	<u>79.3</u> , 81.3
El: $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TetraBDE	$M^+ + 2, M^+ + 4$	495.6, <u>497.6</u>

(Diacetyl)-TBBPA	$(M^+ - (\text{CH}_3/2\text{COCH}_3)) + 4/+6,$ $(M^+ - 2\text{COCH}_3 + 6, (M^+ - \text{COCH}_3) + 4/+6$	<u>528.6</u> , 530.6, 545.7, 585.8, 587.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -(Diacetyl)-TBBPA	$(M^+ - (\text{CH}_3/2\text{COCH}_3)) + 4/+6,$ $(M^+ - 2\text{COCH}_3 + 6, (M^+ - \text{COCH}_3) + 4/+6$	536.7, 538.7, <u>555.8</u> , 557.8, 597.8

4.2.1.2 Reproduzierbarkeit des GC/MS Systems für PBFSM

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden Mehrfachbestimmungen ($n=10$) für ausgewählte Leitsubstanzen durchgeführt (Konz: $250 \text{ pg } \mu\text{l}^{-1}$). Die Flächen (A) der Leitsubstanzen wurden durch die Fläche des internen Standards (A_{IS}) $3,3',4,4'$ -TetraBDE-ring- $^{13}\text{C}_{12}$ bzw. Diacetyl-TBBPA-ring- $^{13}\text{C}_{12}$ für Diacetyl-TBBPA korrigiert. Tab. 6 gibt die relative Standardabweichung RSD (%) der A/A_{IS} Werte wieder.

Tab. 6: Reproduzierbarkeit des Kodiak 1200/Bear Instruments ($n = 10$).

	<i>EI-Modus</i>	<i>NCI-Modus</i>
	<i>RSD%</i>	<i>RSD%</i>
2,2'-DiBB (BB4)	2,99	12,71
2,4',5-TriBB (BB31)	2,74	
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	1,73	
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	2,01	
2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)	2,23	
2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-DecaBB (BB209)	3,78	
4-MonoBDE (BDE3)	1,05	
2,4'-DiBDE (BDE8)	1,51	
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,19	
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,51	
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	2,05	5,43
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)	2,21	
2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)	3,53	
2,2'3,3'4,4'5,5',6,6'-DecaBDE (BDE209)	2,5	6,77
HB	2,64	7,71
HBCD	2,6	
Diacetyl-TBBPA	4,06	

Hierbei zeigt sich, dass die Reproduzierbarkeit bei Verwendung der NCI instabiler ist als bei Verwendung der EI. Dies wurde nicht durchgängig beobachtet, möglicherweise ist diese Schwankung auf die Instabilität des Methangasdruckes zurückzuführen.

4.2.1.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze der PBFSM

Um die gerätespezifische Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) des MS zu ermitteln, wurde das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) einer Standardlösung für ausgewählte Leitsubstanzen bestimmt.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze berechnet sich wie folgt:

$$NG = 3 \cdot \text{Peakfläche}_{\text{Rauschen}} \cdot c_{\text{Subst}} / \text{Peakfläche}_{\text{Subst}} \quad [1]$$

$$BG = 10 \cdot \text{Peakfläche}_{\text{Rauschen}} \cdot c_{\text{Subst}} / \text{Peakfläche}_{\text{Subst}} \quad [2]$$

Die Bestimmung erfolgte in Abhängigkeit von der jeweiligen Leitsubstanz im EI- oder im NCI-Modus. Substanzen, die im NCI-Modus gemessen wurden, sind mit einem Stern gekennzeichnet (Tab. 7).

Tab. 7: Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Leitsubstanzen in [pg µl⁻¹].

Leitsubstanzen	NG [pg µl ⁻¹]	BG [pg µl ⁻¹]
2,2'-DiBB (BB4)	2,1	6,9
2,4',5-TriBB (BB31)	0,96	3,3
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	1,7	5,7
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	2,3	7,6
2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)	4,3	14,4
2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'DecaBB* (BB209)	9,7	32,7
4-MoBDE (BDE3)	0,3	1
2,4'-DiBDE (BDE8)	1,3	4,4
2,4,6-TriBDE (BDE32)	0,6	2,1
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	1,1	3,5
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE66)	1,1	3,8
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	1,1	3,6
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	0,8	2,8
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	1,5	4,8
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)	1,1	3,7
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)	1,2	3,9
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)	1,5	5,1
2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)*	0,8	2,5
2,2'3,3'4,4'5,5',6,6'-DeBDE (BDE209)*	10,8	36
HB	4,3	14,2
HBCD*	4,7	15,7
Diacetyl-TBBPA	4,5	15

* Bestimmung erfolgte im NCI-Modus

4.2.1.4 Überprüfung der Varianzenhomogenität

Zur Überprüfung der Varianzenhomogenität wurden jeweils 10 Standardproben der niedrigsten (x_1) sowie der höchsten (x_N) Konzentration ausgewählter Leitsubstanzen des vorläufigen Arbeitsbereiches (5-10000 pg/µl) getrennt analysiert.

<i>Leitsubstanzen</i>	
<i>2,2'-DiBB (BB4)</i>	<i>4-MoBDE (BDE3)</i>
<i>2,4',5-TriBB (BB31)</i>	<i>2,4'-DiBDE (BDE8)</i>
<i>2,2',5,5'-TetraBB (BB52)</i>	<i>2,4,6-TriBDE (BDE32)</i>
<i>2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)</i>	<i>2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)</i>
<i>2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)</i>	<i>2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)</i>
<i>2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-DecaBB (BB209)</i>	<i>2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)</i>
<i>HB</i>	<i>2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)</i>
<i>HBCD</i>	<i>2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE(BDE190)</i>
<i>Diacetyl-TBBPA</i>	<i>2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeBDE(BDE209)</i>

Die Varianzen der jeweiligen beiden Messwertserien wurden mittels F-Test auf Homogenität untersucht /35/.

$$PW = s_N^2 / s_1^2$$

$$F (f_1=8; f_2=8, P 99\%); F=6,03$$

Für den vorgegebenen Arbeitsbereich und in Abhängigkeit von der jeweiligen Nachweisgrenze (siehe auch Tabelle 6) lagen die für die vorgegebenen Leitsubstanzen ermittelten Prüfwerte zwischen 0,41 und 4,99 und damit unter dem F-Wert. Varianzenhomogenität ist somit gegeben.

4.2.1.5 Linearitätsbereich der PBFSM

Zur Überprüfung der Linearität der eingesetzten Kalibrierfunktion wurden drei Konzentrationsbereiche (5-205 pg μl^{-1} (I), 200-1000 pg μl^{-1} (II), 1000-10000 pg μl^{-1} (III); je 5 Kalibrierlösungen, äquidistant; Interner Standard: 3,3',4,4'-TetraBDE-ring- $^{13}\text{C}_{12}$) mittels Anpassungstest nach Mandel untersucht (Gleichung 3 und 4). Für TBBPA erfolgte die Überprüfung der Linearität als Diacetylderivat. Hierzu wurden die Konzentrationsbereiche I-II (Interner Standard: TBBPA-ring- $^{13}\text{C}_{12}$) nach Kap. 9.2 derivatisiert und analysiert.

$$DS^2 = (N-2) s_1^2 - (N-3) s_2^2 \quad [3]$$

$$PW = DS^2 / s_2^2 \quad [4]$$

$$N = 10$$

s_1^2 = Reststandardabweichung der Funktion 1. Grades

s_2^2 = Reststandardabweichung der Funktion 2. Grades

Aus den Reststandardabweichungen s_1 (der linearen Kalibrierfunktion 1. Grades) und den Reststandardabweichungen s_2 (der Kalibrierfunktion 2. Grades) wird die Differenz der Varianzen DS^2 berechnet. Für den F-Test wird der Prüfwert PW berechnet und mit dem Tabellenwert F ($f_1 = 1$, $f_2 = N-3$, $P = 99\%$) verglichen.

Für folgende Leitsubstanzen wurde die Linearität im NCI- bzw. im EI-Modus überprüft:

Leitsubstanzen	
2,2'-DiBB (BB4)	4-MoBDE (BDE3)
2,4',5-TriBB (BB31)	2,4'-DiBDE (BDE8)
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	2,4,6-TriBDE (BDE32)
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)
2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)	2,3',4,4'-TetraBDE (BDE66)
2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-DecaBB (BB209)	2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)
HB	2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)
HBCD	2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)
Diacetyl-TBBPA	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
	2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE (BDE190)
	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeBDE (BDE209)

Die für die Konzentrationsbereiche I-III ermittelten Prüfwerte lagen für alle untersuchten Leitsubstanzen unter dem F-Wert von 12,25. Die relativen Verfahrenstandardabweichungen V_{xo} der linearen Kalibrierfunktionen lagen zwischen 2-12 % im EI-Modus und zwischen 1-8 % im NCI-Modus.

4.2.1.6 Probenextraktion/Wiederfindung

Um eine möglichst quantitative Extraktion der zu untersuchenden Leitsubstanzen zu gewährleisten, wurde in Anlehnung an Literaturvorgaben mit Toluol extrahiert /19, 20/.

Zur Reinigung der verwendeten Soxhlet-Apparaturen wurde inklusive Glasfaserhülse 2 Std. mit Aceton und 2 Std. mit Toluol vorextrahiert.

Da keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung standen, wurden zur Simulation von Realproben PUR-Schäume mit Leitsubstanzen der PBFMS unter gleichzeitiger Zugabe von 10 ng $^{13}\text{C}_{12}$ - 3,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether aufgestockt. Hierbei wurden zwei Konzentrationsbereiche (8 ng/Leitsubstanz und 110 ng/Leitsub-

stanz) anhand von Doppelbestimmungen mit einer Extraktionsdauer von je 4 Std. getestet.

Die relative Wiederfindung (WF) definiert sich aus dem Verhältnis zwischen gefundenem Mittelwert aus Mehrfachmessungen mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens unter Wiederholbedingungen ($\bar{x}$) und dem konventionell richtigem Wert x_{Soll} (Gleichung 1), bezogen auf 100 %.

$$WF = \frac{\bar{x}}{Soll} \cdot 100\% \quad [5]$$

Die Extrakte wurde am Rotationsverdampfer (50 °C) auf 1-2 ml eingeeengt, im Stickstoffstrom auf 20 µl aufkonzentriert und die Wiederfindung für die Leitsubstanzen bestimmt. Hierbei erfolgte auch die Kontrolle des $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TetraBDE-Standards. Zur Bestimmung der Wiederfindung von TBBPA wurde nach Kap. 9.2 derivatisiert. Die ermittelten prozentualen Wiederfindungen sind in Tab. 8 enthalten.

Tab. 8: Wiederfindung (n=2) von ausgewählten Leitsubstanzen der PBFSM (8 ng/Komponente und 110 ng/Komponente) für die Soxhletextraktion mit Toluol.

	8 ng/Komponente WF%	110 ng/Komponente WF%
2,2'-DiBB (BB4)	70	78
2,4',5-TriBB (BB31)	78	83
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	108	99
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	115	105
2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)	105	106
2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-DecaBB (BB209)	42	60,1
4-MonoBDE (BDE3)	142	70,6
2,4'-DiBDE (BDE8)	93,5	65,8
2,4,6-TriBDE (BDE32)	70,4	76,3
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	66,5	63
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE66)	83,2	
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	104	
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	71,3	62
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	69,3	
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)	74,6	
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)	69,1	64
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)	69	
2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)	97,2	
2,2'3,3'4,4'5,5',6,6'-DeBDE (BDE209)	35,1	45,1
HB	86,8	63
HBCD	75	116
Diacetyl-TBBPA	117	84
$^{13}\text{C}_{12}$ - 3,3',4,4 TetraBDE	85	74

Die Wiederfindungen über 100 % z.B. für 4-MonoBDE sind stark durch Matrixüberlagerungen beeinflusst, die sich hier insbesondere bei niedrigen SIM-Massen bemerkbar machen. Verluste bei der Wiederfindung treten auf durch Co-Destillationseffekte

während des Einengens am Rotationsverdampfer und beim Umfüllen der Probe während der Probenaufarbeitung. Vergleichend wurden die Extrakte nach wiederholter Soxhletextraktion unter Aufblasen von Stickstoff von 110 ml auf 20 µl aufkonzentriert. Die Wiederfindung lag für alle Leitsubstanzen für beide Konzentrationsbereiche um 100%. Ein Wechsel des Lösungsmittels unter Verwendung von Hexan/Aceton (50:50) lieferte insgesamt eine bessere Wiederfindung, jedoch war insbesondere für den niedrigen Massenbereich eine Erhöhung der Matrixbelastung zu beobachten. Eine Erhöhung der Extraktionsdauer auf 8 Std. ergab keine Verbesserung der Wiederfindung. Aus Effizienz- und Kostengründen wurde weiterhin am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Als Extraktionsmittel wurde Toluol verwendet.

Jede extrahierte Emissionsprobe wurde aufgrund der genannten Matrixprobleme auf minimal 200 µl eingengt und analysiert. Zur Korrektur der Wiederfindung der ausgewählten Leitsubstanzen wurde zu jedem PUR-Schaum vor der Extraktion 20 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether (Soll: 100 pg µl⁻¹) und 40 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA (Soll: 200 pg µl⁻¹) gegeben.

4.2.1.7 Durchbruchskontrolle

Zur Überprüfung des Durchbruchs der adsorbierten Substanzen während der Probenahme mit PUR-Schaum und damit auftretender Verluste wurden zur Simulation einer Realprobe PUR-Schäume mit jeweils 400 ng der in Tabelle 7 genannten Leitsubstanzen aufgestockt. Der PUR-Schaum (1) wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels in ein Glasrohr überführt und anschließend ein weiterer PUR-Schaum (2) nachgeschaltet (Abb. 13).

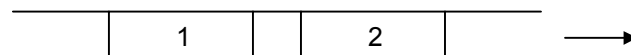


Abb. 13: Aufgestockter PUR-Schaum (1) und Kontrollschaum (2) im Probenahmeglasrohr.

Es wurde insgesamt ein Luftvolumen von 20 m³ gezogen. Die PUR-Schäume wurden getrennt voneinander wie in Kap. 4.2.1.6 beschrieben extrahiert und überprüft. Im Kontrollschaum wurde 4-MonoBDE, 2,4'-DiBDE und 2,2'-DiBB mit einem Anteil zwischen 0,5 und 2 % des Gesamtgehaltes nachgewiesen. Für alle weiteren Leitsubstanzen entsprach die prozentuale Wiederfindung nach Extraktion des aufgestockten PUR-Schaums (1) der in Kap 4.2.1.6 ermittelten Wiederfindung.

4.2.1.8 Ergebnisse der BSEF/Quasimeme Interlaboratory Study

Im Rahmen einer Kooperation von *BSEF (Bromine Science Environmental Forum, Brüssel, Belgien)*, des *Netherlands Institute for Fisheries Research (Ijuiden, Niederlande)* und des *Quasimeme Programms, FRS Marine Laboratory (Aberdeen, Großbritannien)*, wurde die zweite internationale Studie zur Analytik polybromierter FSM in verschiedenen Umweltmatrices sowie zweier Standardlösungen (QBC001SS, QBC002SS) im Zeitraum 1. November 2001 und 15. März 2002 durchgeführt. Die Studie beinhaltete die Analyse unter anderem von BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE209, HBCD, TBBPA. Insgesamt waren 36 Labore beteiligt. Zur analytischen Qualitätssicherung im Rahmen des Projektes wurden die Gehalte in den genannten Standardlösungen bestimmt. Die dargestellten Grafiken sind Kopien aus dem Abschlussbericht „BSEF / Quasimeme Interlaboratory Study on brominated flame retardants“, Quasimeme Exercise 524 /58/.

Ausgewählte Ergebnisse für das tetrabromierte BDE47, das decabromierte DecaBDE und HBCD sind in den Abb. 14, Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt.

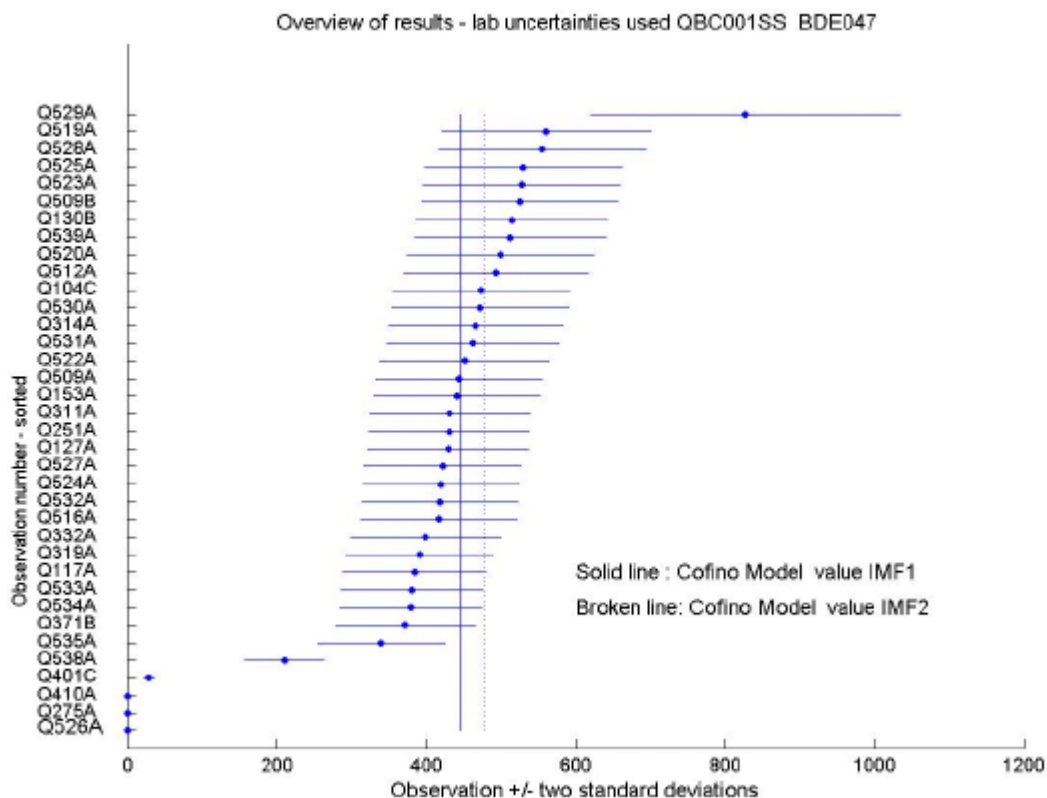


Abb. 14: Ergebnisse der Quantifizierung von BDE47 in einer Lösung unbekannter Konzentration.

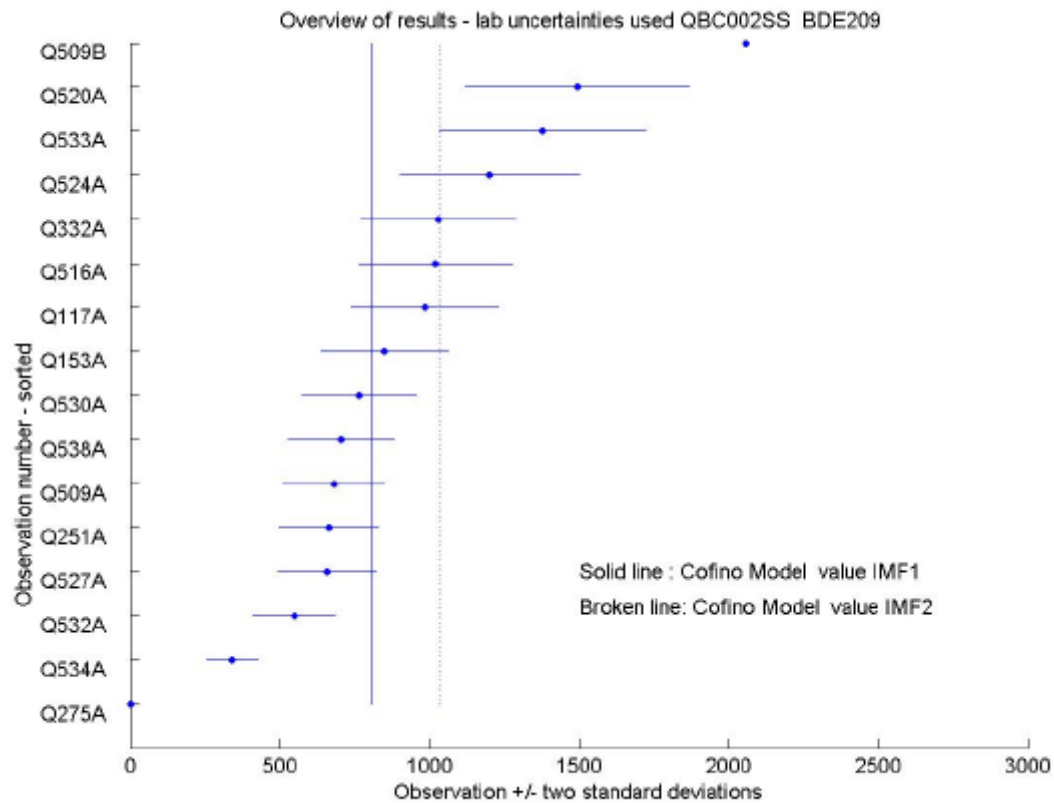


Abb. 15: Ergebnisse der Quantifizierung von BDE209 in einer Lösung unbekannter Konzentration.

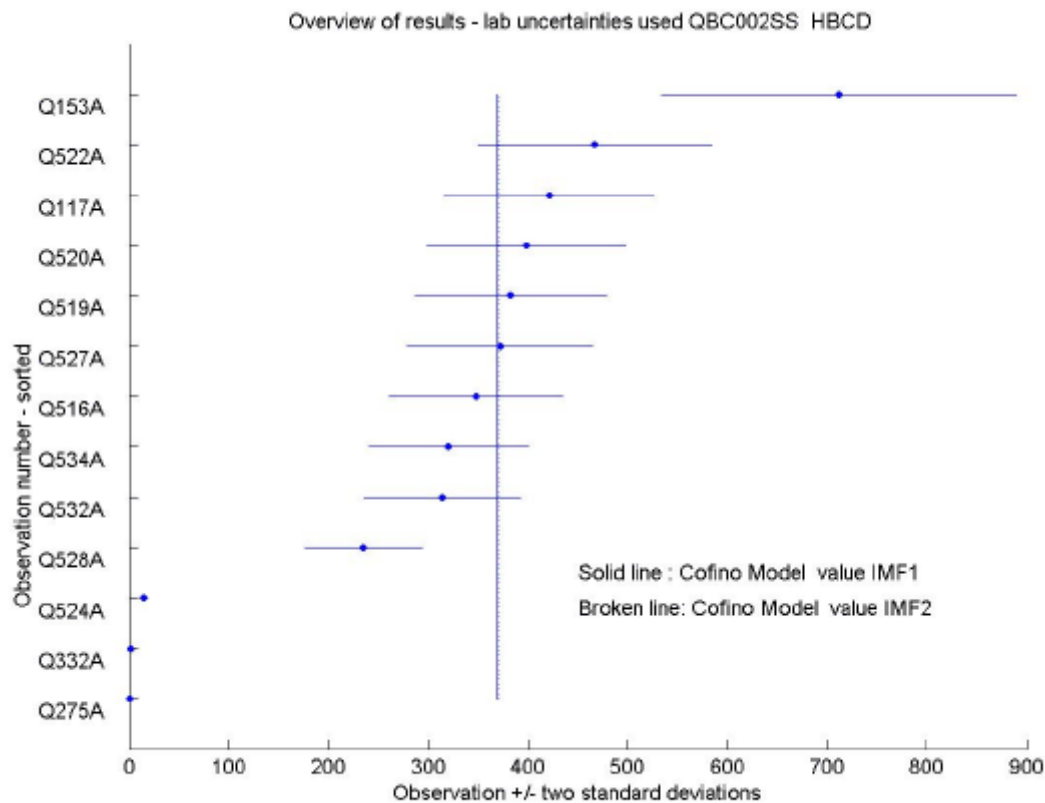


Abb. 16: Ergebnisse der Quantifizierung von HBCD in einer Lösung unbekannter Konzentration.

Der Laborcode wird hier aus Geheimhaltungsgründen nicht offengelegt. Die ermittelten Ergebnisse für BDE47, HBCD sowie DecaBDE lagen innerhalb von +/- zwei Standardabweichungen, die Durchführung der Analyse war somit im Rahmen der vorgegebenen Bedingungen erfolgreich.

4.2.2 Bestimmung der Phosphororganischen Flammschutzmittel (POV)

4.2.2.1 GC/MS

Verwendetes GC/MS-System:

GC 5890 Series 2 / HP MSD 5971A/ (Massenbereich 50-600 amu)

Trärgas	Helium
Säulenvordruck	5,8 Psi
Injektionssystem	Gerstel , PTV (KAS3)
Injektortemperaturprogramm	70 °C - 10 °C s ⁻¹ bis 280 °C - 5min
Transferline	280 °C
GC-Säule	HP-5-ms; 30 m; 0,25 mm ID; 0,25 µm d _F
Temperaturprogramm	70 °C (1 min) - 10 °C min ⁻¹ - 300 °C (5 min)
Ionisierungsmethode	El; 70 eV
Detector voltage	2000 V

Die Analytik der phosphororganischen Flammschutzmittel mittels GC/MS erfolgt im SIM-Modus unter Verwendung nachfolgend aufgelisteter Massenspuren (Tab. 9). Ein Ion (Masse = QM) dient zur Quantifizierung, die beiden anderen Ionen (Masse = IM1, IM2) dienen zur besseren Absicherung der Peakzuordnung.

Tab. 9: Verwendete Massenspuren QM, IM1 und IM2.

Substanz	Kürzel	QM	IM1	IM2
Tri(n-butyl)phosphat	TBP	99	125	155
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	249	143	251
Tris(2-chloroisopropyl)phosphat	TCPP	125	99	157
Parathionmethyl	ISTD	263	109	127
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphat	TDCP	75	191	209
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	99	113	211
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP	299	125	199
Triphenylphosphat	TPP	326	169	215
Diphenylkresylphosphat	DPK	340	168	243
Tris(m-tolyl)phosphat	TMTP	243	165	368
Tris(p-tolyl)phosphat	TPTP	243	165	368
Recorcinol-bis-(diphenylphosphat)	RDP	77	170	574
9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid	DOPO	216	168	199

Für die Bestimmung von TEP wird nachfolgendes GC/MS-System verwendet:
GC 5890 Series II PLUS / HP MSD 5972/ (Massenbereich 50-550 amu)

Trägergas	Helium
Säulenvordruck	1 bar
Injektionssystem	Gerstel , PTV (KAS3); TDSA
Injektortemperaturprogramm	TDSA: 40 °C - 40 °C min ⁻¹ bis 290 °C – 5 min KAS3: -150 °C – 10 °C s ⁻¹ bis 290 °C – 5 min
Transferline	320 °C
GC-Säule	Rt _x 200 (30m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Temperaturprogramm	40 °C (4min), 5 °C min ⁻¹ bis 140 °C 10 °C min ⁻¹ bis 240 °C, 25 °C min ⁻¹ bis 290 °C (3 min)
Detektor:	280 °C
Detector voltage	2450 V

4.2.2.2 HPLC/UV

Verwendetes HPLC/UV-System:
Agilent HP1100 mit Diode Array Detector 1

Lösemittel	Solvent A: 30% Acetonitril Solvent B: 70% Wasser
Vorsäule	RP C-18; 2 cm × 2,0 mm ID; 5 µm d _F
HPLC-Säule	Hypersil C-18; 12,5 cm × 2,0 mm ID; 5 µm d _F
Fluss	0,20 ml min ⁻¹
Säulentemperatur	35 °C
Gradientenprogramm	70 % Solvent B (bis 5min) - 0% Solvent B (bis 35 min) - 70 % Solvent B (bis 50 min)
UV-Detektor	
Wellenlänge	210 nm
Referenzwellenlänge	360 nm

4.2.2.3 Reproduzierbarkeit des GC/MS und HPLC/UV Systems für POV

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden Mehrfachbestimmungen ($n=10$) für ausgewählte Substanzen in unabhängigen Experimenten für jeweils zwei verschiedene Konzentrationen durchgeführt. Tab. 10 und Tab. 11 gibt die relative Standardabweichung *RSD* (%) der Werte wieder.

Tab. 10: Reproduzierbarkeit des HP5971/MSD ($n = 10$).

	$c, \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$	<i>RSD</i> , %	$c, \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$	<i>RSD</i> , %
<i>TBP</i>	5,3	2,3	10,6	2,7
<i>TCP</i>	5,1	4,4	10,2	5,6
<i>Parathionmethyl</i>	2,5	6,0	2,5	5,6
<i>TPP</i>	5,8	7,8	11,7	3,2
<i>DPK</i>	5,3	2,8	10,7	3,4
<i>TMTP</i>	5,5	6,1	11,0	3,8
<i>TPTP</i>	5,0	5,4	9,9	3,4
<i>DOPO</i>	0,7	6,6	1,9	5,5

Tab. 11: Reproduzierbarkeit des HP1100/UV ($n = 10$).

	$c, \mu\text{g ml}^{-1}$	<i>RSD</i> , %	$c, \mu\text{g ml}^{-1}$	<i>RSD</i> , %
<i>TPP</i>	11,65	0,9	5,83	0,8
<i>RDP</i>	4,57	2,3	1,83	1,2
<i>BDP</i>	3,78	2,9	1,51	2,0

4.2.2.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenze der POV

Um die gerätespezifische Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) des MS- und UV-Detektors zu bestimmen, wurde das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) einer Standardlösung für ausgewählte Substanzen bestimmt (Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze siehe Kap. 4.2.1.3, Tab. 12).

Tab. 12: Nachweis- und Bestimmungsgrenze ausgewählter Leitsubstanzen in $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$.

	$NG, \text{pg } \mu\text{L}^{-1}$	$BG, \text{pg } \mu\text{L}^{-1}$
<i>TBP</i>	10	31
<i>TCP</i>	17	55
<i>TD</i>	90	304
<i>TP</i>	19	63
<i>TmTP</i>	52	174
<i>TP</i>	58	193
<i>DOPO</i>	15	51
<i>TPP*</i>	73	243
<i>RDP*</i>	57	190
<i>BDP*</i>	40	133
	$NG, \mu\text{g m}^{-3}$	$BG, \mu\text{g m}^{-3}$
<i>TEP**</i>	5	15

* Bestimmung mittels HPLC/UV

** Bestimmung mittels TENAX/Thermodesorption

4.2.2.5 Kalibrierungen

Zur Kalibrierung der Standardsubstanzen wurden entsprechende Standardmischungen für die GC/MS und HPLC/UV-Analytik hergestellt und in Dreifachbestimmung analysiert. Die Quantifizierung mittels GC/MS erfolgt analog zu den Realproben im SIM-Modus mit jeweils 3 Ionen pro Substanz (siehe Tab. 9).

Die Linearität der Kalibrierfunktionen ist für alle untersuchten phosphororganischen Verbindungen im jeweiligen Konzentrationsbereich gegeben (Abb. 17, Abb. 18, Abb. 19). Einzige Ausnahme bildet hier BDP.

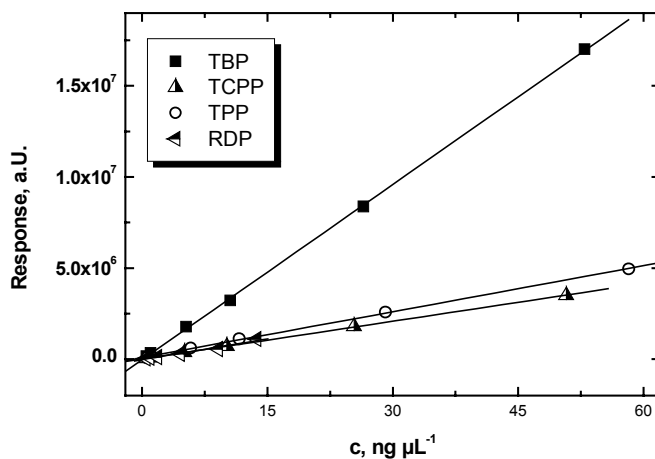


Abb. 17: Kalibrierfunktion von TBP, TCPP, TPP und RDP (GC/MS).

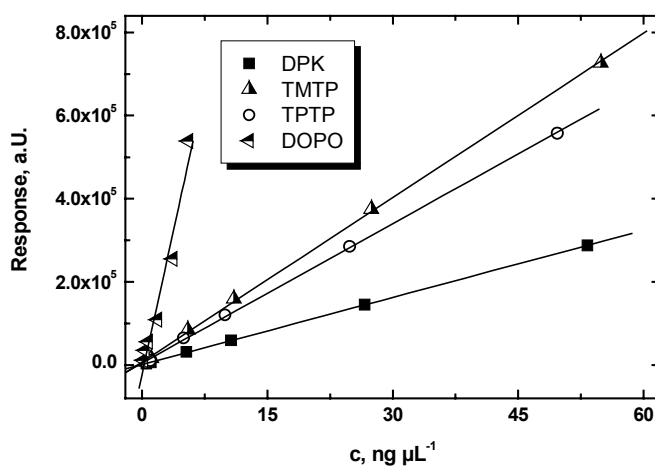


Abb. 18: Kalibrierfunktionen von DPK, TMTP, TPTP und DOPO (GC/MS).

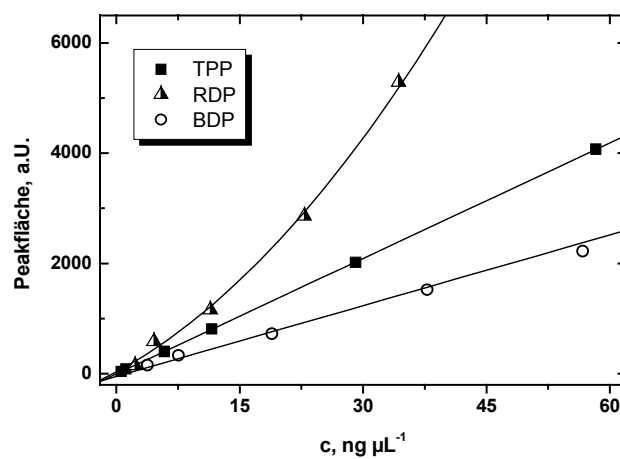


Abb. 19: Kalibrierfunktionen von TPP, RDP und BDP (HPLC/UV).

Die Tab. 13 listet die Konzentrationsbereiche der Kalibrierungen auf, zusätzlich ist der Korrelationskoeffizient angegeben. Kalibrierungen, die mit einem Stern versehen sind, beziehen sich auf HPLC/UV.

Tab. 13: Konzentrationsbereich in $[ng \mu l^{-1}]$ und Korrelation der Kalibrierungsfunktion.

	Konzentrationsbereich $[ng \mu l^{-1}]$	Korrelationskoeffizient
TBP	0,03 - 52,95	0,99998
TCPP	0,06 - 50,75	0,99994
TPP	0,06 - 58,25	0,99969
DPK	0,72 - 53,3	0,99996
TmTP	0,17 - 54,9	0,99973
TpTP	0,19 - 49,7	0,99977
DOPO	0,05 - 5,55	0,97778
RDP	0,19 - 15,7	0,98627
BDP*	0,13 - 56,7	0,99770

4.2.2.6 Probenextraktion/Wiederfindung

Zur Entwicklung der Probenaufarbeitung wurden die beiden Varianten Soxhlet- und Ultraschallbadextraktion anhand der Wiederfindungen miteinander verglichen, um eine optimale Aufarbeitung zu gewährleisten. Die Experimente erfolgen jeweils in drei unabhängigen Experimenten (zuzüglich eines Leerwertes) in einem mittleren Konzentrationsbereich mit Doppelbestimmung. Die mit den entsprechenden POV dotierten PUR-Schäume werden mit Aceton unter Verwendung von Toluol als Keeper extrahiert. Die Aufarbeitung mittels Soxhlet-Extraktion erfolgte jeweils für 4, 6 und 8 h, mittels Ultraschallbad für 2×20 bzw. 3×20 min. Anhand der Ergebnisse zeigte sich, dass die günstigste Extraktionsdauer für die Soxhlet-Apparatur 6 h beträgt, für die Extraktion mittels Ultraschallbad eine Dauer von 3×20 min. Daher sind auch nur die Ergebnisse dieser Versuchsreihen in Tab. 14 bis Tab. 17 aufgeführt. Anschließend werden die Extrakte am Rotationsverdampfer auf etwa 2 ml eingeeengt, im Stickstoffstrom auf 1 ml aufkonzentriert und mittels GC/MS analysiert. Für die Bestimmung mittels HPLC/UV wird die Probe im Stickstoffstrom zur Trockene eingeeengt und in Acetonitril wieder aufgenommen. Zur Reinigung der verwendeten Soxhlet-Apparaturen wird 2 h mit Aceton und 2 h mit Toluol extrahiert. Die für die Ultraschallbadextraktion verwendeten Glasgeräte werden mit Aceton vorgereinigt.

Die relative Wiederfindung (WF) wird nach Kap. 4.2.1.6 aus dem Verhältnis zwischen gemitteltem Istwert, $\langle x_{Ist} \rangle$ und Sollwert, x_{Soll} , bezogen auf 100 % bestimmt.

Tab. 14: Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen ($n=3$) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die **Soxhletextraktion** mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels GC/MS.

	$c, \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	WF1	WF2	WF3	$\langle WF \rangle$	RSD %	BW
TBP	7,5	91,9	93,8	91,7	92,5	1,24	1,3
TCP	7,7	92,2	98,0	96,3	95,5	3,12	0,1
TD	5,55	43,8	57,2	41,1	47,4	18,20	0
DO	0,7	0	28,4	13,5	13,8	101,7	0
TP	9,2	98,3	105,9	105,6	103,3	4,17	0,1
DP	7,6	96,5	104,8	101,3	100,9	4,13	0,1
TmTP	8,0	99,1	102,0	103,0	101,4	2,00	0
TpTP	7,5	92,1	99,7	99,6	97,13	4,49	0

Tab. 15: Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen ($n=3$) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die **Soxhletextraktion** mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels HPLC/UV.

	$c, \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	WF1	WF2	WF3	$\langle WF \rangle$	RSD %	BW
TP	9,18	87,3	107,7	96,3	97,1	10,5	0
RD	4,57	72,2	122,9	105,3	100,1	25,7	5,9
BD	7,56	74,4	107,2	94,7	92,1	18,0	0,5

Tab. 16: Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen ($n=3$) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die **Ultraschallbadextraktion** mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels GC/MS.

	$c, \text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	WF1	WF2	WF3	$\langle WF \rangle$	RSD %	BW
TBP	7,50	105,1	104,2	105,9	105,1	0,8	2,67
TCP	7,67	104,3	102,9	103,9	103,7	0,7	0,1
TD	5,55	80,8	87,3	78,4	82,2	5,6	0
DO	0,74	14,2	21,0	23,7	19,6	24,9	0
TP	9,18	110,3	109,7	115,5	111,8	2,9	0,1
DP	7,59	107,8	108,0	108,5	108,1	0,3	0,7
TmTP	7,95	110,9	111,7	112,5	111,7	0,7	0
TpTP	7,55	105,85	103,3	108,4	105,9	2,4	0

Tab. 17: Mittlere Wiederfindung und relative Standardabweichungen ($n=3$) von ausgewählten POV nebst Blindwert für die **Ultraschallbadextraktion** mit Aceton und Toluol als Keeper. Analytik mittels HPLC/UV.

	$c, \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$	WF1	WF2	WF3	$\langle WF \rangle$	RSD %	BW
TPP	9,18	100,2	100,4	92,2	97,6	4,8	0
RDP	4,57	114,8	115,0	101,4	110,4	7,1	0
BDP	7,56	100,4	101,0	117,4	106,3	9,1	0

Die Wiederfindungen zeigen, dass beide Extraktionsverfahren zu ähnlichen Ergebnissen führen (allerdings erweist sich die Aufarbeitung von DOPO mittels Soxhletextraktion als inakzeptabel). Da die Aufarbeitung mittels Ultraschallbad zusätzlich schonender, zeit- sowie lösemittelsparender ist, wird diese Methode zur Analyse der POV bevorzugt.

4.2.2.7 Vergleich GC/MS mit HPLC/UV

Anhand einer ausgewählten Versuchsreihe werden die beiden Methoden GC/MS und HPLC/UV miteinander verglichen. 13 Proben, die als phosphororganische Komponente TPP enthalten, werden zunächst mittels GC/MS quantifiziert, dann entsprechend für die Analyse mittels HPLC/UV aufgearbeitet, und dann nochmals quantifiziert. Die nachfolgende Abb. 20 zeigt den Vergleich beider Methoden. Die Quantifizierung mittels GC/MS wird gleich 100 % gesetzt.

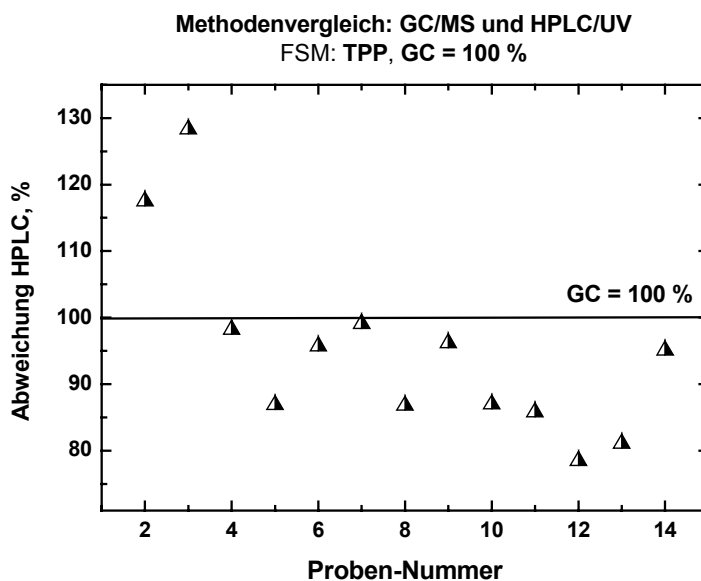


Abb. 20: Vergleich GC/MS mit HPLC/UV, bei der phosphororganischen Verbindung handelt es sich um Triphenylphosphat (TPP).

Die mit der HPLC/UV ermittelten Werte liegen durchschnittlich um 10% niedriger als die mittels GC/MS erhaltenen Größen. Diese Abweichung ist auf die zusätzliche Probenaufarbeitung zurückzuführen.

4.2.2.8 Vergleich der beiden Systeme Agilent GC Series 6890 / Bear Instruments Kodiak 1200 und GC 5890 Series 2 / HP MSD 5971A

Anhand einer ausgewählten Versuchsreihe von 4 Proben, die als phosphororganische Komponente TCPF enthalten, werden die beiden GC/MS-Systeme miteinander verglichen. Die nachfolgende Abb. 21 zeigt die gute Übereinstimmung beider Systeme.

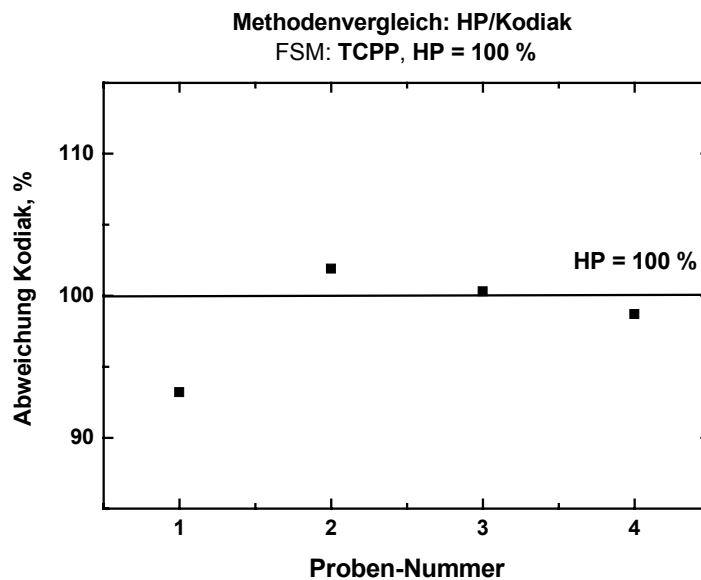


Abb. 21: Vergleich der beiden GC/MS-Systeme Agilent GC Series 6890 / Bear Instruments Kodiak 1200 und GC 5890 Series 2 / HP MSD 5971A.

4.2.2.9 Probensimulation für ausgewählte POV

- Recorcinol-bis-(diphenylphosphat) [RDP]
- Bisphenol-A-bis-(diphenylphosphat) [BDP]
- 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid [DOPO]
- Diphenylkresylphosphat [DPK]
- Triphenylphosphat [TPP]

Aufgrund der geringen Dampfdrücke (bzw. hohen Siedepunkte) von DOPO, RDP, BDP und DPK bei Raumtemperatur ist zu erwarten, dass die Ermittlung der Emissionsprofile durch Emissionsprüfkammermessungen nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt. Zur Simulation einer Realprobe wird ein PUR-Schaum (es handelt sich um das gleiche Material wie die Probenahmeschäume) mit den Abmessungen $1\text{cm} \times 6\text{cm} \times 7\text{cm}$ mit jeweils $0,25\text{g}$ der jeweiligen Standardverbindung dotiert, (bei DPK handelt es sich um ein technisches Gemisch, das zu etwa 18% TPP enthält) und in eine $0,02\text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer eingebracht.

Die Luftprobenahme erfolgt mit den entsprechend vorgereinigten PUR-Schäumen (siehe Kapitel 4) mit einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von 18 m^3 Luft über eine gesamte Messzeit von 200 Tagen. Die PUR-Schäume werden im Ultraschallbad mit Aceton extrahiert und entsprechend für die Quantifizierung mittels GC/MS und HPLC/UV aufgearbeitet. Zum Abschluss des Experiments wurden die Emissionsprüfkammern mit Aceton gespült und diese Fraktion analog zu den anderen Proben aufgearbeitet.

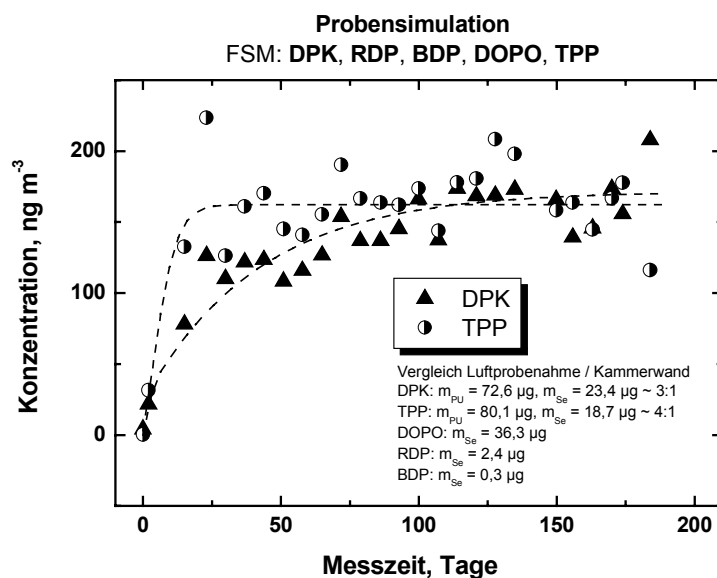


Abb. 22: Konzentrationsverläufe von TPP und DPK aus einer dotierten Referenzprobe. Die übrigen Substanzen DOPO, RDP und BDP konnten mittels Luftprobenahme nicht nachgewiesen werden.

Die Abb. 22 zeigt die Konzentrationsverläufe von TPP und DPK aus der dotierten Referenzprobe. Für die übrigen phosphororganischen Verbindungen DOPO, RDP und BDP war es unter diesen Bedingungen nicht möglich, mittels PUR-Schaum Probenahme Konzentrationsprofile zu ermitteln. Dennoch zeigt die Quantifizierung der Spülfraction aus der Emissionsprüfkammer, dass auch diese POV im betrachteten Zeitraum emittieren. Im Gegensatz zu TPP ($m_{\text{PUR}} : m_{\text{Se}} = 4:1$) und DPK ($m_{\text{PUR}} : m_{\text{Se}} = 3:1$) überwiegt hier jedoch bei den deutlich geringeren Emissionsquantitäten die Adsorption an den Kammerwänden. Erst bei Erwärmung der Probe (siehe Kapitel 5.5) zeigt sich eine erhöhte Emission, verbunden mit einer Verschiebung des Emission/Senkengleichgewichtes, so dass eine Emissionsmessung auch durch Luftprobenahme mit PUR-Schaum erfolgen kann.

4.2.2.10 Durchbruchskontrolle

Um zu überprüfen, dass bei der Probenahme keine Substanzverluste aufgrund eines Durchbruchs durch die PUR-Schäume auftreten, wird ein Glasrohr mit zwei vorgereinigten Schäumen bestückt (siehe auch Abbildung 13). Der erste PUR-Schaum wird mit 200 μL einer Lösung ausgewählter phosphororganischer Verbindungen ($c = 75 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) dotiert. Zur Simulation realer Probenahmebedingungen wird während einer Dauer von 14 Tagen ein Gesamtvolumen von 26,8 m^3 Reinstluft durch beide Schäume gesaugt. Die Schäume werden getrennt aufgearbeitet und analysiert (vergl. Kap. 4.2.2.6).

Im Kontrollschaum wurde TCPP mit einem Anteil von 8 % des Gesamtgehaltes nachgewiesen. Wie zu erwarten ist PUR-Schaum Probenahme für TBP ungeeignet, hier wurden über 50 % des Gesamtgehaltes im Schaum (2) nachgewiesen. Für alle weiteren Leitsubstanzen entsprach die prozentuale Wiederfindung nach Extraktion des dotierten PUR-Schaum (1) der in Kap 4.2.2.6 ermittelten Wiederfindung.

4.2.3 Bestimmung der Chlorparaffine

4.2.3.1 GC/MS

Verwendetes GC/MS-System:

HP GC 6890 plus/ Agilent MSD 5973

Trärgas	Wasserstoff, bzw. Helium
Säulenvordruck	23,21 psi (160kPa)
Injektionssystem	split/splitless-Injektor
Transferline	320 °C
GC-Säule	DB-5-ms; 30 m; 0,25 mm ID, 0,25 µm d _F
Temperaturprogramm	50 °C (3 min) - 15 °C/min - 280 °C (20 min) konstanter Vordruck
Ionisierungsmethode	El; 70 eV
Ion source T	230°C
Detektor voltage	2300 V

Zur Analyse der Chlorparaffine werden die Proben zunächst mittels GC/MS im SIM-Modus unter Verwendung der folgenden Massenspuren vermessen:

Buthyl-Rest	$C_4H_9^+$	57.10
Pentyl-Rest	$C_5H_{11}^+$	71.10
Hexyl-Rest	$C_6H_{13}^+$	85.10
Heptyl-Rest	$C_7H_{15}^+$	99.10

Danach erfolgt eine weitere Messung unter den gleichen massenspektrometrischen Bedingungen, jedoch unter Verwendung eines Pd-Katalysators, welcher in den Liner des Injektionssystems eingebracht wird (siehe Abb. 23).

Hierbei werden die Chlorparaffine zu Alkanen reduziert und anschließend quantifiziert.

Die Reduktion der Chlorparaffine findet dabei direkt im Injektor des Gaschromatographen statt. Die Proben werden in das mit selbst hergestelltem Katalysatormaterial gefüllte Insert injiziert und durch Wasserstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck katalytisch hydriert. Anschließend gelangen die reduzierten Proben über die Kapillartrennsäule in den Detektor.



- 1: Steinwolle
- 2: Calciumcarbonat
- 3: Pd-Katalysator
- 4: Verdampfungsraum der Probe

Abb. 23: Glasinsert mit Füllung

Da die Chlorparaffine als Alkane quantifiziert werden, wurde zur Qualitätssicherung vor der katalytischen Reduktion eine Überprüfung auf eventuell noch in der Probe vorhandenen Alkane durchgeführt.

4.2.3.2 Probenextraktion/Wiederfindung

Die Probenaufarbeitung bestand aus einer Soxhlet-Extraktion und der anschließenden Aufreinigung mittels Kieselgel. Die Reinigung der Glasgeräte erfolgte durch mehrfaches Spülen der Glasgeräte mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und anschließendem Ausheizen im Ofen bei 400 °C. Die komplette Soxhlet-Apparatur inklusive Hülse wurde 2 h mit Aceton und 2 h mit Cyclopentan vorextrahiert. Danach wurden die PUR-Schäume 8 h mit 60 mL Cyclopentan extrahiert.

Die Extrakte wurden am Rotationsverdampfer (40 °C) auf 1-2 mL eingengt und unter einem leichten Stickstoffstrom auf 200 µL aufkonzentriert. Anschließend wurden die Proben über eine Kieselgelsäule gegeben. Das Lösungsmittel bestand aus Cyclopentan (1. Fraktion) bzw. Cyclopentan/Dichlormethan (1:1; 2. Fraktion). Es wurde die 2. Fraktion weiterverwendet.

Die erhaltenen Proben wurden am Rotationsverdampfer (40 °C) auf 1-2 mL eingengt und auf 20 µL im leichten Stickstoffstrom aufkonzentriert und zur Hydrierung und Quantifizierung in den Injektor des GC-MS injiziert.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate (nach Gleichung 5) wurden die PUR-Schäume mit zwei Chlorparaffinstandardgemischen (CP-56 und CP-70) jeweils zweimal dotiert und wie oben beschrieben extrahiert und aufbereitet. Die ermittelten prozentualen Wiederfindungen sind in Tab. 18 enthalten.

Tab. 18: Wiederfindung (n=2) der Chlorparaffingemische CP-56 und CP-70 mit einer Konzentration von 1 µg/µL.

Chlorparaffingemische	WF[%]
CP-56 (c=1 µg µL ⁻¹)	44
CP-70 (c=1 µg/µL ⁻¹)	59

Die Verluste durch die Extraktion und das anschließende Einengen auf 200 µL wurden ebenfalls ermittelt. Die Wiederfindungen lagen für CP-56 bei 75 % und für CP-70 bei 88 %.

Nach der weiteren Aufreinigung durch die Kieselgelsäule und durch erneutes Einengen auf 20 µL und Umfüllen in andere Probengefäße erfolgten weitere Verluste.

Durch eine Erhöhung der Extraktionsdauer von 4 h über 6 h auf 8 h konnte die Wiederfindung gesteigert werden, eine weitere Erhöhung lieferte jedoch keine weitere Verbesserung.

4.2.3.3 Reproduzierbarkeit des GC/MS Systems für Chlorparaffine

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden Mehrfachbestimmungen (n=6) für alle im Standard verwendeten Alkane durchgeführt.

Tab. 19: Reproduzierbarkeit des verwendeten HP GC 6890 plus/ Agilent MSD 5973 Systems.

Alkan (Konzentration 15 ng/µL)	RSD %
Undekan	5,42
Dodekan	5,29
Tridekan	5,25
Tetradekan	5,08
Pentadekan	5,78
Hexadekan	5,23
Heptadekan	4,56
Oktadekan	5,17
Nonadekan	4,44
Eikosan	4,06
Heneikosan	3,57
Dokosan	3,43
Trikosan	3,40
Tetrakosan	2,83
Pentakosan	2,24

4.2.3.4 Nachweis und Bestimmungsgrenze der Chlorparaffine

Um die gerätespezifische Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) (nach Gleichung 1 und 2) des MS zu ermitteln, wurde das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) einer Standardlösung für ausgewählte Leitsubstanzen bestimmt.

Tab. 20: Nachweis und Bestimmungsgrenze der Leitsubstanzen.

<i>Alkane</i>	<i>NG [ng μL^{-1}]</i>	<i>BG [ng μL^{-1}]</i>
Undekan	0,04	0,12
Dodekan	0,03	0,10
Tridekan	0,02	0,05
Tetradekan	0,02	0,05
Pentadekan	0,02	0,05
Hexadekan	0,02	0,05
Heptadekan	0,02	0,05
Oktadekan	0,02	0,06
Nonadekan	0,02	0,05
Eikosan	0,02	0,06
Heneikosan	0,04	0,11
Dokosan	0,03	0,10
Trikosan	0,04	0,11
Tetrakosan	0,03	0,10
Pentakosan	0,03	0,10

5 Ergebnisse der Emissionsprüfkammerversuche

5.1 Produktauswahl

Die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse der Emissionsmessungen werden nach den einzelnen Produktgruppen

- (1) Dämmschäume
- (2) Montageschäume
- (3) IT-Geräte
- (4) Leiterplatte
- (5) Polstermöbel, -schäume und Matratzen

geordnet. Die nachfolgenden Tabellen (Tab. 21, Tab. 22, Tab. 23) enthalten eine Zusammenstellung der untersuchten Produkte und der jeweils analysierten Flamm-
schutzmittel.

Tab. 21: Untersuchte Produktgruppe Dämmschäume und Leitsubstanzen.

Versuchsreihe	Produkt	Kammer	Messparameter	untersucht auf
5.2	Dämmschäume			
5.2.1	PIR-Dämmschäume, 2 verschiedene Dichten ($\rho_1=30 \text{ g L}^{-1}$, $\rho_2=80 \text{ g L}^{-1}$)	0,02 m ³ , 0,001 m ³	Standard*	TCP, POV***
5.2.2	Dämmplatte Polystyrol / XPS	0,02 m ³ , 0,001 m ³	Standard*	HBCD
5.2.3	Dämmplatte Polystyrol / EPS	0,02 m ³ , 0,001 m ³	Standard*	HBCD
5.2.4	Dämmplatte, syntheti- scher Kautschuk, vul- kanisiert	0,02 m ³	Standard*	DecaBDE, DPK
5.2.5	Rohrdämmung, Polyethylen	0,02 m ³	Standard*	Chlorparaffine

* Standardbedingungen, Reinstluftversorgung, 23 °C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit

** Brandklasse B2

*** TBP, TCP, TDCP, TPP, DPK, TMTP, TPTP, RDP, BDP, DOPO

Tab. 22: Untersuchte Produktgruppen Montageschäume, IT-Geräte und Leitsubstanzen

Versuchreihe	Produkt	Kammer	Messparameter	untersucht auf
5.3	Montageschäume			
5.3.1	1-K-PUR-Express Pistolenschaum, neu u. gelagert, verschiedene Oberflächenqualitäten (glatt/gesägt) ($\rho = 21 \text{ g L}^{-1}$)	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	TCPP
5.3.1	PUR-Montageschaum, B2-Zubereitung**, glatt ($\rho_1 = 20 \text{ g L}^{-1}$) PUR-Zargenschaum, gesägt ($\rho_2 = 25 \text{ g L}^{-1}$)	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	TCPP
5.3.1	PUR-Pistolenschaum, B2-Zubereitung**, glatt (20 g L^{-1})	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	TEP, TPP, DPK
5.4	IT-Geräte			
5.4.1	PC-Arbeitsplatz A (PC, Monitor, Drucker)	1 m^3	Standard* im Betriebsmodus	TBBPA, PBDEs, PBBs, HB, POV***
5.4.1	PC-Arbeitsplatz B (PC und Monitor)	1 m^3	Standard* im Betriebsmodus	TBBPA, PBDE, PBB, HB, POV***
5.4.1	Drucker-Gehäuse	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	TPP, RDP, BDP
5.4.2	Tonerpatrone	$0,02 \text{ m}^3$	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	PBDE, PBB, HB
5.4.3	PC-Gehäuse, gelagert	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	TBBPA
5.4.4	Fernsehgehäuse, gelagert	$0,02 \text{ m}^3$	Standard*	PBDE

* Standardbedingungen, Reinstluftversorgung, 23°C , 50 % relative Luftfeuchtigkeit

** Brandklasse B2

*** TBP, TCPP, TDCP, TPP, DPK, TMTP, TPTP, RDP, BDP, DOPO

Tab. 23: Untersuchte Produktgruppen Leiterplatte, Polstermöbel, -schäume, Matratzen und Leitsubstanzen

Versuchsreihe	Produkt	Kammer	Messparameter	untersucht auf
5.5	Leiterplatte			
5.5.1	Leiterplatte + Gehäuse	0,02 m ³	23 °C und 60 °C	PBDE, HB, PBB, TBBPA, POV
5.6	Polstermöbel u. -schaum, Matratzen			
5.6.1	Polstermöbelhocker, bestehend aus Polsterschaum und Bezug	0,001 m ³	Standard*	TCPP, PBDE, HB, PBB
5.6.2	Polsterschaum	1 m ³	Standard*	TCPP
5.6.3	Matratze	1 m ³	Standard*	TCPP

* Standardbedingungen, Reinstluftversorgung, 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit

** Brandklasse B2

*** TBP, TCPP, TDCP, TPP, DPK, TMTP, TPTP, RDP, BDP, DOPO

5.2 Produktgruppe 1 – Dämmschäume

Probengröße und Emissionsprüfkammerparameter

Bei der Festlegung der Probendimensionierung der Dämmplatten wird von einem Modellraum mit einem Gesamtvolumen von $V_g = 17,4 \text{ m}^3$ und einer Luftaustauschrate von $n = 0,5 \text{ h}^{-1}$ ausgegangen [21]. Es wird angenommen, dass die Dämmfläche im Modell $A_g = 7 \text{ m}^2$ beträgt. Entsprechend der sich daraus ergebenden flächenspezifischen Luftdurchflussrate ($q = (n V_g)/A_g = V^\circ/A_g$; V° : Luftvolumenstrom: $8,7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) von $q = 1,243 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei einem Luftvolumenstrom (Emissionsprüfkammer) von $0,128 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ werden Probekörper mit einer Emissionsfläche von $A_{Em} = 0,103 \text{ m}^2$ in die $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammern eingebracht. Bei der Messung mit der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle ist die Emissionsfläche von $A_{Em} = 0,0177 \text{ m}^2$ konstruktionsbedingt vorgegeben. Der Luftvolumenstrom in den $0,001 \text{ m}^3$ Emissionsprüfzellen beträgt $0,022 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Für die Berechnung von q der Versuchsreihe 5.2.4 wird ebenfalls vom genannten Modellraum ausgegangen. Die Probenoberfläche der Rohrdämmung wird anhand einer festgelegten Rohrlänge von 12 m (Gesamt-Ø: 0,07 m; Wanddicke der

Ummantelung: 0,024 m) berechnet und beträgt 2,63 m². Daraus resultiert eine flächenspezifische Luftdurchflussrate von $q = 3,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Der Probenkörper wird mit einer Fläche von 0,038 m² in die Emissionsprüfkammer eingebracht.

Die Messungen werden unter Standardbedingungen durchgeführt (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit). Die Schnittflächen werden an den Seiten mit Aluminiumklebeband abgeklebt, um nur die Emission aus der Oberfläche zu ermitteln und nicht aus den Schmalflächen, die bei entsprechend kleinen Proben in Emissionsprüfkammern einen überproportional großen Anteil haben.

Die Luftprobenahme erfolgt mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen (Kap. 4). Jede Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Versuchsreihe 5.2.1: Bestimmung der Emission von TCPP aus Dämmschäumen

Ziele der Versuchsreihe

- Bestimmung der Emissionskurven von TCPP aus verschiedenen PIR-Dämmschäumen
- Untersuchung des Einflusses verschiedener Probedichten ($\rho_1 = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\rho_2 = 80 \text{ g L}^{-1}$) auf das Emissionsverhalten von TCPP
- Untersuchung des Einflusses der Emissionsprüfkammergröße (Vergleich 0,02 m³-Emissionsprüfkammer/0,001 m³-Emissionsprüfzelle) auf die Messung

Die PIR-Schäume wurden direkt vom Hersteller in Polyethylenfolie eingeschweißt geliefert und stammen nach dessen Angaben aus laufender Produktion. Bei den im folgenden durchgeführten Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Herstellerangaben zum Flammenschutzmitteltyp nicht vollständig zutreffend waren.

Probenahme

Die Luftprobenahme erfolgt mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen alle 3 bis 4 Tage mit einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von 0,3 m³ (0,001 m³) bzw. 2,4 m³ (0,02 m³) pro Tag über eine gesamte Versuchsdauer von jeweils 60 Tagen. Die PUR-Schäume werden im Ultraschallbad mit Aceton extrahiert (Kap. 4.2.2.6), die quantitative Bestimmung erfolgt mit GC/MS (Kap. 4.2.2.1). Zum Abschluss des Experiments wurden die Emissionsprüfkammern mit Aceton gespült und diese Fraktion analog zu den anderen Proben aufgearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 24 zeigt die Konzentrationsverläufe von TCPP aus zwei PIR (Polyisocyanurat)-Dämmschäumen mit unterschiedlicher Dichte (Typ I, $\rho_1 = 30 \text{ g L}^{-1}$; Typ II, $\rho_2 = 80 \text{ g L}^{-1}$), die Messungen erfolgten in $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammern.

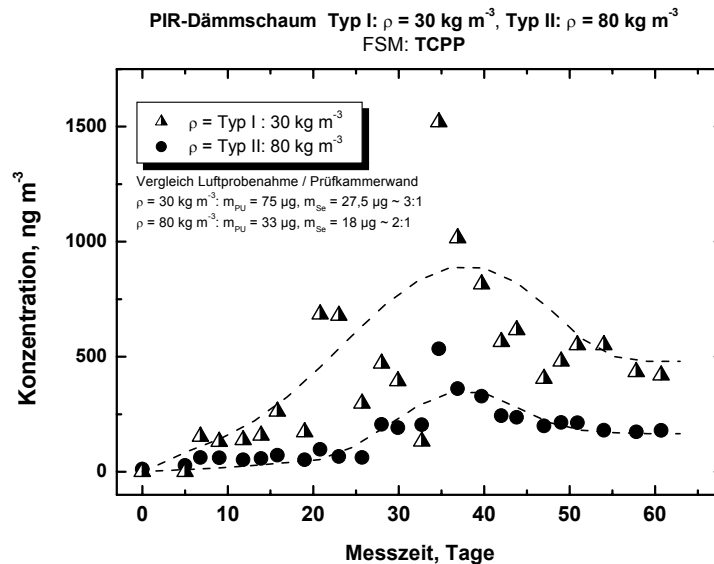


Abb. 24: Konzentrationsverläufe von TCPP aus zwei PIR-Dämmschäumen mit unterschiedlicher Dichte (Typ I, $\rho_1 = 30 \text{ g l}^{-1}$; Typ II, $\rho_2 = 80 \text{ g l}^{-1}$) als Funktion der Messzeit.

Es zeigt sich in beiden Experimenten ein qualitativ ähnliches Konzentrationsprofil. Während der ersten 30 Messtage steigen die Konzentrationen langsam an, um dann in der Periode der darauffolgenden 10 Messtage ein Maximum von etwa 250 ng m^{-3} bzw. etwa 800 ng m^{-3} einzunehmen. Danach klingen die ermittelten Konzentrationen auf Werte von 170 ng m^{-3} bzw. 480 ng m^{-3} ab.

Betrachtet man den Verlauf der Konzentrationskurven, scheint sich erst nach etwa 50 Tagen ein stationärer Zustand zwischen der Konzentration von TCPP in der Luft und der Adsorption an den Kammerwänden einzustellen. Eine weitere, mögliche Ursache für diesen Konzentrationsverlauf kann jedoch auch die Migration des TCPP an die Oberfläche des PIR-Dämmschaums sein. Die Vermutung, dass der Senkeneffekt einen großen Einfluss auf das Messergebnis hat, wird durch die Analyse der Spülfractionen der Kammerwände bestätigt. Im Falle des Dämmschaums Typ I werden während der kompletten Versuchsdauer eine Masse von $m_{\text{PUR}} = 75 \text{ } \mu\text{g}$ TCPP über PUR-Probenahme ermittelt. Dem gegenüber steht ein Senkeneffekt von $m_{\text{SE}} = 27,5 \text{ } \mu\text{g}$ TCPP an den Kammerwänden. D.h. insgesamt werden ca. 25 % des emittierten Phosphorsäureesters an der Kammerwand adsorbiert. Im Falle des Dämmschaums Typ II sind dies sogar ca. 33 %.

Betrachtet man die Konzentrationen von 170 ng m^{-3} bzw. 480 ng m^{-3} als Gleichgewichtskonzentrationen, können daraus unter Zuhilfenahme der flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q = 1,243 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ Emissionsraten von $0,60 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Typ I) und

$0,21 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Typ II) berechnet werden. Diese Werte finden Bestätigung durch eine andere Art der Berechnung. Aus der Gesamtmasse des emittierten TCP ($m_{\text{PU}} + m_{\text{SE}}$) lassen sich unter Berücksichtigung der Gesamtversuchsdauer von 1464 h und einer Emissionsfläche von $0,103 \text{ m}^2$ Emissionsraten von $0,70 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Typ I) und $0,35 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Typ II) berechnen.

Die erhöhte Emission von TCP aus dem Dämmschaum mit der geringeren Dichte (Typ I) ist offensichtlich auf eine vergrößerte Grenzfläche zwischen Polymerphase und Luft zurückzuführen. Laut Herstellerangabe liegt ein ungefähre Massenanteil von 2:1 von TCP in Typ (I) (5 %) und Typ (II) (ca. 2 %) vor. Dieses Verhältnis konnte mittels RFA-Screening bestätigt werden.

Die Abb. 25 zeigt die Untersuchung des Einflusses verschiedener Emissionsprüfkammern bzw. -zellen auf die Messung der TCP-Konzentration am Beispiel eines PIR-Dämmschaums des Typs I in einer $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer und einer $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle.

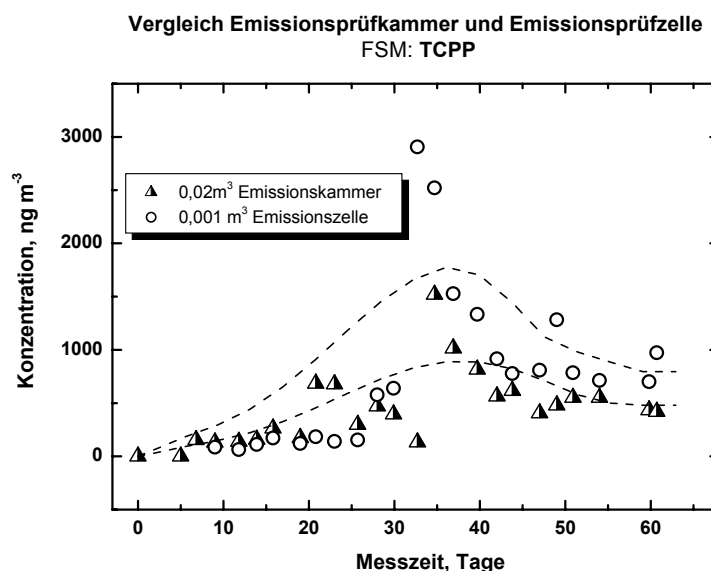


Abb. 25: TCP-Konzentrationsprofile als Funktion der Zeit. Die Messung erfolgte in einer $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer und einer $0,001 \text{ m}^3$ Emissionsprüfzelle.

Es zeigen sich in beiden Experimenten qualitativ vergleichbare Konzentrationsprofile. Während der ersten 30 bis 40 Messtage steigen die Konzentrationen auf ein Maximum von etwa 800 ng m^{-3} ($0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer, s.o.) bzw. 1800 ng m^{-3} ($0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle). Danach klingen die ermittelten Messwerte im hier betrachteten Zeitraum von 60 Tagen auf Werte von 480 ng m^{-3} bzw. 780 ng m^{-3} ab. Das insgesamt erhöhte Konzentrationsprofil von TCP, das mit der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle ermittelt wurde, ist auf das günstigere Quellen zu Senken-Verhältnis dieses Versuchsaufbaus zurückzuführen. Im Falle der Emissionsprüfzelle werden während der kompletten Versuchsdauer eine Gesamtmasse von $m_{\text{PUR}} = 17 \mu\text{g}$, in der Kammer eine Masse von $m_{\text{PUR}} = 33 \mu\text{g}$ der phosphororganischen Ver-

bindung über PUR-Probenahme ermittelt. Dem gegenüber steht eine Emissionsfläche von $0,0177 \text{ m}^2$ in der Emissionsprüfzelle und von $0,103 \text{ m}^2$ in der Emissionsprüfkammer.

Versuchsreihe 5.2.2: Bestimmung der Emission von HBCD aus Polystyrol

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung des Emissionsverhaltens des cycloaliphatischen, polybromierten Flammenschutzmittels HBCD aus extrudiertem (XPS = extrudable polystyrene, Styrodur[®], HBCD-Gehalt: ca. <1 Gew.-%) und expandiertem Polystyrol (EPS = expandable polystyrene, Styropor[®], HBCD-Gehalt: ca. 1-2 Gew.-%).
- Bestimmung des Einflusses einer $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle und einer $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer auf die gemessene Emission.

Das Probenmaterial wurde direkt vom Hersteller bezogen und ist speziell für die Versuchszwecke hergestellt worden.

Probenahme

Die Luftprobenahme erfolgt mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen (Kap. 4). Die Versuchsdauer betrug für EPS insgesamt 105 ($0,001 \text{ m}^3$) und 120 Tage ($0,02 \text{ m}^3$) und für XPS 110 ($0,02 \text{ m}^3$) und 321 Tage ($0,001 \text{ m}^3$). Der Probenwechsel erfolgte wöchentlich bzw. 14-täglich. Das durchschnittliche Probenahmenvolumen betrug $2,4 \text{ m}^3$ pro Tag ($0,02 \text{ m}^3$) bzw. $0,36 \text{ m}^3$ pro Tag ($0,001 \text{ m}^3$). Die PUR-Schäume wurden nach Kap. 4.2.1.6 aufbereitet, die quantitative Bestimmung erfolgt mittels GC/MS (Kap. 4.2.1.1). Zum Abschluss des Experiments wurden die Emissionsprüfkammern bzw. -messzellen mit Aceton und anschließend mit Toluol gespült. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert und ebenfalls mit GC/MS analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Unter den gegebenen Bedingungen konnte für EPS keine Emission von HBCD nachgewiesen werden. Für das Verfahren wurde als Bestimmungsgrenze $0,33 \text{ ng/m}^3$ für ein durchschnittliches Probenahmevolumen von 10 m^3 ermittelt. Das Spülen der Kammer bzw. Zelle ergab $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$ ($0,001 \text{ m}^3$) und $3 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$ ($0,02 \text{ m}^3$). Die Werte sind jedoch als halbquantitativ zu betrachten, da HBCD durch Spülen mit Lösungsmittel nicht vollständig von der Glasoberfläche entfernt wird.

Für XPS in der $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer konnte ebenfalls keine Emission unter den gegebenen Bedingungen nachgewiesen werden. In der Spülfraktion wurden $21 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$ nachgewiesen. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass das Spülen für die Wiederfindung von HBCD nicht ausreichend quantitativ ist.

Die XPS Probe in der $0,001 \text{ m}^3$ Emissionsprüfzelle zeigte ab einer Versuchsdauer von 105 Tagen Spurenkonzentrationen bis zu maximal $1,79 \text{ ng m}^{-3}$, die jedoch nach 150 Tagen Versuchsdauer wieder unter die Nachweisgrenze abfielen. Die Spülfraktion der Emissionsprüfzelle enthielt $0,327 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$.

Die aus den Gehalten der Spülfraktionen ermittelten, flächenspezifischen Emissionsraten liegen dabei wie folgt:

EPS ($0,02 \text{ m}^3$):	$4 \text{ ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$
EPS ($0,001 \text{ m}^3$):	$1 \text{ ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$
XPS ($0,02 \text{ m}^3$):	$29 \text{ ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$
XPS ($0,001 \text{ m}^3$):	$0,1 \text{ ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$

Die ermittelten Emissionsraten zeigen für EPS vergleichbare Werte. Abweichungen treten jedoch für XPS auf. Diese Schwankung kann mit der geringen Löslichkeit und dem hohen Adsorptionsvermögen von HBCD zusammenhängen, die Werte als solches sind als halbquantitativ zu betrachten.

Versuchsreihe 5.2.3: Bestimmung der Emission von DecaBDE (BDE 209) und weiterer Komponenten aus synthetischem, vulkanisiertem Kautschuk

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung des Emissionsverhaltens von DecaBDE aus vulkanisiertem, synthetischem Kautschuk in einer $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer
- Bestimmung der Emission möglicher weiterer polybromierter Diphenylether mit geringerem Bromgehalt und des phosphororganischen Flammschutzmittels/Weichmachers DPK sowie TPP.

Die Proben wurden direkt vom Hersteller bezogen, das genaue Produktionsdatum ist nicht bekannt. Der DecaBDE-Gehalt wird vom Hersteller mit 6% angegeben. Das hier untersuchte Material wurde zusammen mit weiteren Dämmmaterialien verpackt, die andere Flammenschutzmitteltypen enthielten (so z.B. die Probe der Versuchsreihe 5.2.4), versendet.

Die Bestimmung der Emission von DecaBDE (sowie weiterer PBDE) und DPK erfolgte anhand einer doppelten Probenahme unter Verwendung von PUR-Schaum (Kap. 4). Zur qualitativen Kontrolle der enthaltenen PBFSM wurde eine kleine Menge Dämmmaterial im Ultraschallbad dreimal mit Toluol extrahiert, aufkonzentriert und mittels GC/MS vermessen.

Probenahme - PBDE

Die Versuchsdauer zur Bestimmung der Emission polybromierter Komponenten betrug insgesamt 277 Tage. Der Probenwechsel für die Luftprobenahme erfolgte 14-täglich mit einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von $1,2 \text{ m}^3$ pro Tag. Die PUR-Schäume wurden nach Kap. 4.2.1.6 aufbereitet, die quantitative Bestimmung erfolgte mittels GC/MS (Kap. 4.2.1.1).

Ergebnisse und Diskussion - PBDE

Bis zu einer Versuchsdauer von 227 Tagen konnte keine Emission von DecaBDE nachgewiesen werden. Für ein durchschnittliches Probenahmenvolumen von 10 m^3 lag die Bestimmungsgrenze des Verfahrens bei 6 ng m^{-3} .

Weiterhin wurde untersucht, ob das Material weitere PBDE-Kongenere und Isomere emittiert, die bei Herstellung des Materials oder während der Lagerung durch Debromierung entstehen bzw. als Verunreinigung des technischen DecaBDE enthalten sein können. Hierbei wurde auf BDE17, BDE28, BDE47, BDE66, BDE100, BDE99, BDE85, BDE154, BDE153, BDE138, BDE190 sowie weitere, im technischen OctaBDE enthaltene Kongenere und Isomere (Ballschmitternummern und technisches Produkt siehe Anhang 1) geprüft. Zusätzlich wurde nach Isomeren des MonoBDE und des DiBDE gesucht. Als Referenz diente hierbei BDE3 und BDE8 (Kap. 4.1), da MonoBDEs und DiBDEs nicht als solche in den technischen Produkten enthalten sind. Auch für diese ausgewählten PBDEs ergab sich kein positiver Nachweis.

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens inklusive Probenaufbereitung lag dabei für ein mittleres Probenahmenvolumen von 10 m^3 für die einzelnen PBDEs wie folgt:

MonoBDE/DiBDE	2 ng m ⁻³
TriBDE	1,5 ng m ⁻³
TetraBDE/PentaBDE	0,8 ng m ⁻³
HexaBDE	1,2 ng m ⁻³
HeptaBDE	2 ng m ⁻³
OctaBDE	3 ng m ⁻³
NonaBDE	3 ng m ⁻³

Die Analyse des Dämmschaums ergab einen positiven Nachweis für DecaBDE. Weitere debromierte Kongenere konnten aufgrund der hohen Matrixbelastung nicht nachgewiesen werden.

Das Spülextrakt der Emissionsprüfkammer ergab keinen positiven Nachweis für DecaBDE. In Spuren wurde BDE47 und BDE99 im Spülextrakt nachgewiesen, die Werte lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Probenahme - POV

Die Probenahmedauer zur Bestimmung der phosphororganischen Verbindungen beträgt insgesamt 188 Tage. Der Probenwechsel erfolgte 14-täglich. Das Ansaugvolumen betrug 50 l/h. Dies entspricht einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von 1,2 m³/d. Die PUR-Schäume wurden nach Kap. 4.2.2.6 aufbereitet, die quantitative Bestimmung erfolgte mittels GC/MS und HPLC/UV (Kap. 4.2.2.1).

Ergebnisse und Diskussion - POV

Abb. 26 zeigt die Konzentrationsverläufe von TPP und DPK aus der Kautschukdämmung als Funktion der Zeit. Die übrigen phosphororganischen Verbindungen konnten unter Berücksichtigung der angegebenen Nachweisgrenzen (siehe Kap. 4.2.2.4) nicht nachgewiesen werden. Es zeigen sich qualitative wie quantitative Unterschiede. Die beiden Konzentrationsprofile steigen während der ersten 40 bis 50 Tage auf einen Maximalwert von etwa 70 bis 75 ng m⁻³. Während die Messergebnisse im weiteren Verlauf des Experiments für DPK trotz Streuung konstant um den Wert von 70 ng m⁻³ pendeln, sinkt die Konzentration von TPP langsam auf einen Wert um 40 ng m⁻³.

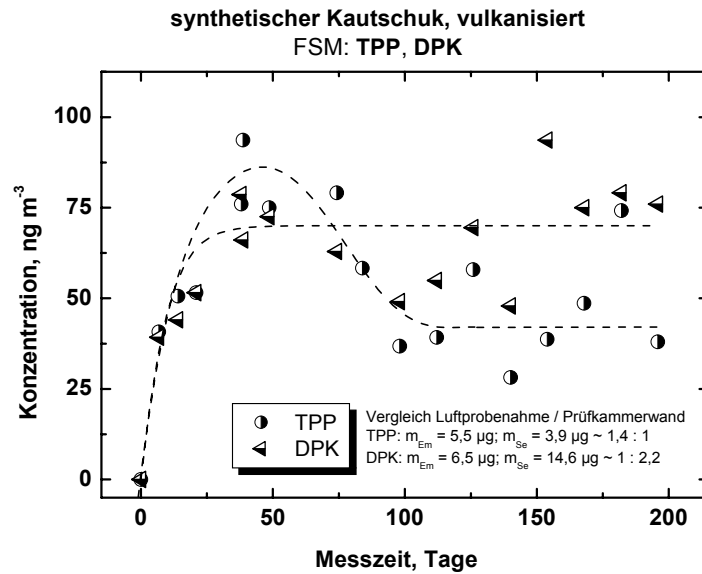


Abb. 26: Konzentrationsverläufe von TPP und DPK als Funktion der Zeit

Betrachtet man die Konzentrationen von 70 ng m^{-3} bzw. 40 ng m^{-3} als Gleichgewichtskonzentrationen, können daraus unter Zuhilfenahme der flächenspezifischen Luftdurchflussrate von $q = 1,243 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ Emissionsraten von $87 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (DPK) und $50 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (TPP) berechnet werden. Die nachfolgende Tabelle stellt diese Werte den aus der Gesamtmasse der emittierten POV ($m_{ges} = m_{PUR} + m_{SE}$) unter Berücksichtigung der Versuchsdauer von 4512 h (=188 d) berechneten Emissionsraten gegenüber.

Tab. 24: Flächenspezifische Emissionsraten (SER_a) von TPP und DPK aus einem synthetischen, vulkanisierten Kautschuk.

	$SER_{a,POV} = m_{ges} / (t_{ges} \times A_{Em})$	$SER_{a,POV} = c_{eq} \times q$
TPP	$20 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	$50 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
DPK	$46 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	$87 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Die nach unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen ermittelten Werte liegen in der gleichen Größenordnung.

Zur Verifizierung der Emissionsmessungen wurde die Probe direkt im Ultraschallbad extrahiert. Hierfür wurde eine geringe Menge (1,0 g) der Probe in Aceton gegeben und 2 x 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Die Aufarbeitung des Extraktes erfolgt

analog zu den Emissionsproben (vgl. hierzu Kap. 4.2.2.6) mit anschließender Analyse mittels GC/MS und HPLC/UV. TPP und DPK wurden eindeutig identifiziert.

Versuchsreihe 5.2.4: Bestimmung der Emission von Chlorparaffinen aus Polyethylendämmschaum

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung des Emissionsverhaltens chlorierter Paraffine unbekannter Zusammensetzung aus Rohrdämmschaum (0,02 m³ Emissionsprüfkammer)

Die Probe wurde zusammen mit der Probe der Versuchsreihe 5.2.3 direkt vom Hersteller bezogen (s.d.). Es handelt sich hierbei um einen geschlossenzelligen Polyethylenschaum. Der Dämmstoff dient zur Isolation von Rohren im Sanitär- und Heizungsbereich.

Probenahme

Die Versuchsdauer (PUR-Schaum) betrug insgesamt 203 Tage. Der Probenwechsel erfolgte wöchentlich. Das durchschnittliche Probenahmenvolumen betrug 2,4 m³/d. Die PUR-Schäume wurden nach Kap. 4.2.3.2 aufbereitet, die quantitative Bestimmung erfolgte mittels GC/MS (siehe Kapitel 4.2.3.1).*

Ergebnisse und Diskussion

In allen untersuchten Proben konnten Chlorparaffine nicht nachgewiesen werden. Laut Hersteller wurden als Flammschutzmittel auf CP-Basis feste Chlorparaffine mit einem Chlorierungsgrad von 70 % und einer Kettenlänge C₁₆₋₂₀ verwendet, deren Dampfdruck extrem niedrig liegt. Langkettige CPs mit nur 42 % Chlorgehalt weisen bereits Dampfdrücke bei 80°C von $< 2,7 \cdot 10^{-4}$ Pa auf. Unter diesen Umständen war daher ein messbares Ausgasen nicht zu beobachten.

* Die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung erfolgte in der Technischen Universität Berlin, Fasanenstr. 1A, 10967 Berlin, durch Frau Dipl.-Chem. Stefanie Heimroth, Fachbereich Umweltchemie, Leitung Prof. Dr. Wolfgang Rotard.

5.3 Produktgruppe 2 – Montageschäume

Probengröße und Emissionsprüfkammerparameter

Bei der Festlegung der Probendimensionierung wird von einem Modellraum (nach Herstellermodell) mit einer Tür, zwei Fenstern und einem Gesamtvolumen von $V_g = 30 \text{ m}^3$ mit einer Luftaustauschrate von $n = 0,5 \text{ h}^{-1}$ ausgegangen. Die angenommene Dämmfläche im Modell beträgt $A_g = 0,324 \text{ m}^2$ (Ausgeschäumte Fläche: Tür: $0,113 \text{ m}^2$; zwei Fenster: $0,211 \text{ m}^2$). Die sich aus der flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q = 46,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ergebende, in die Emissionsprüfkammer einzubringende Probenoberfläche beträgt $0,0028 \text{ m}^2$.

Um ein günstigeres Quellen zu Senkenverhältnis zu erreichen, wurden Probekörper mit den Dimensionen von $0,19 \text{ m} \times 0,03 \text{ m} \times 0,03 \text{ m}$ ($0,025 \text{ m}^2$) in die $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammern eingebracht. Entsprechend der vergrößerten Probenoberfläche ergibt sich eine flächenspezifische Luftdurchflussrate von $q = 5,12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Der Luftvolumenstrom betrug $0,128 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Messungen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt (23°C , 50% rel. Luftfeuchtigkeit).

Die Luftprobenahme erfolgte mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen (Kap. 4). Jede Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Die Proben wurden entweder direkt in entsprechenden Formen aufgeschäumt oder aus einem größeren Stück passend herausgesägt. Das Material wurde vom Hersteller in Aluminiumkunstfolie eingeschweißt bzw. in Aluminiumfolie eingewickelt und geliefert.

Versuchsreihe 5.3.1: Bestimmung der Emission von POVs aus Montageschäumen

Ziele der Versuchsreihe

- Bestimmung der Emissionskurven verschiedener phosphororganischer Verbindungen (TEP, DPK, TPP und TCP) aus Montageschäumen
- Untersuchung des Einflusses verschiedener Probedichten ($\rho_1 = 20 \text{ g l}^{-1}$, $\rho_2 = 25 \text{ g l}^{-1}$) auf das Emissionsverhalten von TCP anhand eines Montageschaums (B2-Zubereitung)
- Untersuchung des Einfluss verschiedener Probenoberflächen (glatt / gesägt) auf das Emissionsverhalten von TCP anhand eines Montageschaums
- Untersuchung der Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von TCP vom Alter der eingebrachten Proben (Messung neuer Montageschäume ab Werk, nach Lagerung von 6 Monaten werden die Proben erneut vermessen)

Probenahme

Die Luftprobenahme erfolgte mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen alle 3 bis 4 Tage bzw. 7 Tage mit einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von $2,2 \text{ m}^3$ pro Tag. In Abhängigkeit von der Probe und der zu analysierenden phosphororganischen Verbindung betrug die Gesamtversuchsdauer von 40 bis zu 250 Tagen. Die PUR-Schäume wurden im Ultraschallbad mit Aceton (Kap. 4.2.2.6) extrahiert, die quantitative Bestimmung erfolgte mit GC/MS (Kap. 4.2.2.1). Die Identifizierung von TEP erfolgte durch Thermodesorption mit Tenax-Probenahme (Kap. 4.2.2.6). Zum Abschluss des Experiments wurden die Emissionsprüfkammern mit Aceton gespült und diese Fraktion analog zu den anderen Proben aufgearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 27 zeigt die Konzentrationsverläufe von DPK und TPP aus einem PUR-Pistolenschaum B2 mit glatter Oberfläche als Funktion der Messzeit. Aufgrund der geringen Emissionsraten und der langsamen Einstellung des Kammergleichgewichtes wird das Experiment für eine Dauer von 250 Tagen durchgeführt.

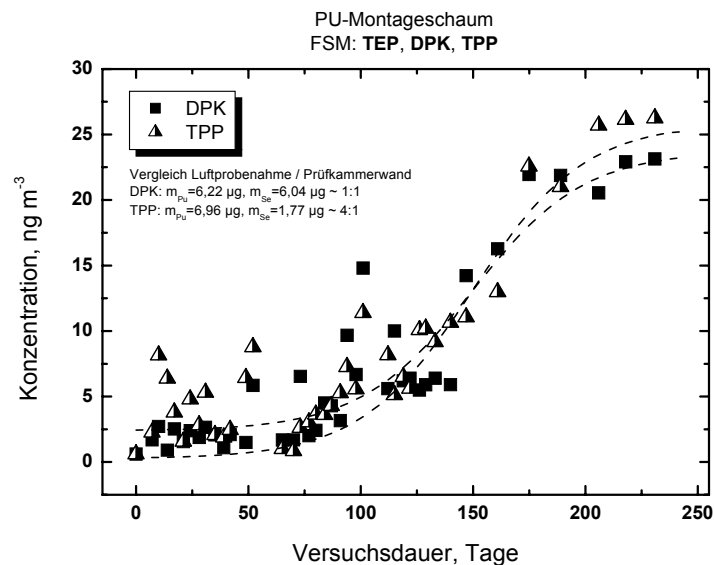


Abb. 27: Konzentrationsverläufe von DPK und TPP aus einem PU-Pistolenschaum B2 als Funktion der Versuchsdauer.

Die Abb. 27 zeigt deutlich den sigmoiden Verlauf der Konzentrationsprofile bei Einstellung des Kammergleichgewichtes. Der stärkste Anstieg erfolgt im Zeitraum zwischen 100 und 170 Tagen, hier steigt die Konzentration von etwa 5 ng m^{-3} auf ca. 20 ng m^{-3} . Der Vergleich beider Emissionskurven macht deutlich, dass die Emissionsraten sehr ähnlich sind. Dies ist insofern bemerkenswert, da die untersuchte Probe die beiden Phosphorsäureester in sehr unterschiedlichen Quantitäten enthält. Bei

der Herstellung des Pistolenschaums wurde eine technische Flammenschutzmittelzubereitung verwendet, die neben DPK nur etwa 20 % TPP enthält (siehe Kapitel 6.2).

Vergleicht man die insgesamt während des Versuchs mittels PUR-Probenahme ermittelten, emittierten Massen m_{PUR} mit den an den Kammerwänden nachgewiesenen Massen m_{SE} , ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen DPK und TPP (siehe Tab. 25).

Tab. 25: Vergleich Luftprobenahme /Adsorption Prüfkammerwand.

POV	m_{PU}	m_{Se}	m_{ges}	$m_{\text{PU}} : m_{\text{Se}}$
DPK	6,2 μg	6,0 μg	12,2 μg	1:1
TPP	7,0 μg	1,8 μg	8,8 μg	4:1

Im Falle von TPP werden insgesamt etwa 20 % des emittierten Phosphorsäureesters an der Kammerwand adsorbiert, im Falle von DPK sogar etwa 50 %. Für den Versuch bedeutet dies, dass insgesamt ein höherer Anteil von DPK aus der Probe emittiert, als das in Abb. 27 gezeigte Konzentrationsprofil erwarten lässt.

Die nachstehende Tabelle zeigt Emissionsraten ($\text{SER}_{\text{a,POV}}$), die aus der Gesamtmasse des emittierten POV ($m_{\text{ges}} = m_{\text{PUR}} + m_{\text{SE}}$) unter Berücksichtigung der Gesamtversuchsdauer $t_{\text{ges}} = 5520 \text{ h}$ (= 230 d) und einer Emissionsfläche A_{Em} von $0,025 \text{ m}^3$ berechnet wurden. Ergänzt wird diese Zusammenstellung durch Emissionsraten, die aus den beiden Gleichgewichtskonzentrationswerten von 25 ng m^{-3} und 24 ng m^{-3} und der flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q = 5,12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gewonnen wurden. Die Abweichungen deuten darauf hin, dass dieses System sich auch nach einer Versuchsdauer von 240 Tagen noch nicht im Gleichgewicht befindet.

Tab. 26: Flächenspezifische Emissionsraten von TPP ($\text{SER}_{\text{a,TPP}}$) und DPK ($\text{SER}_{\text{a,DPK}}$) aus einem PUR-Montageschaum.

	$\text{SER}_{\text{a}} = m_{\text{ges}} / t_{\text{ges}} \times A_{\text{Em}}$	$\text{SER}_{\text{a}} = c_{\text{eq}} \times q$
TPP	65 $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	130 $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
DPK	90 $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	125 $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Einen völlig anderen Verlauf zeigt das Konzentrationsprofil von TEP, das neben DPK und TPP in der untersuchten Probe vorliegt. Der Konzentrationsverlauf dieses alkylierten Phosphorsäureesters als Funktion der Messzeit ist in Abb. 28 gezeigt. Aufgrund der stark differierenden Konzentrationsbereiche der Emissionen und einer anderen Methode der Probenahme (Tenax/Thermodesorption) wird eine separate Abbildung

gewählt. Der Verlauf des Konzentrationsprofils - hoher Anfangswert, hier etwa $60 \mu\text{g m}^{-3}$, dann ein relativ schnelles Absinken des Werts unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ innerhalb der ersten 28 Tage - zeigt den typischen Konzentrationsverlauf einer leichtflüchtigen Komponente im Gegensatz zu den schwerer flüchtigen Verbindungen DPK und TPP. Nach 50 Tagen fällt das Messsignal unter die Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kap. 4.2.2.4). Auch nach 135 Tagen konnte kein TEP mehr nachgewiesen werden.

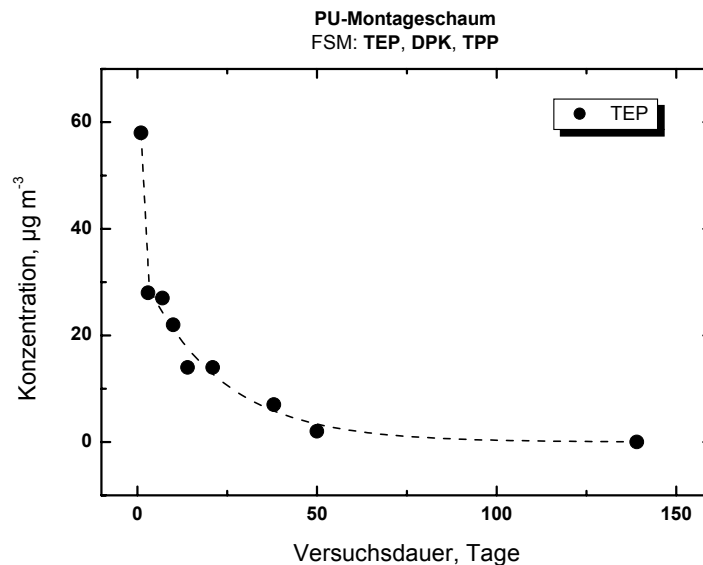


Abb. 28: Konzentrationsverlauf von TEP als Funktion der Versuchsdauer.

In einem weiteren Experiment wurden ein PUR-Montageschaum B2 (Typ I) und ein Zargenschaum (Typ II) mit gesägten Oberflächen untersucht, die in unterschiedlichen Dichten (Typ I, $\rho_1 = 20 \text{ g L}^{-1}$, Typ II, $\rho_2 = 25 \text{ g L}^{-1}$) vorlagen. Die Abb. 29 zeigt die Konzentrationsverläufe von TCP als Funktion der Messzeit. Die Versuche werden für die Dauer von 40 bzw. 100 Tagen durchgeführt. Mittels RFA-Screening konnte ein FSM-Gehalt von etwa 18 % (Typ I) bzw. 14 % (Typ II) abgeschätzt werden.

Zu Beginn des Experiments steigen die Messwerte schnell auf einen Maximalwert von etwa $15 \mu\text{g m}^{-3}$ an, um dann im weiteren Verlauf langsam wieder abzuklingen - im hier betrachteten Fall auf einen Gleichgewichtswert von etwa $3 \mu\text{g m}^{-3}$. Es ist festzustellen, dass sich hinsichtlich der zwei verschiedenen Messreihen keine signifikanten Unterschiede ergeben, daher wurde die Versuchsreihe von Typ II auch bereits nach 40 Tagen beendet.

Betrachtet man die Konzentration von $3 \mu\text{g m}^{-3}$ als Gleichgewichtskonzentration im stationären Zustand, erhält man daraus unter Zuhilfenahme der flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q = 5,12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ eine Emissionsrate von etwa $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Aus der Gesamtmasse des emittierten TCP ($m_{\text{PUR}} + m_{\text{SE}} = 2,57 \text{ mg}$) lässt sich unter Be-

rücksichtigung der Gesamtversuchsdauer von 2400 h und einer Emissionsfläche von $0,025 \text{ m}^2$ eine Emissionsrate von etwa $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ berechnen.

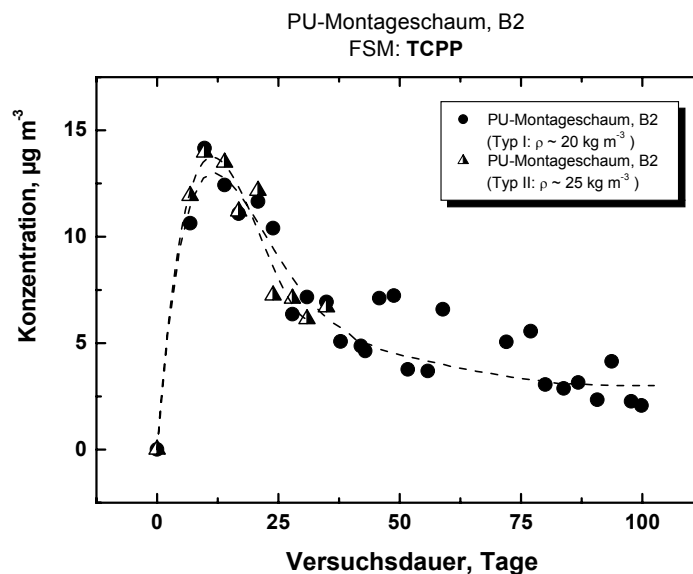


Abb. 29: Konzentrationsverläufe von TCPP aus PUR-Montageschaum und PU-Zargenschaum mit unterschiedlichen Dichten als Funktion der Versuchsdauer.

Im Unterschied zur Versuchsreihe 5.2.1 - Dämmschäume - erreichen die Messwerte von TCPP hier sehr viel schneller ein Maximum, welches erheblich über den Emissionen aus den Dämmschäumen liegt. Die hier untersuchten Proben verfügen zwar über einen deutlich höheren Gehalt an TCPP (Faktor 5), dies erklärt jedoch nicht alleine die erhöhten Emissionsraten.

Das Material der Montageschäume weist gegenüber den Dämmschäumen eine geringere Dichte auf. Die erheblich vergrößerte Grenzfläche Polymer/Luft innerhalb der Probekörper verstärkt die Emission von TCPP. In der Tendenz zeigt sich dieser Effekt bereits in der Versuchsreihe 5.2.1 bei Untersuchung von Dämmschäumen mit unterschiedlichen Probedichten. Der Einfluss einer vergrößerten Emissionsfläche wird gezielt am Beispiel eines 1-K-PUR-Express-Pistolenschaums untersucht, der mit zwei verschiedenen Oberflächenqualitäten in die Probenkammern eingebracht wird. Die Abb. 30 und Abb. 31 zeigen die Konzentrationsverläufe von TCPP als Funktion der Messzeit. Der 1-K-PUR-Schaum mit der glatten Oberfläche wurde in einer entsprechenden Aluminiumform direkt aufgeschäumt, der Probekörper mit der gesägten Oberfläche aus einer größeren Probe herausgesägt. Mit dieser unterschiedlichen Oberflächenbehandlung sollen reale Bedingungen nachgestellt werden. Üblicherweise werden nach Ausschäumen der Zwischenräume zwischen Mauerwerk und Fenstern bzw. Türen die Montageschäume passend zugeschnitten.

Abb. 30 zeigt das Emissionsverhalten neuer Schäume ab Werk, Abb. 31 stellt die Konzentrationsverläufe der identischen Proben nach einer 6 monatigen Lagerung dar. Die Emissionsmessungen werden für 40 bzw. 70 Tage in $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammern durchgeführt.

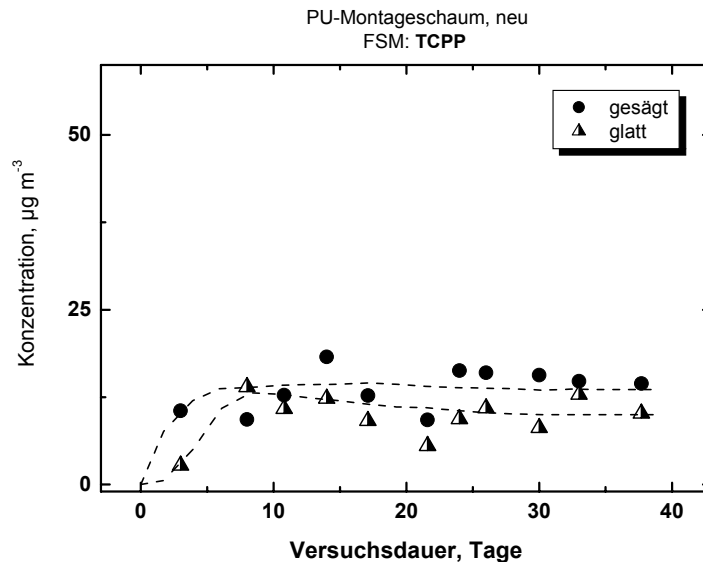


Abb. 30: Konzentrationsverläufe von TCP als Funktion der Messzeit. Die beiden neuen 1-K-PUR-Expresspistolenschäume weisen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit auf.

Im Falle der neuen Schäume stellt sich innerhalb der ersten 10 Tage ein Gleichgewicht ein. Im weiteren Verlauf zeigen die Emissionen im Rahmen der Messgenauigkeit einen konstanten Verlauf zwischen 10 und 15 µg m^{-3} . Auch wenn sich bei der gesägten Oberfläche eine geringfügige Tendenz zu höheren Konzentrationen zeigt, sind die Unterschiede nicht signifikant.

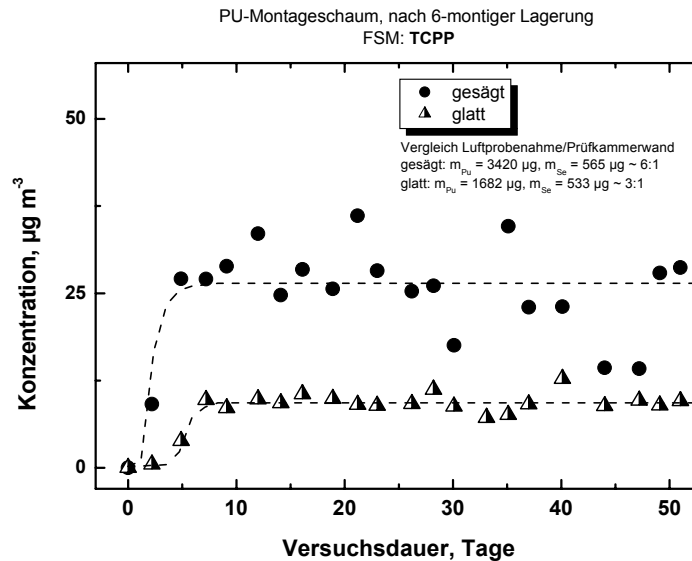


Abb. 31: Konzentrationsverläufe von TCPP als Funktion der Messzeit. Die beiden gelagerten 1-K-PUR-Express-Pistolenschäume weisen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit auf.

Nach der 6 monatigen Lagerung zeigt sich ein unterschiedlicher Verlauf der Konzentrationsprofile. Wie zu erwarten, stellt sich während der ersten 10 Tage ein Gleichgewicht ein. Im Verlauf der Kurven zeigen sich jedoch signifikante Unterschiede. Während die Messungen aus der glatten Oberfläche einen konstanten Konzentrationsverlauf von $9,5 \mu\text{g m}^{-3}$ aufweisen, pendeln die Werte aus der gesägten Probe um einen Wert von $26,5 \mu\text{g m}^{-3}$; zudem zeigen letztere Messwerte eine starke Streuung. Die Annahme, dass eine gesägte und damit vergrößerte Probenoberfläche die Emission verstärkt, scheint sich in diesem Falle zu bestätigen, allerdings scheint der Effekt (für dieses System) erst nach einer längeren Lagerung aufzutreten. Die stärkere Streuung der Messwerte lässt sich möglicherweise auf die stark aufgerauhte Oberfläche zurückführen. Verursacht durch den Luftstrom in der Emissionsprüfkammer könnten sich nach einer Lagerung, bzw. Alterung einzelne Partikel von der Probenoberfläche lösen, die zur Beeinträchtigung der Messungen führen.

Nachfolgende Tab. 27 enthält eine Zusammenstellung berechneter Emissionsraten für TCPP. Für die Berechnung wurden die folgenden Parameter zugrunde gelegt: Gesamtmasse des emittierten POV ($m_{\text{ges}} = m_{\text{PUR}} + m_{\text{SE}}$), t_{ges} von 912 h (= 38 d) bzw. 1224 h (= 51 d), Emissionsfläche A_{Em} von $0,025 \text{ m}^2$; Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} , flächenspezifische Luftdurchflussrate $q = 5,12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Tab. 27: Flächenspezifische Emissionsraten von TCP ($SER_{a, TCP}$) aus 1-K-PUR-Express-Pistolenschaum.

$SER_{a, TCP}$	$SER_a = m_{ges} / (t_{ges} \times A_{Em})$	$SER_a = c_{eq} \times q$
PUR-Schaum, offenzellig, neu	-	$70 \mu g m^{-2} h^{-1}$
PUR-Schaum, geschlossenzellig, neu	-	$50 \mu g m^{-2} h^{-1}$
PUR-Schaum, offenzellig, gealtert	$130 \mu g m^{-2} h^{-1}$	$140 \mu g m^{-2} h^{-1}$
PUR-Schaum, geschlossenzellig, gealtert	$70 \mu g m^{-2} h^{-1}$	$50 \mu g m^{-2} h^{-1}$

Die guten Übereinstimmungen zeigen, dass sich während der Versuchsdauer ein Gleichgewicht einstellt. Die unterschiedlichen Konzentrationsprofile von TCP aus dem neuen gesägten Schaum im Vergleich zum gealterten gesägten Schaum lässt sich bislang nicht erklären.

5.4 Produktgruppe 3 - IT-Geräte

Versuchsreihe 5.4.1: Bestimmung der Emission von PBFSM und POV aus IT-Geräten (PC, Monitor, Drucker)

Ziele der Versuchsreihe

- Bestimmung der Konzentrationsprofile von PBFSM und POV aus zwei verschiedenen, komplett ausgestatteten PC-Arbeitsplätzen (A und B) in 1 m³-Emissionsprüfkammern unter Betriebsbedingungen.
- als mögliche Emissionsquelle wird zusätzlich ein Druckergehäuse im unabhängigen Experiment untersucht (0,02 m³-Emissionsprüfkammer).

Vorgehensweise

Die Gesamtaufbauten zweier PC-Arbeitsplätze (Arbeitsplatz A: Hersteller 1 (Tastatur, PC, Maus) Hersteller 2 (Drucker), Hersteller 3 (Monitor); Arbeitsplatz B: Hersteller 4 (Monitor, PC, Tastatur, Maus); zusätzlich Mehrfachstecker für die Stromversorgung, Netzkabel und Zuleitungen) wurden in zwei unabhängigen Experimenten in 1 m³-Emissionsprüfkammern untersucht.

Der Arbeitsplatz A setzt sich aus Teilkomponenten verschiedener Hersteller zusammen. Der Rechner inklusive Maus und Tastatur (Hersteller 1; Rechnerfrontgehäuse-kunststoff: ABS) wurde in einem Großmarkt gekauft. Das Herstellungsdatum ist nicht bekannt. Der Monitor (Hersteller 3; Lieferung: eingeschweißt in Alukunstfolie, Herstellungsdatum März 2001, TCO99-Label, Kunststoff PC/ABS mit TCO 99 konformen halogenfreien FSM auf Phosphorbasis) sowie der Drucker (Hersteller 2; Lieferung: in Originalverpackung; ermittelte Kunststofftypen: ABS, PC-PS FR 40, HIPS, PC; Blauer Engel gekennzeichnet (keine halogenhaltigen FSM mit Ausnahme von Kunststoffteilen kleiner 25 g oder die in unmittelbarer Umgebung der Heiz- und Fixiereinrichtung installiert sind (keine PBDE, PBB und Chlorparaffine)) wurde von den Herstellern direkt für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Komponenten des Arbeitsplatzes B (Hersteller 4; Lieferung in Originalverpackung, Herstellungsdatum des Monitors ca. Januar 2002; Kunststoffgehäuse PC/ABS mit halogenfreien POV (TPP); Blauer Engel, TCO 99; Herstellungsdatum Systemeinheit: Januar 2002, Kunststoffblende ABS ohne FSM; Blauer Engel, Nordic Swan; Tastatur: SB-Kunststoffgehäuse ohne FSM, Tastenkappen: PBT-Kunststoff ohne FSM) wurde ebenfalls direkt vom Hersteller bezogen. Mit den Untersuchungen wurde nach kurzzeitiger Zwischenlagerung von 1-2 Wochen begonnen.

Die Emissionsprüfkammern wurden unter Standardbedingungen (23° C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit) betrieben. Zur Simulation von Betriebsbedingungen wurden sämtliche Energiesparmodi inaktiviert und eine spezielle Software installiert, mit der der

Rechner konstant Berechnungen durchführt. Der Luftvolumenstrom in den Emissionsprüfkammern betrug $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Da die flächenspezifische Luftdurchflussrate nicht ermittelt werden konnte, wird hier die stückspezifische Luftdurchflussrate mit $1 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ angegeben. Die Probenahme erfolgte ebenfalls unter Verwendung von PUR-Schaum (Kap. 4). Jede Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Die eingesetzten Flammschutztypen waren nicht bekannt. Mit Hilfe der Mikro-RFA wurde einzelne Elemente auf Brom, Chlor und Phosphor untersucht (Kap.6.1).

Aufgrund der unterschiedlichen Probenaufbereitung und Quantifizierung für PBFSM und POV erfolgte die Probenahme in unabhängiger Doppelbestimmung. Dementsprechend werden die Ergebnisse getrennt vorgestellt und interpretiert.

Probenahme – POV

Die Versuche werden für die Dauer von 120 (Arbeitsplatz A) bzw. 140 Tagen (Arbeitsplatz B) durchgeführt. Die durchschnittlichen Probenahmeverolumina betragen bei einer Probennahmezeit von 7 Tagen durchschnittlich $2,2 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Die qualitative und quantitative Analyse der phosphororganischen Verbindungen erfolgte mittels GC/MS und HPLC/UV (Kap. 4.2.2.1, Kap. 4.2.2.6).

Ergebnisse und Diskussion - POV

Die ermittelten Emissionen der POV aus den beiden PC Arbeitsplätzen zeigen im Vergleich zueinander qualitativ wie quantitativ unterschiedliche Verläufe.

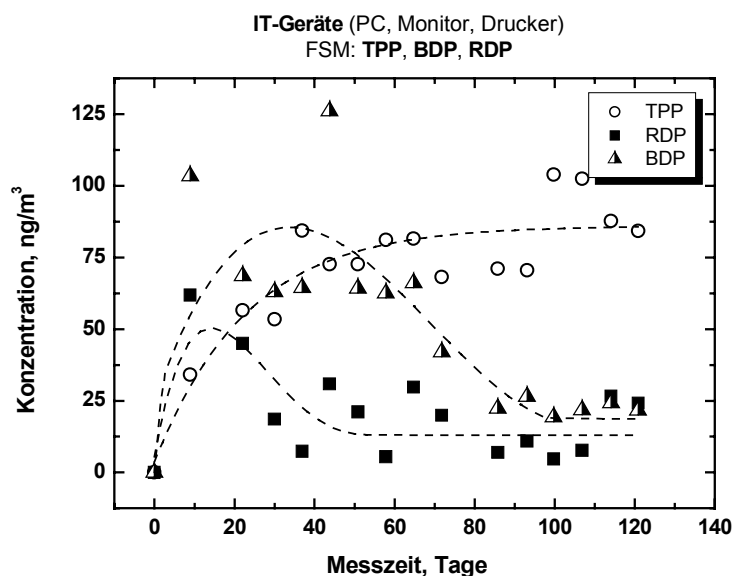


Abb. 32: Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. PC-Arbeitsplatz A (PC, Monitor, Drucker); 1 m^3 -Emissionsprüfkammer.

Beiden Experimenten gemeinsam ist jedoch die starke Streuung der Messwerte. Dies ist wahrscheinlich auf verschiedene Luftströmungen innerhalb der Messkammern und der untersuchten Geräte zurückzuführen.

Zum einen ist aufgrund der Probendimensionierung und der Kammerkonstruktion keine gleichmäßige Durchmischung der Luft in der Kammer gewährleistet, zum anderen tragen die Ventilatoren innerhalb der Einzelbauteile (z.B. PC) zu weiteren Verwirbelungen bei. Weiterhin sind Ad- und Desorptionsprozesse auf den Materialoberflächen bei diesen sehr komplex aufgebauten Prüfobjekten in Betracht zu ziehen. Es ist davon auszugehen, dass bei dieser Art der Luftprobenahme stark variierende Flammenschutzmittelgehalte auf den Schäumen adsorbiert werden.

Die Abbildung 32 zeigt das Emissionsverhalten der POV aus dem PC-Arbeitsplatz A. Aus der Palette der untersuchten POV wurden TPP, RDP und BDP eindeutig bestimmt und quantifiziert. Die übrigen phosphororganischen Verbindungen konnten unter Berücksichtigung der in Kap. 4.2.2.4 angegebenen Nachweisgrenzen nicht nachgewiesen werden. Die Konzentrationsverläufe der verschiedenen POV weisen signifikante Unterschiede auf. Die beiden Hochsieder RDP und BDP erreichen nach 20 - 30 Tagen eine Maximalkonzentration von etwa 60 bis 70 ng m⁻³, danach fallen die Konzentrationen in dem betrachteten Zeitraum auf einen Wert unter 25 ng m⁻³ ab. Die Emissionskurve von Triphenylphosphat zeigt über den gesamten betrachteten Zeitraum einen stetig wachsenden Verlauf, der nach 100 bis 120 Tagen einen Wert von etwa 100 ng m⁻³ aufweist. Nach etwa 120 Tagen erreicht das System ein stationäres Verhältnis, die daraus abzuleitenden Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} liegen für TPP bei 85 ng m⁻³, für RDP bei 13 ng m⁻³ und für BDP bei 20 ng m⁻³.

Da ein Ausspülen der Kammer (Oberfläche innen insgesamt 7 m²) ohne weiteres nicht möglich ist, werden zusätzlich Uhrgläser (Durchmesser: 22 cm) eingebracht, um quantitative Aussagen über Senkeneffekte zu erhalten. Diese werden im Ultraschallbad mit Aceton : Toluol im Verhältnis 1:1 gespült und analog zu den übrigen Proben aufgearbeitet und entsprechend quantifiziert. Im Falle der POV finden sich exakt die Substanzen wieder, die mittels Luftprobenahme bestimmt und quantifiziert wurden (Tab. 28).

Tab. 28: Vergleich zwischen den während des Versuchs mittels PUR-Probenahme ermittelten, emittierten Massen m_{PUR} mit den an den Kammerwänden nachgewiesenen Massen m_{SE} .

POV	$m_{PUR}, \mu g$	$m_{Uhr\,glas}, \mu g$	$m_{Se}, \mu g$	$m_{ges}, \mu g$	$m_{PUR} : m_{Se}$
TPP	36,1	0,77	70,9	107,0	1 : 2
RDP	13,0	1,41	129,9	142,9	1 : 10
BDP	32,7	-	-	32,7	-

Im Vergleich dazu zeigt Abb. 33 bzw. Abb. 34 das Emissionsverhalten der POV aus dem PC-Arbeitsplatz B. Zusätzlich zu den phosphororganischen Verbindungen TPP, RDP und BDP wurde TCPD eindeutig bestimmt und quantifiziert. Im Unterschied zum PC-Arbeitsplatz A zeigen alle Konzentrationsverläufe der verschiedenen POV qualitative Übereinstimmungen. Nach etwa 15 - 35 Tagen erreichen die Emissionen eine Maximalkonzentration in unterschiedlicher Quantität, danach fallen die Konzentrationen in dem betrachteten Zeitraum auf einen Wert um 50 ng m^{-3} ab. TPP und TCPD zeigen ein vergleichbares Emissionsverhalten mit einer Maximalkonzentration von etwa 150 ng m^{-3} , RDP zeigt die geringste Emission mit einer Maximalkonzentration von etwa 50 ng m^{-3} , BDP schließlich zeigt die höchste Emission mit einer Maximalkonzentration von etwa 275 ng m^{-3} .

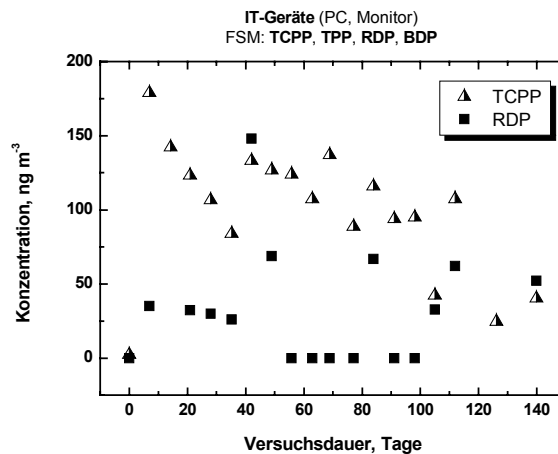


Abb. 33: Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. Der komplette PC-Arbeitsplatz B (PC, Monitor) wird in einer 1 m^3 -Emissionsprüfkammer vermessen.

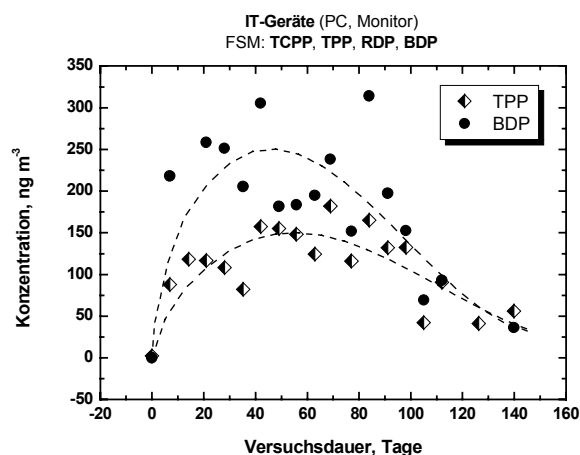


Abb. 34: Emissionsprofile verschiedener POV als Funktion der Zeit. Der komplette PC-Arbeitsplatz B (PC, Monitor) wird in einer 1 m^3 -Emissionsprüfkammer vermessen.

Aus den Abbildungen geht deutlich hervor, dass im betrachteten Zeitraum ein stationäres Verhältnis noch nicht erreicht ist. Es ist aber anhand der Messungen davon auszugehen, dass der Wert der Gleichgewichtskonzentration aller nachgewiesenen POV deutlich unter 50 ng m^{-3} liegt. Als Stückspezifische Emissionsrate lässt sich somit ein Wert von $\text{SER}_{\text{u,POV}} < 50 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ angeben.

Der eindeutig positive Befund eines halogenierten Phosphorsäureesters (TCPP), der zunächst im Widerspruch zu den Herstellerangaben steht, lässt sich möglicherweise auf eine Kontamination durch Verpackungsmaterialien zurückführen.

Wie auch beim Versuch A werden Wandeffekte durch Einbringung eines Uhrglas ermittelt. Nachdem die Probe aus der Kammer entfernt worden ist, wird diese bei 80°C für 6 h ausgeheizt. Während dieser Ausheizphase wird eine Luftprobenahme mit den üblichen Bedingungen durchgeführt ($0,54 \text{ m}^3$ Gesamtprobenahmevolumen). Wie zu erwarten, zeigen sich bei dieser Temperatur erhöhte Konzentrationen, obwohl die Probe (d.h. die Primärquelle) sich nicht mehr in der Emissionsprüfkammer befindet. Die Emission resultiert aus der Desorption der Kammerwände (Sekundärquelle).

Tab. 29: Vergleich zwischen den während des Versuchs mittels PUR-Probenahme ermittelten, emittierten Massen m_{PUR} mit den an den Kammerwänden nachgewiesenen Massen m_{SE} .

POV	$m_{\text{PUR}}, \mu\text{g}$	$m_{\text{Uhrglas}}, \mu\text{g}$	$m_{\text{SE}}, \mu\text{g}$	$m_{\text{ges}}, \mu\text{g}$	$m_{\text{PUR}} : m_{\text{SE}}$	$c_{\text{POV}, 80^\circ\text{C}}, \mu\text{g m}^{-3}$
TCPP	18,5	0,36	66,3	84,8	1 : 3,6	0,16
TPP	20,1	0,32	58,9	79,0	1 : 2,9	1,89
RDP	6,1	-	-	6,1	-	3,45
BDP	29,1	0,65	119,7	148,8	1 : 4,1	0,70

Aus der Gesamtmasse des emittierten POV ($m_{\text{ges}} = m_{\text{PUR}} + m_{\text{SE}}$) lassen sich unter Berücksichtigung der Gesamtversuchsdauer t_{ges} von 2880 h (= 120 d, PC-Arbeitsplatz A) bzw. t_{ges} von 3360 h (= 140 d, PC-Arbeitsplatz B) Emissionsraten abschätzen, die in nachfolgender Tabelle aufgelistet sind. Ergänzt wird diese Zusammenstellung durch Emissionsraten, die aus den Gleichgewichtskonzentrationen der stationären Verhältnisse c_{eq} unter Berücksichtigung einer stückspezifischen Luftdurchflußrate von $1 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gewonnen wurden.

Tab. 30: Stückspezifische Emissionsraten (SER_w) von TPP, TCPP, RDP und BDP aus zwei PC-Arbeitsplätzen.

	$SER_{POV} = m_{ges} / (t_{ges} \times 1 \text{ St.})$	$SER_{POV} = c_{eq} \times q$
Arbeitsplatz A		
TPP	37 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	85 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
RDP	49 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	13 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
BDP	11 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	20 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
Arbeitsplatz B		
TPP	25 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	< 50 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
TCPP	24 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	< 50 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
RDP	2 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	< 50 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹
BDP	44 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	< 50 ng Stück ⁻¹ h ⁻¹

Die Abweichungen deuten darauf hin, dass sich beide System nach Versuchsdauern von 120 bzw. 140 Tagen noch nicht im Gleichgewicht befinden. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass Senkeneffekte in den gewählten 1 m³-Kammern das Messergebnis stark beeinflussen können. Es ist fraglich, ob die zur Simulation der Wandeffekte eingebrachten Uhrgläser tatsächlich die Realität widerspiegeln.

Probenahme - PBFSM

Die Probenahme am Arbeitsplatz A erfolgte 14-täglich mittels PUR-Schaum mit einem mittleren Probenahmevolumen von 40 m³ (Kap. 4). Die Versuchsdauer betrug 93 Tage. Am Arbeitsplatz B erfolgte die Beprobung ebenfalls alle 14 Tage über eine Versuchsdauer von 152 Tagen mit einem mittleren Probenahmevolumen von 30 m³. Da die in den Proben enthaltenen Flammschutzmittel nicht bekannt waren, wurde auf folgende Substanzen mittels GC/MS (Kap. 4.2.1.1, Kap. 4.2.1.6) untersucht. Die Bestimmung von TBBPA erfolgte als Diacetyl-Derivat (Kap 9.2).

4-MonoBDE (BDE3)	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
2,4'-DiBDE (BDE8)	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE 66)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	Komponenten OctaBDE DE-79-Great Lakes
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	(siehe Anhang 1)
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	

2,2'-DiBB (BB4)	2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)
2,4',5-TriBB (BB31)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBB
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	Komponenten OctaBB FR 250 13-Dow Chemical
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	Komponenten HexaBB Firemaster BP-6
	(siehe Anhang 1)
TBBPA	
HB	

In die Emissionsprüfkammern (Arbeitsplatz B und A) wurden zusätzlich Uhrgläser ($\varnothing$ 22 cm) eingebracht um quantitative Aussagen über Senkeneffekte zu erhalten (siehe auch Ergebnisse und Diskussion - POV).

Nach Abbruch des Versuchs wurde ein definierter Teil der Kammerwand (Fläche (Arbeitsplatz A): $0,09 \text{ m}^2$; Fläche (Arbeitsplatz B): $0,023 \text{ m}^2$) mittels zweier mit Toluol getränkter PUR-Schäume abgewischt. Die PUR-Schäume wurden mit Soxhlet nach Kap. 4.2.1.6 extrahiert und ebenfalls mit GC/MS (Kap. 4.2.1.1) analysiert. Die Emissionsprüfkammer (Arbeitsplatz B) wurde nach Versuchsabbruch für 6 Stunden bei 80°C mit einer Luftaustauschrate von 1 h^{-1} ausgeheizt und während des Ausheizens mittels PUR-Schaum beprobt ($0,54 \text{ m}^3$ Gesamtprobenahmenvolumen).

Ergebnisse und Diskussion - PBFSM

Für den Arbeitsplatz A konnte keine Emission fast aller untersuchten Leitsubstanzen unter den gegebenen Bedingungen nachgewiesen werden. In Spuren wurden BDE47, BDE100, BDE99, BDE85 detektiert ($< 0,27 \text{ ng m}^{-3}$), wobei die Konzentrationen zum Ende der Versuchsdauer unter die Nachweisgrenze abfielen. HB wurde mit einer mittleren Konzentration von 1 ng m^{-3} nachgewiesen. In der nach Abbruch des Versuchs durchgeführten Wischprobe (Fläche: $0,09 \text{ m}^2$) wurde keines der hier untersuchten PBFSM gefunden.

Für den Arbeitsplatz B konnte keine Emission der hier untersuchten Leitsubstanzen festgestellt werden. Lediglich HB wurde bis zu einer Versuchsdauer von 6 Wochen mit 1 ng m^{-3} nachgewiesen. Im weiteren Versuchsverlauf lagen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze. In der nach Abbruch des Versuchs durchgeführten Wischprobe (Fläche: $0,023 \text{ m}^2$) wurde keine der hier untersuchten Substanzen detektiert. Hierbei muss angemerkt werden, dass beide Wischproben sowohl für Arbeitsplatz A und auch B stark mit Matrix überlagert und schwer auszuwerten waren, bzw. die Nachweisgrenzen deutlich höher im Vergleich zu den Emissionsproben lagen.

In der während des Ausheizens der 1 m^3 Emissionsprüfkammer (Arbeitsplatz B) genommenen PUR-Schaumprobe wurde BDE47 mit einer Konzentration von 150 ng m^{-3} , BDE100 mit $27,8 \text{ ng m}^{-3}$ und BDE99 mit 61 ng m^{-3} nachgewiesen. In Spuren wurde ein unbekanntes HpBDE-Isomer und BDE153 gefunden.

Die Messergebnisse zeigten insgesamt eine deutlich höhere Matrixbelastung und damit ein geringeres Signal/Rauschverhältnis im Vergleich zu den übrigen durchgeführten Emissionsprüfkammertests. Dies kann mit der komplexen Probenmatrix, die sich aus sehr vielen verschiedenen Kunststofftypen zusammensetzt, und der erhöhten Temperatur (Betriebsbedingungen) zusammenhängen, aber auch mit den im Vergleich zu den anderen Emissionsprüfkammertests höheren Probenahmeverhältnissen.

In den Extrakten (siehe Ergebnisse und Diskussion - POV) der in die beiden Emissionsprüfkammern (Arbeitsplatz A und B) eingebrachten Uhrgläser wurden keine PBDE nachgewiesen. Obwohl HB in Spuren in den Emissionsproben beider Versuchsplätze gefunden wurde, lagen die Werte für HB in den Uhrglasextrakten ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze. Für den Arbeitsplatz A konnte TBBPA mit 116 ng m^{-2} detektiert werden. Das Extrakt des Arbeitsplatz B enthielt TBBPA mit 64 ng m^{-2} .

Die ermittelten Bestimmungsgrenzen für ein mittleres Probenahmevervolumen von 35 m^3 sind nachfolgend aufgelistet:

je nach PBDE	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
je nach PBB	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
HB	$0,4 \text{ ng m}^{-3}$
TBBPA	$0,4 \text{ ng m}^{-3}$

Probenahme – POV - Druckergehäuse

Wie bereits am Anfang des Kapitels beschrieben, werden innerhalb dieser Versuchsreihe nicht nur komplette PC-Arbeitsplätze untersucht. Zur Lokalisierung möglicher FSM-Emissionsquellen werden ausgewählte einzelne Bauteile getrennt in $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammern analysiert. Die stückspezifische Luftdurchflussrate betrug $0,128 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Die Messung erfolgte unter Standardbedingungen (23°C , 50 % rel. Luftfeuchtigkeit). Als Einzelobjekt wurde ein Teil eines Druckergehäuses untersucht. Die Einzelteile des Druckers stammen vom gleichen Hersteller wie dem des Druckers, der im Arbeitsplatz A untersucht wurde, und sind zusammen mit diesem geliefert worden. Druckergehäuse aus PC/PS werden üblicherweise mit POV flammgeschützt. Da halogenierte phosphororganische Verbindungen immer problematischer erscheinen, werden verstärkt phosphororganische Verbindungen mit hohem Phosphorgehalt eingesetzt. Die Luftprobenahme erfolgte mit den entsprechend vorbereiteten PUR-Schäumen (Kap. 4) alle 3 bis 4 Tage über eine gesamte Versuchsdauer von 250 Tagen. Die PUR-Schäume wurden im Ultraschallbad mit Aceton extrahiert und entsprechend aufgearbeitet. Die qualitative und quantitative Bestimmung

der POV erfolgte mit GC/MS und HPLC/UV (Kap. 4.2.2.1, Kap. 4.2.2.2). Zum Abschluss des Experiments wurde die Emissionsprüfkammer mit Aceton gespült und diese Fraktion analog zu den anderen Proben aufgearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion - POV - Druckergehäuse

Im Experiment wurden als phosphororganische Verbindungen eindeutig TPP und BDP charakterisiert und quantifiziert. Abb. 35 zeigt die Konzentrationsverläufe von TPP und BDP aus einem Teil eines Druckergehäuses als Funktion der Zeit. Es zeigen sich qualitativ wie quantitativ unterscheidbare Konzentrationsprofile. Während der ersten 50 Messtage steigen die Emissionen beider POV auf vergleichbare Maximalkonzentrationen von etwa 350 bis 400 ng m^{-3} an. Im weiteren Verlauf zeigen sich jedoch signifikante Unterschiede. Während die Emission von BDP im betrachteten Zeitraum sehr langsam stetig abfällt (nach 250 Tagen auf 90 ng m^{-3}), zeigt das Konzentrationsprofil von TPP trotz Streuung der Messwerte einen plateauartigen Verlauf um 400 ng m^{-3} .

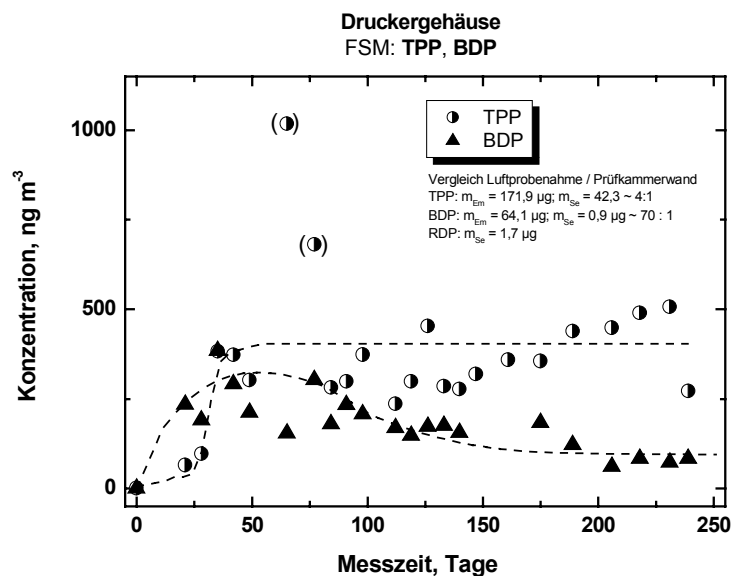


Abb. 35: Konzentrationsprofile von TPP und BDP aus einem Druckergehäuse als Funktion der Zeit.

In den nach Abbruch des Versuchs durchgeführten Spülprobe wurde im Falle von TPP etwa 20 % der emittierten Masse an den Kammerwänden nachgewiesen, im Falle von BDP ist der Senkeneffekt zu vernachlässigen. RDP konnte nicht über Luftprobenahme, sondern nur in den Spülfractionen nachgewiesen werden. Die direkte Analyse des Kunststoffes ergab einen positiven Nachweis sowohl für TPP als auch für RDP und BDP.

Aus der Gesamtmasse des emittierten POV ($m_{\text{ges}} = m_{\text{PUR}} + m_{\text{SE}}$) lassen sich unter Berücksichtigung der Gesamtversuchsdauer t_{ges} von 5760 h (= 240 d) Emissionsraten abschätzen, die durch Emissionsraten ergänzt werden, die aus den Gleichgewichtskonzentrationen der stationären Verhältnisse c_{eq} unter Berücksichtigung einer stückspezifischen Luftdurchflussrate von $0,128 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gewonnen wurden.

Tab. 31: Stückspezifische Emissionsraten (SER_u) von TPP, RDP und BDP aus einem Druckergehäuse.

	$SER_{u,POV} = m_{\text{ges}} / (t_{\text{ges}} \times 1 \text{ St.})$	$SER_{u,POV} = c_{\text{eq}} \times q$
TPP	$37 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$51 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$
BDP	$11 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$12 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$
RDP	$0,3 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	n.b.

Die nach unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen ermittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung.

Versuchsreihe 5.4.2: Bestimmung der Emission von PBFSM aus einer Laser-druckertonerkartusche unter Simulation von Betriebsbedingungen

- Zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der Emission wird die Emissionsprüfkammer mit der Druckertonerkartusche auf Betriebstemperatur (40 °C) thermostatisiert und untersucht.

Als Probe wurde eine gebrauchte HP-Druckertonerkartusche untersucht, der Kunststoff war als PS-FR ausgewiesen.

Der Versuch wurde bei 40 °C durchgeführt. Die stückspezifische Luftdurchflussrate betrug $0,128 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ Stück}^{-1}$. Die Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Die Bestimmung der Emission der PBFSM (4.2.1.1, 4.2.1.6) erfolgte unter Verwendung von PUR-Schaum.

Probenahme PBFSM

Die Versuchsdauer betrug insgesamt 158 Tage. Der Probewechsel erfolgte 14-täglich mit einem mittleren Probenahmenvolumen von 25 m^3 .

Die Flammschutztypen waren unbekannt, eine Analyse mittels Mikro-RFA ergab einen positiven Nachweis für Brom als Hinweis auf Flammschutzmittel, deshalb wurde auf folgende Leitsubstanzen untersucht:

4-MonoBDE (BDE3)	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
2,4'-DiBDE (BDE8)	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE66)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	Komponenten OctaBDE DE-79-Great Lakes
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	(siehe Anhang 1)
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	
2,2'-DiBB (BB4)	2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)
2,4',5-TriBB (BB31)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBB
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	Komponenten OctaBB FR 250 13-Dow Chemical
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	Komponenten HexaBB Firemaster BP-6
	(siehe Anhang 1)

HB

Zur qualitativen Bewertung wurde ein eingewogene Menge des Kunststoffummantelung dreimal mit 5 ml Toluol im Ultraschallbad extrahiert, die vereinigten Extrakte auf 1 ml aufkonzentriert und mittels GC/MS vermessen.

Ergebnisse und Diskussion PBFSM

Im Rahmen der Versuchsdauer von 158 Tagen konnte keine Emission der untersuchten Leitsubstanzen festgestellt werden. Die Bestimmungsgrenzen lagen dabei für ein mittleres Probenahmevolumen von 25 m^3 wie nachfolgend angegeben.

je nach PBDE	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
je nach PBB	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
HB	$0,4 \text{ ng m}^{-3}$

In der nach Abbruch durchgeführten Spülprobe wurde keines der hier untersuchten polybromierten Flammenschutzmittel nachgewiesen. Die Ummantelung war als PS-FR deklariert und die Analyse mittels Mikro-RFA ergab einen positiven Nachweis für Brom. Die Lösemittlextraktion der Kunststoffummantelung lieferte keinen Hinweis auf polybromierte Flammenschutzmittel. Möglicherweise handelt es sich bei dem Kunststoff um ein polybromiertes Polystyrol oder es wurde ein anderes als die hier untersuchten PBFSM eingesetzt.

Versuchsreihe 5.4.3: Untersuchung der Emission von TBBPA aus einem alten, gelagerten Gehäuse

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung der Emission von TBBPA aus einem gelagerten Gehäuse ($0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer).

Die Probe (Probengröße ca. $0,098 \text{ m}^2$) wurde vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt, die diese über einen Recyclinghof bezogen hat und im Rahmen eines Projektes (Forschungsvorhaben f 116, BayFORREST) untersucht hat.

Bei der Probe handelt es sich um ein Gehäuse (Polymer: ABS) aus dem Bereich Datenverarbeitung mit dem Handelsnamen EV 730 LR des Herstellers Kaga Electronics. Das Herstellungsdatum ist 1995. Das Material wurde bereits auf Flammschutzmittel untersucht, der Bromgehalt wurde ermittelt und lag bei 5,9 %.

Probenahme

Die Probenahme unter Verwendung von PUR-Schaum (Kap. 4) erfolgte 14-täglich mit einem mittleren Probenahmevolumen von 34 m^3 . Da die flächenspezifische Luftdurchflussrate nicht ermittelt werden konnte, wird hier die stückspezifische Luftdurch-

flussrate mit $0,128 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ angegeben. Die Messung erfolgt unter Standardbedingungen ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ \%}$ rel. Luftfeuchtigkeit).

Die Probenaufbereitung erfolgte nach Kap. 4.2.1.6. Vor dem Einbringen der Probe wird der Leerwert mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft. Zur Bestimmung von TBBPA wurde nach Kap. 9.2 derivatisiert und das Derivat mittels GC/MS (4.2.1.1) bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Bis zu einer Probenahmedauer von 153 Tagen konnte keine Emission von TBBPA nachgewiesen werden. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens lag dabei für Diacetyl-TBBPA bei $0,3 \text{ ng m}^{-3}$.

Nach Abbruch des Versuchs wurde der Exsikkator mit Toluol und Aceton gespült. Die Analyse der Spüllösung ergab 411 ng m^{-2} für Diacetyl-TBBPA. Umgerechnet ergibt dies für TBBPA einen Gehalt von 356 ng m^{-2} .

Berechnet man aus der an der Emissionsprüfkammeroberfläche adsorbierten Masse die flächenspezifische Emissionsrate, wobei sich auf eine Fläche von $0,098 \text{ m}^2$ und eine Stundenzahl von 3672 Stunden bezogen wird, so ergibt sich ein Wert von $369 \text{ pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Versuchsreihe 5.4.4: Untersuchung der Emission von OctaBDE aus einem alten, gelagerten Fernsehgehäuse

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung der Emission von OctaBDE sowie weiterer PBDE aus einem gelagerten Fernsehgehäuse ($0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer).

Die Probe (Probengröße ca. $0,07 \text{ m}^2$) stammte wie die Probe der Versuchsreihe 5.4.3 vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, die diese ebenfalls über einen Recyclinghof bezogen hat. Es handelt sich hier um eine Fernsehrückwand des Fernsehers Supercolor 30-TS 268666 der Fa. Grundig mit Herstellungsdatum 1979 oder früher, bei dem Polymertyp handelt es sich um ABS. Es wurde der Flammschutzmitteltyp (techn. OctaBDE) und der Bromgehalt ($7,3 \text{ \%}$) bestimmt.

Probenahme

Die Probenahme unter Verwendung von PUR-Schaum (Kap. 4) erfolgte 14-täglich mit einem mittleren Probenahmenvolumen von 23 m^3 . Die Versuchsdauer betrug 105 Tage. Die stückspezifische Luftdurchflussrate betrug $0,128 \text{ m}^3 \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Die Mes-

sung erfolgte unter Standardbedingungen (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit). Vor dem Einbringen der Probe wurde der Leerwert mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft. Die Probenaufbereitung erfolgte nach Kap. 4.2.1.6. Die Extrakte wurden mittels GC/MS (Kap. 4.2.1.1) bestimmt.

Folgende Leitsubstanzen wurden untersucht:

4-MonoBDE (BDE3)	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
2,4'-DiBDE (BDE8)	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,3,3',4,4',5,6'-HeptaBDE (BDE190)
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE 66)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE (BDE209)
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	Komponenten OctaBDE DE-79-Great Lakes
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	(siehe Anhang 1)
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	

Ergebnisse und Diskussion

Mittels PUR-Schaumprobenahme wurde BDE28 (max. 0,5 ng m⁻³), BDE47 (max. 8,01 ng m⁻³), BDE66 (max. 0,24 ng m⁻³), BDE100 (max. 0,27 ng m⁻³) und BDE99 (max. 0,84 ng m⁻³) nachgewiesen. In Spuren wurde BDE154 und BDE153 gefunden, die Werte lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die Spülung der Emissionsprüfkammerwand ergab die in Tab. 32 aufgeführten Gehalte.

Tab. 32: Gehalt der in der Spülprobe enthaltenen PBDE im Verhältnis zur gespülten Oberfläche.

BDE	47	100	99	154	153
ng m ⁻²	568	155	514	95	460

BDE 28, obwohl in den Emissionsproben in geringen Konzentration enthalten, konnte in der Spülprobe nicht nachgewiesen werden. Interessant ist hierbei, dass BDE154 und BDE153 in den durchgeführten Emissionsproben nur in Spuren detektiert werden konnten, sich jedoch an der Kammerwand nachweisen lassen. BDE153 besitzt den höheren Siedepunkt, ist hier aber im Vergleich zu BDE 154 mit höherem Gehalt in der Spülfraktion vorhanden. BDE153 ist im technischen OctaBDE-Produkt mit höherem Gehalt (Verhältnis 8 (153) :1 (154)) im Vergleich zum BDE154 enthalten (vergl. auch Anhang 1). An höherbromierten Komponenten wurde in der Spülprobe das komplette OctaBDE -Produkt gefunden. Da einzelne Standards nicht zur Verfügung standen, erfolgte die quantitative Auswertung über das technische Produkt wie in Anhang 1 dargestellt. Hierbei wurde aus jeder Kongenerengruppe das

intensivste Isomer bestimmt. Aus den Gehalten der an der Kammerwand adsorbierten PBDEs wurden flächenspezifische Emissionsraten berechnet (Tab. 33).

Tab. 33: Flächenspezifische Emissionsraten (SE_{Ra}) ausgewählter PBDE-Kongenere.

BDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
ng m ⁻² h ⁻¹	4,5	1,5	0,83	0,28

Wie sich anhand der Ergebnisse abzeichnet, scheint bis zu einer Bromanzahl von 6 eine Emission deutlich messbar zu sein, während bei PBDEs ab 7 Bromatomen die Adsorption an Oberflächen einen deutlichen Einfluss gewinnt.

5.5 Produktgruppe 4 - Leiterplatte

Versuchsreihe 5.5.1: Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einer bestückten Leiterplatte kombiniert mit einem Schutzgehäuse

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einer vollständig bestückten Leiterplatte plus Schutzgehäuse unter Standardbedingungen und erhöhter Temperatur (0,02 m³ Emissionsprüfkammer; 1. Testperiode: 23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit; 2. Testperiode: 60 °C, rel. Luftfeuchtigkeit 7 %) .

Nach Abbruch der Testperiode 1 wurde die Probe in eine zweite 0,02 m³ Emissionsprüfkammer überführt. Zur Simulation von Betriebsbedingungen in der 2. Testperiode wurde die 0,02 m³ Emissionsprüfkammer in ein Isolationsgefäß gestellt und die Temperatur mit einem um die Emissionsprüfkammer gewickelten Heizband auf konstant 60°C gehalten. Die stückspezifische Luftdurchflussrate betrug 0,128 m³ m⁻² h⁻¹. Beide 0,02 m³ Emissionsprüfkammern (unbeheizt und beheizt) wurden vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Die Flamschutztypen waren nur zum Teil bekannt. Bei der Leiterplatte handelt es sich laut Herstellerangaben um einen Prototyp. Das genaue Produktionsdatum ist nicht bekannt, die Probe war zum Zeitpunkt des Beginns der Emissionsmessungen nicht mehr produktionsfrisch. Das die Leiterplatte umgebene Gehäuse ist aus einem Recyclatkunststoff hergestellt. Im dazugehörigen Sicherheitsdatenblatt wird als Flamschutzmittel TPP mit einem Gehalt von <12 % genannt. Die Leiterplatte wurde vom Hersteller als halogenfrei ausgewiesen, wobei sich diese Information laut Angaben insbesondere auf das Leiterplattenbasismaterial bezieht. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden einzelne Bauelemente mittels Mikro-RFA auf Chlor, Brom und Phosphor als Hinweis auf enthaltene FSM überprüft. Die Ergebnisse der Mikro-RFA sind in Kap. 6 enthalten und werden ebenfalls in den folgenden Ergebnisteilen diskutiert.

Zur Bestimmung der PBFSM (Kap. 4.2.1.1; Kap. 4.2.1.6) und POV (Kap. 4.2.2.1; Kap. 4.2.2.6) wurde doppelt mit PUR-Schaum beprobt (Kap. 4).

Probenahme – PBFSM

Die Probenahme der Testperiode 1 erfolgte wöchentlich bzw. 14-täglich mit einem Probenahmenvolumen von 1,2 m³ pro Tag. Die Versuchsdauer betrug 33 Tage.

Die Probenahme in der Testperiode 2 erfolgte anfänglich alle 7 Tage und ab einer Versuchsdauer von 21 Tagen 14-täglich mit einem Probenahmenvolumen von $1,2 \text{ m}^3$ pro Tag. Die Versuchsdauer der Testperiode 2 betrug insgesamt 110 Tage.

Es wurde auf folgende Leitsubstanzen geprüft:

4-MonoBDE (BDE3)	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
2,4'-DiBDE (BDE8)	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE 66)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	Komponenten OctaBDE DE-79-Great Lakes
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	(siehe Anhang 1)
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	
2,2'-DiBB (BB4)	2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)
2,4',5-TriBB (BB31)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBB
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	Komponenten OctaBB FR 250 13-Dow Chemical
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	Komponenten HexaBB Firemaster BP-6
	(siehe Anhang 1)
TBBPA	
HB	

Ausgewählte Bauteile, in denen zuvor mit Hilfe der Mikro-RFA Brom nachgewiesen wurde, wurden nach Abbruch der Messungen von der Leiterplatte entfernt. Eine eingewogene Menge des jeweiligen Kunststoffes wurde in ca. 1-5 mm große Bruchstücke zerteilt und mit je 5 ml Hexan : Aceton im Verhältnis 1:1 im Ultraschallbad (15 min) extrahiert. Die Extraktion wurde dreimal wiederholt. Die vierte Fraktion wurde über mehrere Tage stehen gelassen. Die vier Extrakte wurden vereint, auf 1 ml aufkonzentriert und analog der Emissionsproben mit GC-MS vermessen.

Ergebnisse und Diskussion - PBFSM

In den durchgeführten Emissionsmessungen konnten TBBPA, HB, höherbromierte PBDE ab einer Anzahl von Bromatomen von 7 sowie die untersuchten PBBs weder in der Testperiode 1 noch 2 nachgewiesen werden bzw. lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Für ein durchschnittliches Probenahmenvolumen von 16 m^3 wurden folgende Bestimmungsgrenzen ermittelt:

je nach PBDE	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
je nach PBB	$0,3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$
HB	$0,4 \text{ ng m}^{-3}$
TBBPA	$0,4 \text{ ng m}^{-3}$

In der Testperiode 1 wurde das tribromierte BDE28 und das tetrabromierte BDE47 (s. auch Anhang 1) nachgewiesen (Tab. 34).

Tab. 34: Nachgewiesene PBDE der 1. Testperiode (unbeheizt.)

Testdauer in Tagen	BDE28 [ng m^{-3}]	BDE47 [ng m^{-3}]
13	3,36	0,92
27	2,54	1,35
33	2,54	1,34

Hierbei schwanken die Werte um $1\text{--}3 \text{ ng m}^{-3}$. Die Erhöhung der Temperatur in der Testperiode 2 auf 60°C zeigte einen deutlichen Konzentrationsanstieg der bereits in der 1. Testperiode nachgewiesenen PBDE-Kongenere. Zusätzlich konnten weitere PBDE identifiziert werden. Die Abb. 36, Abb. 37 und Abb. 38 geben die ermittelten Konzentrationsverläufe wieder.

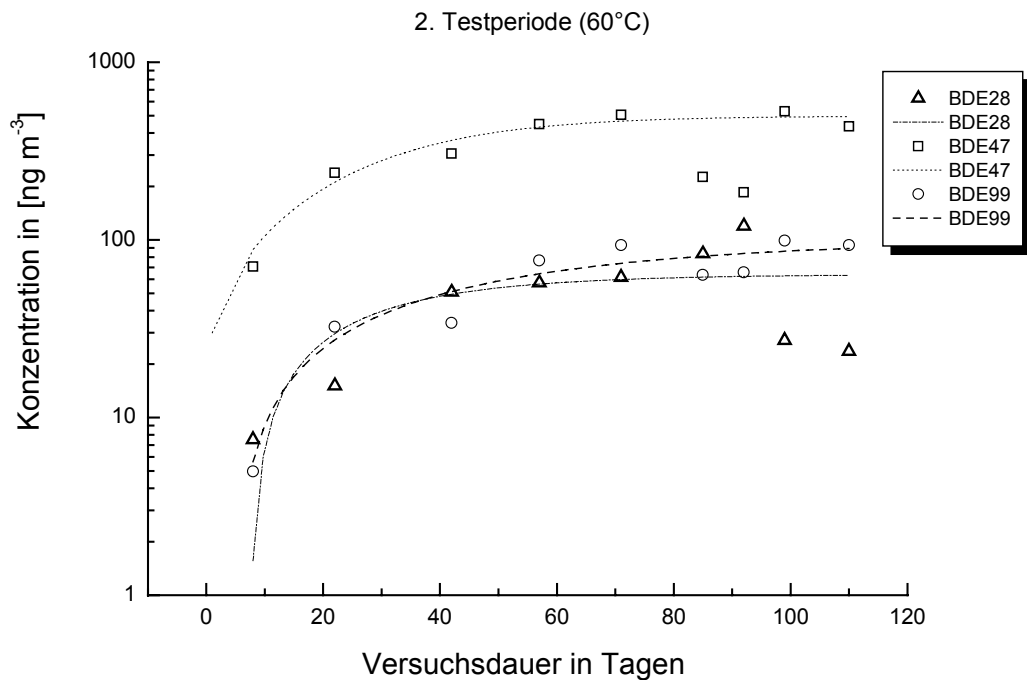


Abb. 36: Konzentrationsverläufe von BDE28, BDE47 und BDE99 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60°C) (s. auch Anhang 1).

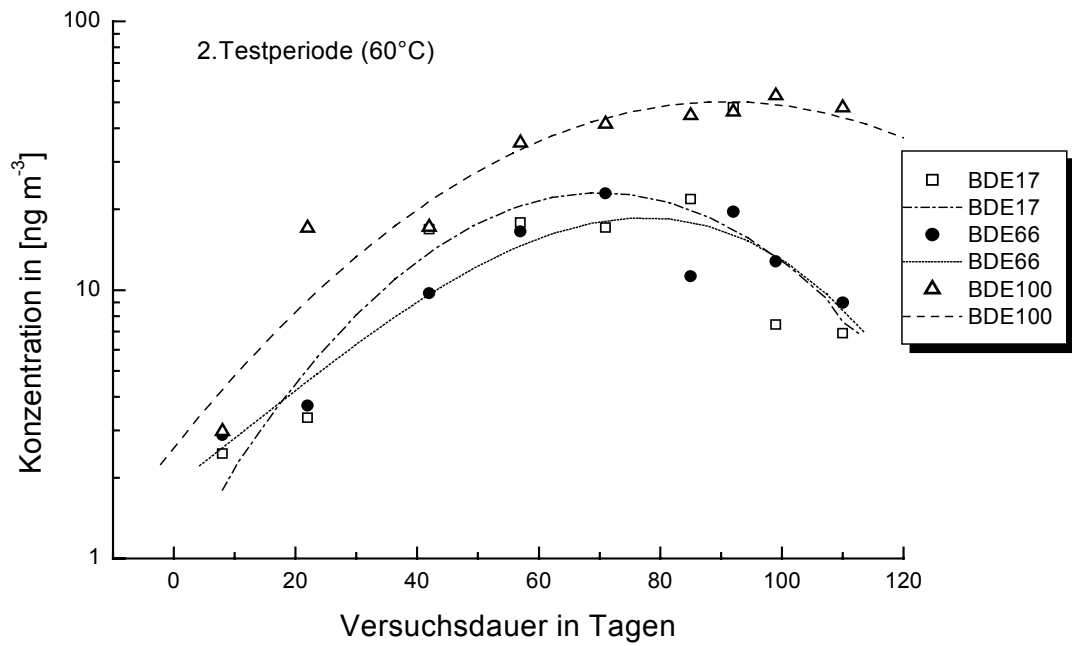


Abb. 37: Konzentrationsverläufe von BDE17, BDE66 und BDE100 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60 °C) (s. auch Anhang 1).

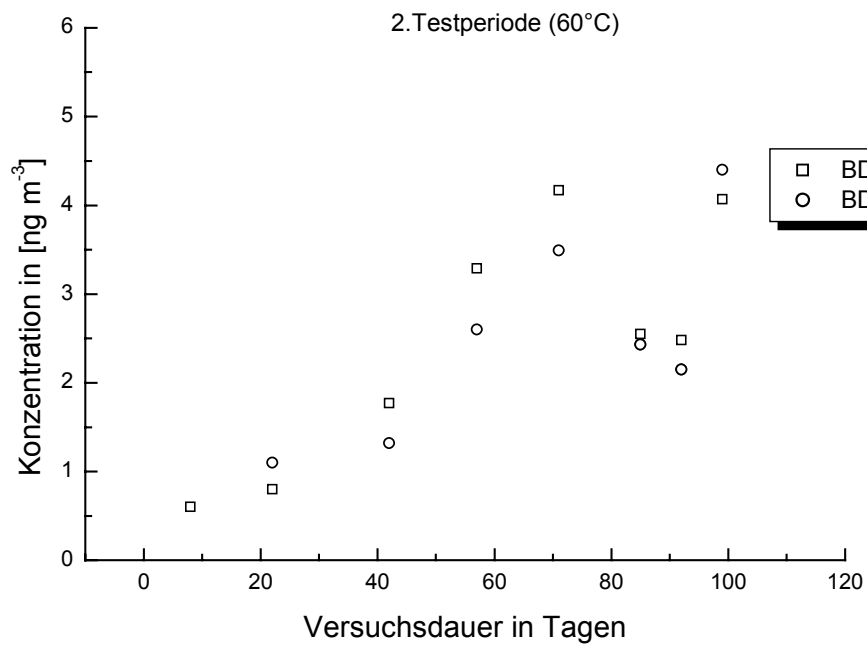


Abb. 38: Konzentrationsverläufe von BDE85 und BDE154 als Funktion der Zeit im beheizten Zustand (60 °C) (s. auch Anhang 1).

Zur besseren Veranschaulichung der Emissionsverläufe wurde in Abb. 36 und Abb. 37 versucht, den Emissionsverlauf durch Kurven zu verdeutlichen.

Wie anhand Abb. 36 zu sehen ist, nimmt die Emission für BDE47 im Vergleich zu den bei 23 °C durchgeführten Messungen mit einem durchschnittlichen Wert von 1 ng m^{-3} (Tab. 34) auf einen Maximalwert um 500 ng m^{-3} zu. Dies entspricht einer Steigerung der Emission um einen Faktor von 500 bei Temperaturerhöhung von 23 °C auf 60 °C. Für das tribromierte BDE28 ergibt sich eine Steigerung um den Faktor 16 von durchschnittlich 3 ng m^{-3} auf durchschnittlich 50 ng m^{-3} .

Berücksichtigt werden muss, dass BDE28 im Vergleich zum BDE47 zwar einen geringeren Dampfdruck aufweist. Jedoch ist in dem im Handel erhältlichen technischen PBDE und hierbei insbesondere im PentaBDE-Produkt BDE47 eines der Hauptkomponenten. BDE28 ist in diesem Produkt nur in Spuren enthalten (siehe Anhang 1). Das pentabromierte BDE99, ebenfalls eine Hauptkomponente des technischen PentaBDE, ist dahingegen bei 23 °C nicht nachweisbar, zeigt aber einen deutlichen Anstieg auf ungefähr $60 \text{ bis } 70 \text{ ng m}^{-3}$ bei Erhöhung auf 60 °C.

Das tribromierte BDE17 und das tetrabromierte BDE66 sind im technischen Produkt ebenfalls in geringen Anteilen enthalten und zeigen hier Konzentrationen bis maximal 20 ng m^{-3} . Das pentabromierte BDE100, ebenfalls eine Nebenkomponekte, zeigt Maximalwerte bis 50 ng m^{-3} .

Zusätzlich konnte über den Versuchszeitraum in Spuren das hexabromierte BDE153 (max. Konz.: $2,01 \text{ ng m}^{-3}$) und BDE138 (max Konz.: $0,6 \text{ ng m}^{-3}$) nachgewiesen werden.

Abb. 39 soll die prozentuale Zusammensetzung ausgewählter Komponenten des technischen PentaBDE-Produktes im Vergleich zu den in den Emissionsproben enthaltenen PBDE verdeutlichen. BDE47 wurde hierbei auf 100 % und die weiteren Kongenere und Isomere ins Verhältnis dazu gesetzt. Anhand der Darstellung lässt sich erkennen, dass mit zunehmenden Bromierungsgrad und abnehmender Flüchtigkeit die Emission deutlich abnimmt. Diese Abnahme ist besonders deutlich beim Übergang vom tetrabromierten BDE47 zum pentabromierten BDE99 zu erkennen.

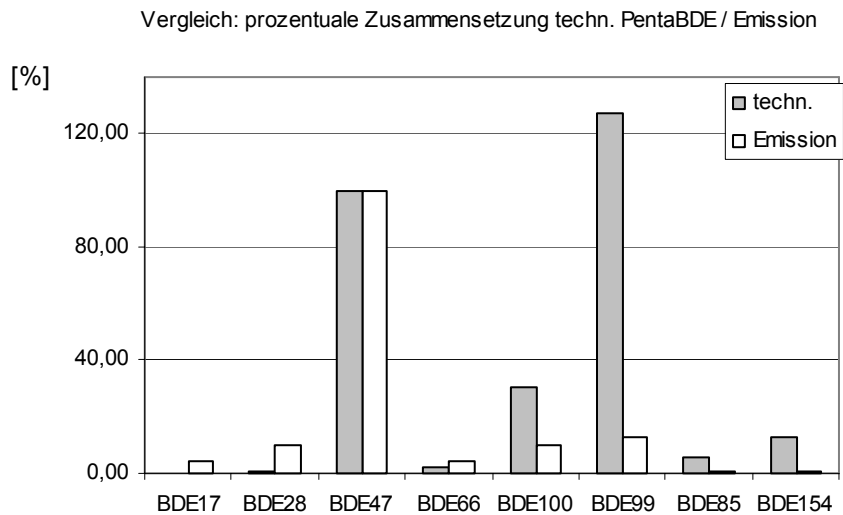


Abb. 39: Vergleich der prozentualen Zusammensetzung der in den Emissionsproben enthaltenen PBDE mit den im technischen PentaBDE enthaltenen Komponenten. BDE47 ist auf 100 % festgelegt.

Nach Abbruch des Versuchs wurde der Exsikkator (2. Testperiode) mit Toluol und Aceton gespült. Die Ergebnisse der Spülfraktion sind in Tab. 35 enthalten.

Tab. 35: Gehalte der in der Spülprobe enthaltenen PBDE im Verhältnis zur gespülten Oberfläche.

BDE	17	28	47	66	100	99	85	154	153	138
ng m ⁻²	19	53	617	91	188	589	38	56	37	6

Weitere der untersuchten Leitsubstanzen konnten nicht nachgewiesen werden.

Aus den erhaltenen Daten wurden folgende Emissionsraten [ng Stück⁻¹ h⁻¹] berechnet (Tab. 36).

$$m_{\text{PUR}} + m_{\text{senke}} = m_{\text{gesamt}}$$

m_{PUR} = Summe der durch Emission ermittelten Masse

m_{senke} = durch Spülen der Emissionsprüfkammer ermittelte Masse

$$\text{SER} = m_{\text{gesamt}} / (\text{Stück} \cdot \text{Versuchsdauer (h)})$$

Tab. 36: Stückspezifische Emissionsraten (SER_u) in [ng Stück⁻¹ h⁻¹].

BDE	17	28	47	66	100	99	85	154	153
ng Stück ⁻¹ h ⁻¹	0,59	1,93	14,19	0,41	1,31	2,57	0,13	0,10	0,04

Um die Quellen der PBDE ausfindig zu machen, erfolgte die qualitative Analyse der Kunststoffextrakte. Hierbei wurde aus Zeitgründen mit Hinblick auf die Emissionsergebnisse ausschließlich auf PBDE bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt die untersuchten Kunststoffproben. In den Proben 1, 2, 3, 4, 5 konnten PBDE nachgewiesen werden. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 37 aufgeführt.

Tab. 37: Untersuchung ausgewählter Bauteile der auf FSM-Emission überprüften Leiterplatte.

Lf. Nr.	Bauelement	Einwaage [mg]	Substanzen
1		233,3	in Spuren BDE47, 100, 99
2		633,3	BDE17, 28, 47, 100, 99, 154
3		601	BDE28, 47, 100, 99, 154
4		53,7	BDE28, 47, 100, 99, 154
5		610	BDE28, 47, 100, 99, 154
6		59,6	-

Die Leiterplatte wurde seitens des Herstellers als halogenfrei ausgewiesen. Im Basismaterial konnte mit Hilfe der Mikro-RFA ebenfalls Brom nachgewiesen werden. Nach intensiven Recherchen bei Zulieferanten wurde in Erfahrung gebracht, dass der verwendete Lötstopplack ebenfalls zu einem gewissen Anteil Brom, ohne Hinweis auf die chemische Struktur, enthält. Hier ließ sich also keine eindeutige Zuordnung machen, ob und in welcher Form das nachgewiesene Brom im Lötstopplack oder auch im Basismaterial vorhanden ist. Auch lassen sich auf Basis der vorhandenen Daten keine Rückschlüsse daraus ziehen, inwieweit die im Kunststoff nachgewiesenen PBDE als Flammschutzmittel eingesetzt werden oder als Verunreinigungen in den Materialien enthalten waren.

Probenahme – POV

Die Probenahme der Testperiode 1 und 2 erfolgte alle 7 Tage mit einem Probenahmevermögen von $0,9 \text{ m}^3$ pro Tag. Die Versuchsdauer der Testperiode 1 betrug 33 Tage und der Testperiode 2 insgesamt 110 Tage.

Die qualitative und quantitative Bestimmung der POV erfolgt mit GC/MS und HPLC/UV. Im Experiment wurden als phosphororganische Verbindungen eindeutig TPP, BDP und RDP charakterisiert. Die übrigen POV konnten unter Berücksichtigung der angegebenen Nachweisgrenzen (siehe Kap. 4.2.2.4) nicht nachgewiesen werden.

Ergebnisse und Diskussion - POV

Die Abb. 40 zeigt die Konzentrationsverläufe von TPP, RDP und BDP als Funktion der Zeit in unbeheiztem (23°C) und beheizten (60°C) Zustand. Während der ersten 35 Tage lässt sich mittels Luftprobenahme keine Emission von RDP und BDP nachweisen. Dieses Verhalten wurde bereits im Kapitel 4.2.2.9 an simulierten Proben beobachtet und diskutiert. Das Konzentrationsprofil von TPP in diesem Zeitraum zeigt ein anderes Verhalten. Nach einer kurzen Messzeit von etwa 5 Tagen erreicht das Profil eine erste Maximalkonzentration von etwa 100 ng m^{-3} um dann im weiteren Verlauf dieser ersten Messperiode auf einen Wert von ca. 40 ng m^{-3} abzufallen.

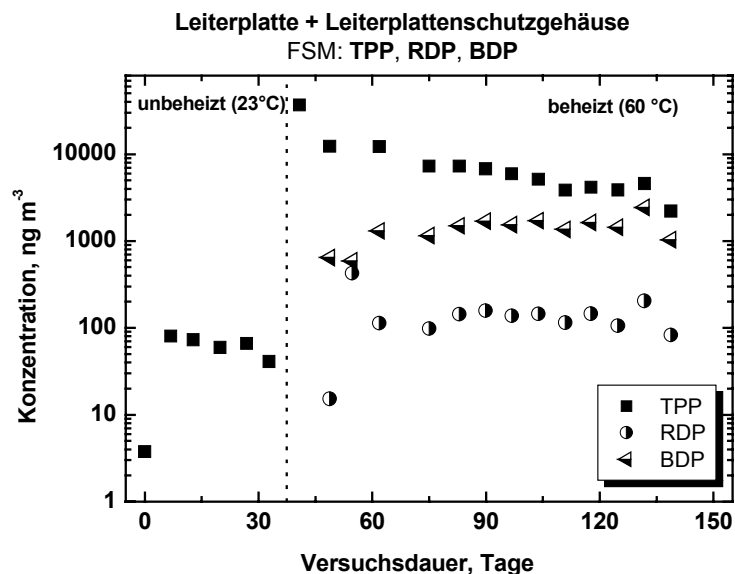


Abb. 40: Konzentrationsverläufe von TPP, RDP und BDP als Funktion der Zeit im unbeheizten (23°C) und beheizten (60°C) Zustand.

Bei Thermostatisierung des Versuchsaufbaus auf 60 °C zeigt sich eine deutliche Veränderung der Konzentrationsprofile. Die mittels Luftprobenahme bestimmte Konzentration für TPP steigt auf einen Maximalwert von etwa $30 \mu\text{g m}^{-3}$, um dann im Laufe des betrachteten Zeitraums auf einen Wert von $2 \mu\text{g m}^{-3}$ abzufallen. Auch die beiden anderen POV zeigen bei der Temperatur von 60 °C charakteristische Konzentrationsverläufe, die mittels Luftprobenahme ermittelt werden konnten. Bei einer Übergangsphase von etwa 40 Tagen wird in beiden Fällen ein Maximalwert erreicht. Bei RDP sind dies 200 ng m^{-3} , im Falle des BDP liegt der Wert um den Faktor 10 höher, d.h. hier liegt der Maximalwert bei etwa $2 \mu\text{g m}^{-3}$.

5.6 Produktgruppe 5 - Polstermöbel und -schaum, Matratzen

Versuchsreihe 5.6.1: Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einem Polstermöbel

Ziele der Versuchsreihe

- Untersuchung der Emission von PBFSM und POV aus einem Polstermöbel (0,001 m³ Emissionsprüfzelle).

Das Polstermöbel (Hocker) wurde in England gekauft und in Kunststoffolie eingepackt per Schiff nach Deutschland versendet. Die Organisation und Auswahl erfolgte mit Unterstützung von Greenpeace UK. Die Flammschutztypen sowie -gehalte waren nicht bekannt. Die Produktion erfolgte nach Auftragseingang, das genaue Herstelldatum ist nicht bekannt. Zwischen Kauf und Lieferung lagen ca. 3 Monate. Unmittelbar nach Eingang des Polstermöbels wurde mit den Untersuchungen begonnen.

Proben-Screening mit Hilfe der Mikro-RFA lieferte für den Polstermöbelschaum Phosphor und Chlor, für den Polsterstoff Brom als Hinweis auf Flammenschutzmittel (Kap. 6.1).

Die Probe wurde aus dem Polstermöbel entsprechend der Größe der 0,001 m³-Emissionsprüfzelle herausgeschnitten und in ein passendes Stahlgefäß überführt, um das System nach außen hin abzudichten. Vermessen wurde der mit dem Polsterstoff bedeckte Polstermöbelschaum. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate betrug 1,24 m³ m⁻² h⁻¹, der Luftvolumenstrom 0,022 m³ h⁻¹. Die Messung erfolgte unter Standardbedingungen (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit). Die Emissionsprüfzelle wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft. Zur qualitativen Bewertung wurde ein eingewogene Menge des Polsterstoffes dreimal mit 5 ml Toluol im Ultraschallbad extrahiert, die vereinigten Extrakte auf 1 ml aufkonzentriert und mittels GC/MS vermessen.

Probenahme - PBFSM

Aufgrund der Konstruktion der 0,001 m³ Emissionsprüfzelle konnte keine doppelte Probenahme durchgeführt werden. Die Probenahme unter Verwendung von PU-Schaum (Kap. 4) erfolgte 14-täglich mit einem mittleren Probenahmevervolumen von 5 m³.

Die Probenaufbereitung erfolgte nach Kap. 4.2.1.6. Das Probenextrakt wurde in zwei Aliquote geteilt und die POV (Kap. 4.2.2.1) sowie PBFSM (Kap. 4.2.1.1) unabhängig voneinander mittels GC/MS bestimmt.

Da die Flammschutztypen nicht bekannt waren, wurden die PUR-Schaumextrakte auf folgende Leitsubstanzen der PBFSM geprüft:

4-MonoBDE (BDE3)	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153)
2,4'-DiBDE (BDE8)	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154)
2,4,6-TriBDE (BDE32)	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138)
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47)	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE190)
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE 66)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100)	Komponenten OctaBDE DE-79-Great Lakes
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99)	(siehe Anhang 1)
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85)	
2,2'-DiBB (BB4)	2,2',4,4',5,5'-HexaBB (BB153)
2,4',5-TriBB (BB31)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBB
2,2',5,5'-TetraBB (BB52)	Komponenten OctaBB FR 250 13-Dow Chemical
2,2',4,5,5'-PentaBB (BB101)	Komponenten HexaBB Firemaster BP-6
	(siehe Anhang1)

Ergebnisse und Diskussion – PBFSM

Bis zu einer Probenahmedauer von 168 Tagen konnte keine Emission der überprüften Leitsubstanzen nachgewiesen werden. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens lag dabei für die einzelnen Substanzen wie folgt.

je nach PBDE	1-8 ng m ⁻³
je nach PBB	1-7 ng m ⁻³

Nach Abbruch der Untersuchungen wurde die Emissionsprüfzelle gespült. In der Fraktion konnte keine der hier untersuchten Leitsubstanzen nachgewiesen werden. Dagegen ergab die Analyse des Polsterstoffextraktes einen eindeutig positiven Nachweis für DecaBDE, mehrere nichtidentifizierte NonaBDE-Isomere, HBCD sowie niedriger bromierte Cyclododecane und weitere nichtidentifizierte, polybromierte Verbindungen. Bei DecaBDE sowie HBCD handelt es sich um typische, als Textilüberzug eingesetzte Flammschutzmittel.

Ergebnisse und Diskussion - POV

Die Abb. 41 zeigt das Emissionsverhalten von TCPP als Funktion der Versuchsdauer. Während der ersten 100 Messtage steigt das Konzentrationsprofil langsam auf einen Wert von etwa $45 \mu\text{g m}^{-3}$ an. Dieser Verlauf ist sicherlich damit zu erklären, dass sich die phosphororganische Verbindung im Polsterschaum befindet, nicht jedoch im Polsterstoff. Nach den Erkenntnissen aus bisherigen Emissionsmessungen wäre ein derart ausgeprägter 'Kammereffekt' nicht zu erwarten. Nach weiteren 50 Messtagen stellt sich ein stationäres Verhältnis ein, der Wert der Gleichgewichtskonzentration beträgt $41 \mu\text{g m}^{-3}$.

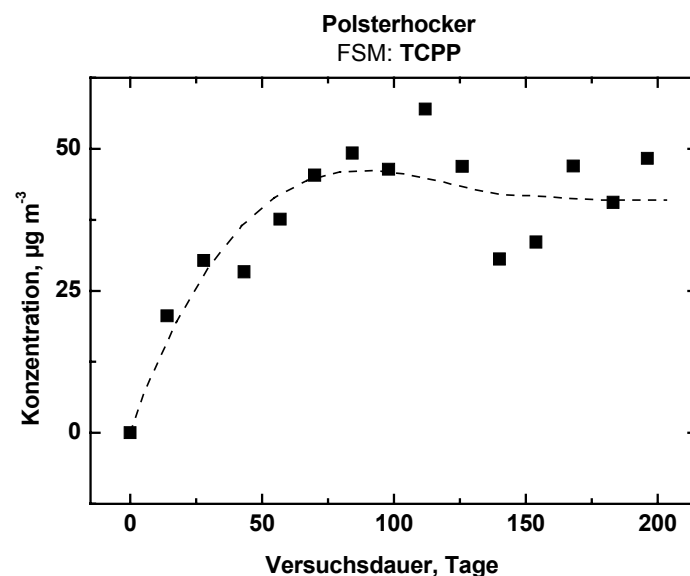


Abb. 41: Konzentrationsprofil von TCPP aus einem Polstermöbel als Funktion der Messzeit.

Versuchsreihe 5.6.2: Bestimmung der Emission von TCPP aus einer Matratze

Ziele der Versuchsreihe

- Bestimmung des Konzentrationsprofils von TCPP und weiterer POV aus einer flammgeschützten Matratze (1 m^3 -Emissionsprüfkammer)

Die Matratze wurde direkt vom Hersteller geliefert und die Größe war speziell für den Emissionsversuch in der 1 m^3 -Emissionsprüfkammer zugearbeitet. Sie bestand aus PUR-Weichschaum, der von Stoffvlies umgeben und in Stoff eingenäht war. Als Flammschutzmittel wurde TCPP angegeben. Anzumerken ist hier, dass es sich um

Matratzen handelt, die für die Anwendung im Objektbereich eingesetzt werden. Zwischen Lieferung und Beginn der Untersuchungen lagen ca. 4 Wochen. Die Probe war bei Lieferung in Aluminium- und zusätzlich in Kunststoffolie eingewickelt.

Probenahme

Der Versuch wurde für die Dauer von 32 Tagen durchgeführt. Die Probenahme erfolgte alle 4 Tage, das durchschnittliche Probenahmenvolumen lag bei 4 m^3 .

Die flächenspezifische Luftdurchflussrate betrug $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und der Luftvolumenstrom $1,44 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Messung erfolgte unter Standardbedingungen (23°C , 50 % rel. Luftfeuchtigkeit). Die Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft. Die Aufarbeitung der Probenahmeschäume zur qualitativen wie quantitativen Analyse der POV erfolgte wie unter Kapitel 4.2.2.6 und 4.2.2.1 beschrieben.

Die Abb. 42 zeigt das Emissionsverhalten von TCPP als Funktion der Messzeit. Innerhalb der ersten 10 Messtage steigt das Konzentrationsprofil auf einen Maximalwert von fast 100 ng m^{-3} an, um dann innerhalb der nächsten 10 Messtage auf einen Wert um etwa 10 ng m^{-3} abzusinken. Nachdem die Konzentration über weitere 10 Tage konstant bleibt, wird das Experiment beendet.

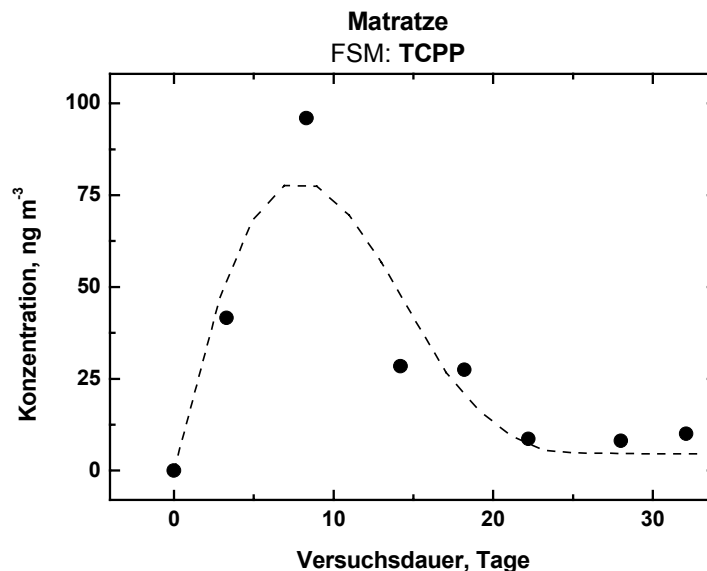


Abb. 42: Bestimmung des Konzentrationsprofils von TCPP aus einer Matratze (1 m^3 -Emissionsprüfkammer).

Versuchsreihe 5.6.3: Bestimmung der Emission von TCPD aus einem Polstermöbelschaum

Ziele der Versuchsreihe

- Bestimmung des Konzentrationsprofils von POV aus einem Polstermöbelschaum (1 m³-Emissionsprüfkammer)

Der Polsterschaum wurde direkt vom Hersteller in Aluminiumfolie verpackt geliefert. Bei dem Material handelt es sich um Polyurethan auf Polyetherbasis, die Dichte ist mit 27 kg m⁻³ angegeben. Das Vermessen der Probe erfolgte 3 Monate nach Probeneingang.

Probenahme

Der Luftvolumenstrom in der Kammer betrug 1 m³ h⁻¹ und die flächenspezifische Luftdurchflussrate $q = 1,1 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Der Versuch wurde für die Dauer von 30 Tagen durchgeführt. Die Probenahmedauer betrug 3-5 Tage mit einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von 2,4 m³. Die Aufarbeitung der Probenahmeschäume zur qualitativen wie quantitativen Analyse der POV erfolgte wie unter Kapitel 4.2.2.1 und 4.2.2.6 beschrieben. Die Emissionsprüfkammer wurde vor dem Einbringen der Probe auf Leerwerte mittels PUR-Schaumprobenahme überprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 43 zeigt das Emissionsverhalten von TCPD als Funktion der Messzeit. Im Vergleich zu der Matratze ergeben sich große quantitative Unterschiede. Zu Beginn des Versuchs steigt das Konzentrationsprofil steil auf einen Maximalwert von fast 70 µg m⁻³ an. Im Verlauf des weiteren Experiments pendeln die Messwerte konstant um diesen Wert. Da sich das Konzentrationsprofil im Verlauf des Versuches nicht wesentlich ändert, wird das Experiment nach 30 Tagen beendet.

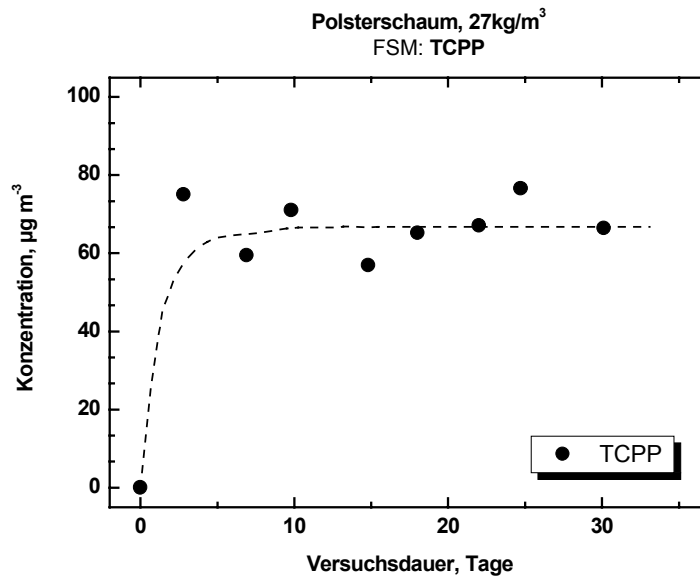


Abb. 43: Konzentrationsprofil von TCPP aus einem Polstermöbelschaum als Funktion der Zeit.

Zusammenfassend lassen sich für die Produktgruppe aus den Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} und den Gesamtmassen des emittierten TCPP nachfolgend aufgelistete flächenspezifische Emissionsraten (SER_a) ableiten. Die gute Übereinstimmung der Werte im Falle des Polstersessels zeigt, dass sich der Versuchsaufbau im Gleichgewicht befand.

Tab. 38: Flächenspezifische Emissionsraten der Produktgruppe Postermöbel/Matratzen

	$SER_a = c_{eq} \times q$	$SER_a = \frac{m_{ges}}{t_{ges} \times A_{EM}}$
Polstersessel	$36 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$28 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$
Polsterschaum (1m^3)	$77 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	-
Matratze (1m^3)	$12 \text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$	-

6. Begleitversuche

6.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA)

Vor Beginn der Emissionsmessungen werden die Proben mittels Röntgenfluoreszenzscreening untersucht. Ziel dieses Screening ist es, sowohl qualitative als semi-quantitative Aussagen über den Gehalt und die lokale Verteilung von PBFSM und POV in den Proben zu treffen.

Die Untersuchungen wurden mit dem mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma intax-GmbH, Berlin mit Molybdän-Target durchgeführt. Das Gerät ist so konzipiert, dass an Luft gemessen werden kann. Die Anregungsröhre (50 kV, 0,6 mA) und der Detektor (Xflash™ detector) befinden sich in einem Messkopf, der in einem Abstand von 0,5 cm an die Oberfläche des Objektes herangebracht wird. Mit Hilfe einer xyz-Schrittmotoreinheit kann dieser Messkopf an eine beliebige Stelle gefahren werden. Zur exakten Positionierung des Messflecks markiert eine Leuchtdiode die Position des Anregungsstrahls. Eine CCD-Kamera überwacht die Positionierung.

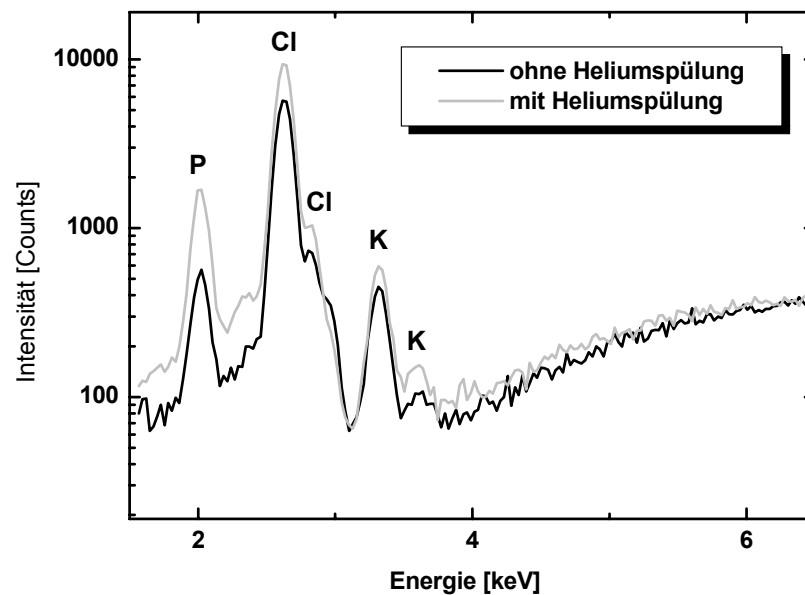


Abb. 44: Messung einer Probe aus Polyisocyanurat mit und ohne Heliumspülung, deutlich ist der Effekt der Spülung zu sehen: die Empfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors wird insbesondere für leichte Elemente (z.B. Phosphor) deutlich erhöht.

Die Messung erfolgt zerstörungsfrei ohne Probenahme an Luft, damit die zu vermessenden Objekte keine Veränderungen vor Einbringung in die Emissionskammern erleiden. Eine zugeschaltete Heliumspülung zwischen Probe und Detektor erhöht die Empfindlichkeit des Systems insbesondere gegenüber leichten Elementen (siehe Abb. 45) [95]. Als Targetelemente werden Phosphor, Chlor und Brom ausgewählt.

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 39) enthält eine Zusammenfassung der qualitativen Ergebnisse.

Tab. 39: Zusammenstellung qualitative Ergebnisse der μ -RFA-Messungen.

Produktgruppe	Produkt	P	CI	Br
<i>Dämmschäume</i>	<i>PIR-Dämmschaum</i>	x	x	-
	<i>Dämmplatte, Polystyrol / XPS</i>	-	-	x
	<i>Dämmplatte, Polystyrol / EPS</i>	-	-	x
	<i>Dämmplatte, synthetischer Kautschuk, vulkanisiert</i>	x	x	x
	<i>Rohrdämmung, Polyethylen</i>	-	x	-
<i>Montageschäume</i>	<i>1-K-PUR-Schaum</i>			
	<i>PUR-Montageschaum, B2-Zubereitung**</i>	x	x	x
	<i>PUR-Pistolenschaum, B2-Zubereitung**</i>	x	(x)	-
<i>IT-Geräte, Hersteller 4</i>	<i>Computergehäuse-Frontblende</i>	-	-	-
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 1</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 2</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 3</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 4</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, Bauelement 5</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, blaues Bauelement 6</i>	-	-	x
	<i>Leiterplatte, blaues Bauelement 7</i>	-	-	-
	<i>Mainboard, weißes Bauelement 1</i>	-	x	-
	<i>Mainboard, weißes Bauelement 2</i>	-	x	-
	<i>Mainboard, weißes Bauelement 3</i>	-	-	x
	<i>Mainboard, schwarzes Bauelement 4</i>	-	-	x
	<i>Mainboard, schwarzes Bauelement 5</i>	x	-	x
	<i>Mainboard, grünes Bauelement 6</i>	-	-	-
	<i>Mainboard, dunkelgrünes Bauelement 7</i>	-	-	x
	<i>Monitor-Gehäuse</i>	(x)	-	-
	<i>Netzkabel</i>	-	x	-
	<i>Tastatur (Tasten)</i>	(x)	-	-
	<i>Tonerpatrone, Walze</i>	-	-	-
	<i>Tonerpatrone, Gehäuse</i>	-	-	x

Fortsetzung Tab. 39; Zusammenstellung qualitative Ergebnisse der μ -RFA-Messungen

Produktgruppe	Produkt	P	Cl	Br
Leiterplatte	Gehäuse	x	x	-
	Leiterplatte, weißes Bauelement	-	-	x
	Leiterplatte, schwarzes rundes Bauelement	-	-	(x)
	Leiterplatte, schwarzes eckiges Bauelement	-	-	x
	Leiterplatte, Lötstopplack	-	x	x
PC-Monitor	Monitorgehäuse	-	-	x
Fernseher	Fernsehgehäuse	-	-	x
Polstermöbel	Polsterhocker, Polsterschaum	x	x	-
	Polsterhocker, Bezug	-	-	x
	Matratze	x	x	-
	Polsterschaum (allgem.)	x	x	-

Aufgrund der unterschiedlichen Polymermatrices ist ein direkter quantitativer Vergleich der unterschiedlichen Proben nicht möglich, da für die Quantifizierung geeignete Referenzmaterialien fehlen. Bei chemisch ähnlichen Werkstoffen, die nur eine phosphororganische und/oder polybromierte Komponente enthalten, ist die Vergleichbarkeit des Flammenschutzmittelgehaltes gegeben, wie in Abb. 45 dargestellt.

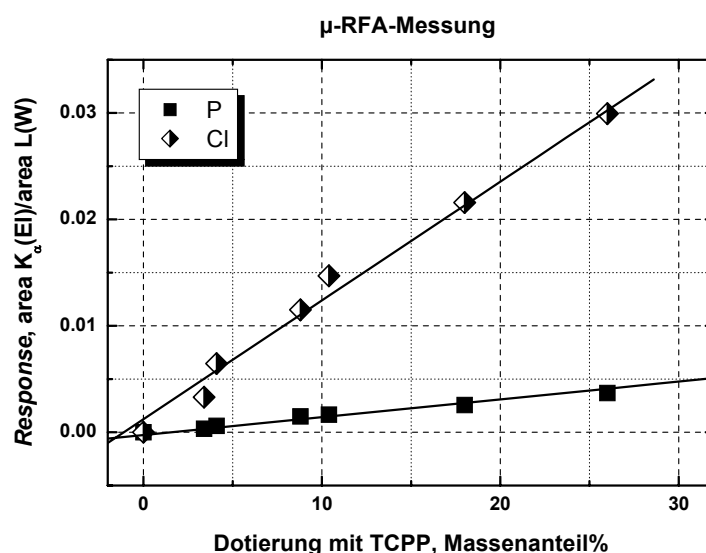


Abb. 45: Auftragung des Response (Nettpeakfläche der $K\alpha$ -Linie von P, Cl / Nettpeakfläche der L-Linie von Wolfram) als Funktion des P-, bzw. Cl-Massenanteils. Bei den Proben handelt es sich um PUR-Schäume, die mit unterschiedlichen Gehalten von TCPP dotiert wurden.

Abb. 45 zeigt die Auftragung des P-, bzw. Cl-Response als Funktion des P-, bzw. Cl-Massenanteils von verschiedenen Referenzproben. Zur Herstellung dieser Proben werden PUR-Schäume mit unterschiedlichen Lösungen von TCPP in Aceton behandelt, um eine gleichmäßige Verteilung des Phosphorsäureesters in der Polymermatrix zu erreichen. Nach Abdampfen des Lösemittels wird der Massenanteil gravimetrisch bestimmt. Die Messwerte werden auf einen Wolframstandard normiert.

Basierend auf dieser Linearität können nun für einige Materialien, die eine vergleichbare Matrix besitzen, ungefähre Massenanteile für die phosphororganische Verbindung abgeschätzt werden (vergl. Tab. 40).

Tab. 40: Mittels RFA geschätzter TCPP-Massenanteil

Probe	TCPP-Gehalt laut Hersteller	Response (P)	Response (Cl)	mittels RFA ge- schätzter Gehalt
PUR-Montageschaum (I)	14 %	0,00273	0,02632	14 %
PUR-Montageschaum (II)	??	0,00260	0,02666	ca. 14 %
PUR-Montageschaum (III)	??	0,00347	0,03316	ca. 18 %
PUR-Matratzenschaum	??	0,00044	0,01027	ca. 2 %
PUR-Polsterschaum (Hocker)	??	0,00165	0,01710	ca. 9 %
PUR-Polsterschaum (allgem.)	??	0,00046	0,00998	ca. 2 %
PIR-Dämmschaum (I)	5 %	0,00234	0,01530	5 %
PIR-Dämmschaum (II)*	??	0,00119	0,00745	2,5 %

*Zur Bestimmung des TCPP-Gehaltes aus dem PIR-Dämmschaum (II) wurden die Herstellerangaben zum PIR-Dämmschaum (I) herangezogen.

Im Falle der bromierten Flammenschutzmittel ist die Angabe ohne entsprechende Referenzsubstanzen ungleich schwieriger. Daher listet die nachfolgende Tabelle (Tab. 41) die positiven Brombefunde unterteilt in drei Klassen auf, um eine ungefähre Größenordnung anzugeben. Auch diese Werte können nur als grobe Richtwerte angesehen werden (Prozentangaben in Massenprozent).

Klasse I: Gesamtbromgehalt: < 3,5 %

Klasse II: Gesamtbromgehalt: 3,5 – 6,5 %

Klasse III: Gesamtbromgehalt: > 6,5 %

Tab. 41: Mittels RFA geschätzter Br-Gesamtmassenanteil (Angabe in Klassen I-III)

Produktgruppe	Produkt	Klasse
<i>Dämmschäume</i>	<i>Dämmplatte, Polystyrol / XPS</i>	<i>I</i>
	<i>Dämmplatte, Polystyrol / EPS</i>	<i>I</i>
	<i>Dämmplatte, synthetischer Kautschuk, vulkanisiert</i>	<i>I</i>
<i>Montageschäume</i>	<i>PUR-Montageschaum, B2-Zubereitung</i>	<i>I</i>
<i>PC</i>	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 1</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 2</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 3</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 4</i>	<i>III</i>
	<i>Leiterplatte, Bauelement 5</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, blaues Bauelement 6</i>	<i>II</i>
	<i>Mainboard, weißes Bauelement 3</i>	<i>II</i>
	<i>Mainboard, schwarzes Bauelement 4</i>	<i>I</i>
	<i>Mainboard, schwarzes Bauelement 5</i>	<i>I</i>
	<i>Mainboard, dunkelgrünes Bauelement 7</i>	<i>I</i>
<i>Monitor</i>	<i>Monitorgehäuse</i>	<i>II</i>
<i>Drucker</i>	<i>Bauelement innen (blau) 1</i>	<i>II</i>
	<i>Bauelement innen (blau) 2</i>	<i>III</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 1</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 2</i>	<i>II</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes Bauelement 3</i>	<i>II</i>
	<i>Leiterplatte, gelbes Bauelement 4</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, weißes Bauelement 5</i>	<i>I</i>
	<i>Leiterplatte, Lötstopplack</i>	<i>III</i>
<i>Fernseher</i>	<i>Fernsehgehäuse</i>	<i>III</i>
<i>Leiterplatte + Gehäuse</i>	<i>Leiterplatte, weißes Bauelement 1</i>	<i>II</i>
	<i>Leiterplatte, weißes Bauelement 2</i>	<i>III</i>
	<i>Leiterplatte, weißes Bauelement 3</i>	<i>III</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes eckiges Bauelement 4</i>	<i>II</i>
	<i>Leiterplatte, schwarzes eckiges Bauelement 5</i>	<i>III</i>
	<i>Leiterplatte, Lötstopplack</i>	<i>I</i>
<i>Polstermöbel</i>	<i>Polsterhocker, Bezug</i>	<i>II</i>

6.2 NMR-Untersuchungen an technischem Diphenylkresylphosphat

Für die Emissionsanalysen werden in Ermangelung von Reinsubstanzen technische Gemische verwendet. Da die untersuchten Proben u. U. andere technische Zubereitungen enthalten können, ist die Kenntnis über die Zusammensetzung dieser Zubereitung wesentlich. Anhand der ausgewählten technischen Substanz DPK werden mittels NMR-Spektroskopie die verschiedenen Isomere des Gemischs analysiert und quantifiziert.

Die Messung erfolgt als ^{31}P -NMR bei 161,98 MHz, Entkopplung ^1H bei 400,13 MHz; Relaxdelay 10 s; Scanzahl 8; Skalierung auf 85 %ige H_3PO_4 ; Referenz $\text{P}(\text{OCH}_3)_3 = 140$ ppm. Auf diese Weise sind im Gemisch 6 Hauptkomponenten zu identifizieren (siehe Tab. 42). Wird dieses Ergebnis dem Chromatogramm der GC/MS-Analyse gegenübergestellt, ergeben sich gute Übereinstimmungen. Tab. 43 zeigt zum Vergleich die Herstellerangaben der prozentualen Bestandteile.

Tab. 42: NMR-Analyse von technischem Diphenylkresylphosphat

Substitution	^{31}P -NMR	GC/MS Retentionszeiten (n.v.)
$(\text{Ph})_3$ (=TPP)	23,0 %	17,3
$(\text{Ph})_2$, (m-Kres)	32,0 %	18
$(\text{Ph})_2$, (o-Kres)	9,0 %	18,2
(Ph) , (m-Kres) $_2$	15,8 %	18,6
(Ph) , (m-Kres), (o-Kres)	7,9 %	18,9
(m-Kres) $_3$	4,7 %	19,4

Tab. 43: Bestandteile von technischem DPK laut Herstellerangaben

Substitution	^{31}P -NMR	GC/MS Retentionszeiten (n.v.)
$(\text{Ph})_3$ (=TPP)	25,0 %	-
$(\text{Ph})_2$, (m-Kres)	44,0 %	-
$(\text{Ph})_2$, (o-Kres)		-
(Ph) , (m-Kres) $_2$	25,5 %	-
(Ph) , (m-Kres), (o-Kres)		-
(m-Kres) $_3$	5,5 %	-

7 Zusammenfassende Diskussion

7.1 Dämm-, Montage- und Polsterschäume

7.1.1 Halogenierte Phosphororganische Verbindungen

Chlorierte Organophosphate werden in erheblichem Umfang in Bauprodukten als Flammenschutzmittel eingesetzt. Eine wesentliche Bedeutung kommt hierbei bislang TCPP zu, das, wie diese Studie zeigt, insbesondere in Dämmschäumen, aber auch Montage- und Polsterschäumen Verwendung findet.

Die im Rahmen dieser Studie untersuchten PIR-Schäume wurden direkt vom Hersteller aus einer laufenden Produktion bezogen. Die Herstellerangaben bezüglich des Flammenschutzmittelgehaltes dieser Produkte konnten mittels RFA-Messungen nur teilweise bestätigt werden; sie lieferten jedoch eine hinreichende Ausgangsbasis für die Emissionsmessungen. Für die Messungen wurden zwei verschiedene PIR-Schäume verwendet, die sich nicht nur in der Dichte (80 g l^{-1} bzw. 30 g l^{-1}) sondern dementsprechend auch im Flammenschutzmittelgehalt (2,5 % bzw. 5 %) unterscheiden. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen bzw. der im Versuchszeitraum emittierten Gesamtmasse lassen sich Emissionsraten abschätzen, die im Bereich von $0,3$ bis $0,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ liegen.

Die mit unterschiedlichen Emissionsprüfkammergrößen ($0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer, bzw. $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle) durchgeführten Experimente spiegeln die wesentliche Problematik der POV-Analytik wider. Aufgrund der Polarität und der geringen Flüchtigkeit ($236 - 237^\circ\text{C}$ (5 mm Hg)) des TCPP ist eine starke Beeinflussung der Analysenergebnisse durch Senkeneffekte zu erwarten. Die experimentellen Befunde, dass etwa 25 % bis 33 % des emittierten Flammenschutzmittels an den Kammerwänden absorbiert werden, bestätigen diese Erwartung.

Bei den für diese Studie verwendeten Montageschäumen handelt es sich um geschlossenzelligen PUR-Schaum, der aus Druckbehältern vor Ort ausgetragen wird. Die für die Messungen hergestellten B2-Montageschäume enthalten entweder Zubereitungen mit einem Flammenschutzmittelgehalt von 14 bis 18 % TCPP oder eine Zubereitung ohne additive halogenierte Flammenschutzmittel, bei der auf ein Gemisch aus technischem DPK (ca. 10 % TPP) und TEP zurückgegriffen wird. Die mittels RFA – Untersuchungen bestimmten Gehalte an TCPP und den übrigen Organophosphaten bestätigen weitestgehend die Herstellerangaben. In keinem der untersuchten Dämm- und Montageschäume konnte unter Berücksichtigung der Nachweisgrenzen TCEP nachgewiesen werden.

Aufgrund des stark erhöhten Flammenschutzmittelanteils in den Montageschäumen (im Vergleich zu den Dämmstoffen) sind um ein Vielfaches höhere Emissionsraten zu

erwarten. Die experimentellen Befunde, die aus unabhängigen Messungen erhalten wurden, lieferten Emissionsraten von TCPP zwischen 40 und 70 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Polstermöbel und Matratzen müssen nicht generell mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein. Im Privatbereich gibt es für diese Anwendungen in Deutschland keine Brandschutzvorschriften. Dies wird faktisch auch den anderen Ländern in Europa, mit Ausnahme von Großbritannien und Irland so gehandhabt. Da immer wieder diskutiert wird, im Rahmen einer europäischen Harmonisierung die britischen bzw. irischen Standards auf ganz Europa zu übertragen, werden phosphororganische Flammschutzmittel möglicherweise zukünftig auch hier eine Rolle spielen. Bei den innerhalb dieser Studie untersuchten Produkten handelt es sich um eine Matratze (Objektbereich Deutschland), einen Polsterschaum (Europäischer Markt, England) und einen Polstersessel (Englischer Markt; siehe auch unter Polybromierte Flammschutzmittel, Kap. 7.1.3). In allen Fällen wurde ein PUR-Weichschaum, der mit TCPP als Flammschutzmittel ausgerüstet ist, verwendet. Die laut Herstellerangaben erwarteten TCPP-Gehalte (3-7 % Matratze; 5-10 % Polsterschaum) konnten mittels RFA-Screening bestätigt werden. Für die verschiedenen Produkte ergaben sich Emissionsraten von 75 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Polsterschaum), 36 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Polsterhocker, mit Polyesterstoff überzogen) und 12 $\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Matratze). Die um den Faktor 2 verminderte Emissionsrate von TCPP aus dem Polstersessel gegenüber dem Schaum ist damit zu erklären, dass ein Polyesterstoff (siehe dazu Kap. 7.1.3) den Schaum umhüllt. Die verminderte Emission aus der Matratze ist aufgrund der bisherigen Messergebnisse nicht zu erklären.

Die ermittelten Raumluftkonzentrationen bzw. Emissionsraten von TCPP gehören zu den höchsten in dieser Studie ermittelten Werten. Angaben aus der Literatur weisen darauf hin, dass die FSM-Substanzen in der Innenraumluft im wesentlichen nur partikelgebunden vorliegen /80/. Aufgrund dieses Verhaltens sollte eine gewisse Korrelation zwischen Staubkonzentration und FSM-Emission erkennbar sein. Der Nachweis dieser Korrelation zwischen dem Gehalt von TCPP in der Raumluft und im Staub oder eine Ableitung des TCPP-Gehaltes im Staub aus den experimentell ermittelten Raumluftkonzentrationen ist jedoch schwierig, auch fehlen bislang vergleichbare Messungen. Greift man auf Daten zurück, die Untersuchungen von TCEP sowohl in der Raumluft als auch in Hausstäuben beinhalten /81/, zeigt sich auch hier, dass der Zusammenhang noch nicht ausreichend geklärt ist. Die Daten sind in sich widersprüchlich und zeigen keinen einfachen Zusammenhang /82/. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass eine Korrelation nur mit den kleinsten Partikeln des Staubes vorliegt. Eventuell ist sogar von einem Überschuss an Stauboberflächen auszugehen, so dass die Stauboberfläche bei den gemessenen Flammschutzmittelkonzentrationen nicht mit adsorbierten Flammschutzmittelmolekülen gesättigt ist.

7.1.2 Halogenfreie Phosphororganische Verbindungen

Für halogenfreie POV aus einem Montageschaum ergaben sich Emissionsraten für DPK von $125 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bzw. $130 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für TPP, die aus den Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt wurden. Da es sich bei der DPK-Zubereitung um ein technisches Gemisch handelt, das bis zu 20 % TPP enthält (vergl. Kap. 6.2), sind die in etwa gleichen Emissionsraten durch vergleichbare physikochemische Daten zu erklären.

Ähnliche Konzentrationsverläufe von DPK und TPP zeigen sich auch im Falle des synthetischen Kautschuks, der neben Organophosphaten auch bromierte Flammenschutzmittel enthält. Hier wurden leicht verminderte Emissionsraten von etwa $85 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für DPK und etwa $50 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für TPP aus den Gleichgewichtskonzentrationen im stationären Zustand abgeschätzt (zu RDP und BDP siehe Abschnitt IT-Geräte).

7.1.3 Polybromierte Flammschutzmittel

HBCD wird fast ausschließlich zur flammhemmenden Ausrüstung von Polystyrolschaum EPS (expandiertes Polystyrol) und XPS (extrudiertes Polystyrol) eingesetzt. Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von HBCD wurden Polystyrolproben direkt vom Hersteller bezogen, die extra für die Messungen hergestellt worden sind. Die Messungen an EPS wurden zum Vergleich in einer $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer und in einer $0,001 \text{ m}^3$ Emissionsprüfzelle durchgeführt. Hierbei sollte geprüft werden, inwieweit die unterschiedlich großen Prüfkammern und die daraus resultierenden unterschiedlichen Wandflächen (Senkeneffekt) einen Einfluss auf die Emission ausüben. Der Gehalt an HBCD lag laut Herstellerangaben zwischen 1-2 %. Dies entspricht dem durchschnittlichen Gehalt in EPS-Formulierungen. In den Untersuchungen wurde nicht in die drei im technischen Produkt enthaltenen Isomeren α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD getrennt.

Für EPS konnte unter den im Kapitel 5.2.2 beschriebenen Versuchsbedingungen nach einer Versuchsdauer von 105 Tagen in der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle sowie von 120 Tagen in der $0,02 \text{ m}^3$ –Emissionsprüfkammer keine Emission unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze des Verfahrens von $0,33 \text{ ng m}^{-3}$ nachgewiesen werden. Das Spülen der Kammer bzw. Zellwände mit organischen Lösungsmitteln ergab einen Wert zwischen $1\text{-}3 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$.

Die Emission von HBCD aus XPS wurde wie bei EPS in einer $0,02 \text{ m}^3$ Emissionsprüfkammer und zum Vergleich in einer $0,001 \text{ m}^3$ Emissionsprüfzelle untersucht. Der HBCD-Gehalt lag laut Herstellangaben unter 1 %. Die Dauer der durchgeführten Versuche betrug 110 Tage in der $0,02 \text{ m}^3$ –Emissionsprüfkammer bzw. 321 Tage in der $0,001 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfzelle. Unter den in Kapitel 5.2.2 näher ausgeführten Be-

dingungen konnte für HBCD aus XPS in der 0,02 m³ –Emissionsprüfkammer keine Emission nachgewiesen werden. Dagegen wurden mit der 0,001 m³-Emissionsprüfzelle ab einer Versuchsdauer von 105 Tagen Spurenkonzentrationen bis maximal 1,79 ng m⁻³ HBCD detektiert. Nach einer Versuchsdauer von 150 Tagen fielen die Werte jedoch wieder unter die Nachweisgrenze; im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte HBCD nicht mehr nachgewiesen werden. Auch hier wurden nach Abbruch der Versuche die Kammer- und Zellwände mit organischen Lösungsmitteln gespült. Die ermittelten Gehalte lagen bei 21 µg m⁻² und 0,33 µg m⁻².

Die aus den HBCD-Gehalten an den Wandflächen ermittelten berechneten flächenspezifische Emissionsraten ergaben für EPS 1-4 ng m⁻² h⁻¹ und für XPS 0,1 - 29 ng m⁻² h⁻¹. Damit wäre der Emissionsmassenstrom als gering anzusehen.

Allerdings ist es nicht auszuschließen und sollte unbedingt berücksichtigt werden, dass aufgrund der Schwerlöslichkeit und des Adsorptionsvermögens HBCD-Rückstände auf den Kammerwänden verbleiben und die Bestimmung deshalb nicht quantitativ ist. Außerdem ist es schwierig einzuschätzen, inwieweit HBCD auf der Glasoberfläche der Emissionsprüfkammer und –zelle stabil bleibt und zu welchem Anteil es sich möglicherweise zersetzt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Werte durchaus höher liegen können als in den Versuchen ermittelt. Hinzu kommt, dass HBCD im Material Migrationseffekten unterliegt, die zu einer Anreicherung von HBCD an der Oberfläche des Materials führen können. Dies könnte möglicherweise nach längerer Zeit als dem hier zugrundeliegenden Versuchszeitraum von maximal 321 Tagen zu einem Anstieg der Emission führen.

HBCD liegt aufgrund seiner Eigenschaften in der Umwelt überwiegend partikelgebunden vor. Das bestätigen die an den Wandflächen der Emissionsprüfkammer und –zelle ermittelten Gehalte. Partikelgebundene Umweltkontaminanten unterliegen verschiedenen Verbreitungsmechanismen und können sowohl in nahen Regionen als auch in entfernten Gebieten zu einer Belastung der Umwelt führen, wobei die Ursachen dieser Belastung dann nicht ohne weiteres auszumachen sind. Studien belegen das Vorkommen von HBCD in Sedimenten und Fischen in Schweden und in Japan /61, 62/. Außerdem konnte eine signifikante Zunahme von HBCD in Vogeleiern beobachtet werden /63/. Zitko et al. weist in seinen Untersuchungen auf eine zusätzliche mögliche Kontaminationsquelle durch in der marinen Umwelt verteilten Polystyrolschaum neben dem Eintrag aus Punktquellen hin /64/. Nach Mackey ergibt sich für HBCD in der Umwelt ein theoretisches Verteilungsmuster, wobei 48 % an Sediment und 51 % an Boden adsorbiert werden. Für Luft wird der Anteil auf 0,3 % und in Wasser auf 1 % geschätzt /65/. Aufgrund des Octanol/Wasserkoeffizienten von 6 ist von einer Anreicherung in Biota auszugehen, HBCD-Gehalte in Fischen aus Schweden mit Gehalten bis zu 8000 ng/g Fett belegen dies /61/. Somit dürfte sich anhand der vorliegenden Daten ein Expositionsrisiko für den Menschen im wesentlichen aus der Nahrung ergeben. Da HBCD zum größten Teil partikelgebunden vorliegt, sollte darüber hinaus auch eine zusätzliche inhalative bzw. orale Aufnahme über Haus-

staub und Stäube allgemein berücksichtigt werden. So konnten in schwedischen Luftproben 5,3 – 6,1 pg HBCD m⁻³ nachgewiesen werden /66/.

Die Untersuchung des Emissionsverhaltens von DecaBDE aus synthetischem, vulkanisiertem Kautschuk erfolgte in einer 0,02 m³-Emissionsprüfkammer unter den in Kapitel 5.2.3 spezifizierten Bedingungen. Bis zu einer Versuchsdauer von 277 Tagen konnte keine Emission unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von 6 ng m⁻³ nachgewiesen werden. Auch das anschließende Spülen der Emissionsprüfkammerwände mit organischen Lösungsmitteln ergab keine Belastung durch DecaBDE. Allerdings ist auch hier nicht auszuschließen, dass mit einem messbarem Gehalt zu rechnen ist, da DecaBDE wie auch das HBCD schwerlöslich ist und ausgeprägtes adsorptives Verhalten besitzt. Möglicherweise verbleiben höhere Gehalte auf den Kammerwänden und werden damit analytisch nicht erfasst. Es ist wie beim HBCD davon auszugehen, dass DecaBDE hauptsächlich partikelgebunden in der Umwelt vorliegt, und damit der partikelgebundene Transport maßgeblich ist. Ein weiterer Eintrag in die Umwelt kann durch Abwässer der produzierenden Industrie erfolgen. So konnte DecaBDE in japanischen Sedimenten mit Konzentrationen zwischen 10 µg kg⁻¹ TS und 11,6 mg kg⁻¹ TS, in schwedischen Sedimenten bis zu 360 ng g⁻¹ TS und in deutschen Sedimenten bis zu 200 ng g⁻¹ TS nachgewiesen werden /67,68,69,61,19/. In den USA wurde in Gebieten mit FSM-erzeugender Industrie sogar bis zu 1 g DecaBDE pro kg Sediment gefunden /70/. In Fischen konnte DecaBDE bisher nicht nachgewiesen werden. Dieses geringe Bioakkumulationsverhalten wird durch die im Rahmen der derzeitigen Testsysteme durchgeführten Versuche bestätigt, bei denen keine messbare oder nur eine geringe Bioakkumulation nachweisbar ist /71/. Gegen dieses geringe Bioakkumulationsverhalten sprechen vereinzelte Studien wie die Analyse von Humanfettproben in denen in zwei von fünf untersuchten Proben 400 bzw. 700 ng kg⁻¹ DecaBDE nachgewiesen wurden. Untersuchungen an Luftproben, die in Nähe FSM-erzeugender Industrie gesammelt wurden, ergaben Konzentrationen von 0,016 bis 25 µg m⁻³. Bei Abschätzung der Exposition muss auf jeden Fall die inhalative bzw. orale Aufnahme von mit DecaBDE kontaminierten Partikeln berücksichtigt werden, die sich anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschätzen lässt. So wurde in Räumen, die mit Fernsehern und Computern ausgestattet waren, DecaBDE mit Konzentrationen zwischen 0,5 – 3 µg g⁻¹ im Staub nachgewiesen, in der Innenraumluft wurden 0,08 ng m⁻³ gefunden /72/.

Die Exposition über die Nahrungskette scheint aufgrund der geringen Bioakkumulation eher vernachlässigbar zu sein. Insbesondere unter Berücksichtigung der derzeit angewandten analytischen Verfahren, bei denen DecaBDE zu den schwer zu analysierenden Substanzen zählt, und möglicherweise aufgrund der Nachweisgrenzen und der Datenlage eine Bewertung der in Biota enthaltenen Konzentrationen momentan nicht möglich ist. Für DecaBDE gibt es Hinweise auf kanzerogenes Verhalten. Die meisten der veröffentlichten, analytischen Studien befassen sich mit der Analytik niedriger bromierter PBDE ohne Berücksichtigung von DecaBDE.

Das Problem des Abbaus z.B. durch photolytische Debromierung von DecaBDE in PBDE Kongenere und Isomere niedrigeren Bromgehalts, der in Endprodukten mit DecaBDE durchaus möglich sein kann, wurde auch im Rahmen dieses Projektes berücksichtigt. PBDE Verunreinigungen können außerdem bedingt durch den Herstellungsprozess im Endprodukt auftreten. Im Rahmen der durchgeführten Messungen wurden die Emissionsproben nach Kongeneren und Isomeren, wie in Kapitel 5.2.3 aufgeführt, untersucht. Für diese ausgewählten PBDEs, darunter TetraBDEs und PentaBDEs, ergab sich kein positiver Nachweis. Eine im Anschluss durchgeführte Materialanalyse ergab keinen Hinweis auf das Vorhandensein von debromierten PBDEs im Material selbst, wobei die Nachweisgrenze hier aufgrund der Matrixbelastung höher anzusetzen ist. Der Spurenbereich wurde hierbei nicht erfasst.

Die Bestimmung der Emission von chlorierten Paraffinen (laut Herstellerangaben: 70 % Chlorgehalt, Kettenlänge C_{16-20}) aus geschlossenzelligen Polyethylendämmschaum erfolgte in einer $0,02 \text{ m}^3$ -Emissionsprüfkammer unter den in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Bedingungen. Bis zu einer Versuchsdauer von 203 Tagen konnte keine Emission nachgewiesen werden.

Für den Bereich Polsterschäume wurde ein Polstermöbel auf mögliche PBFSM-Emissionen (siehe auch unter halogenierte phosphororganische Verbindungen) untersucht.

Bei dem untersuchten Polstermöbel handelt es sich um das Produkt eines englischen Herstellers, das direkt im Produktionsland für die Untersuchungen gekauft wurde. England und Irland sind zur Zeit, wie in 1.1 beschrieben, die einzigen europäischen Länder, in denen flammhemmende Ausrüstung für Polstermöbel im Privatbereich vorgeschrieben ist. Laut Angabe des Herstellers setzt dieser polybromierte Flammenschutzmittel in seinen Materialien ein. In den Emissionsproben konnte jedoch bis zu einer Versuchsdauer von 168 Tagen keine Emission nachgewiesen werden.

Da die Analyse mittels Mikro-RFA einen deutlich positiven Nachweis für Brom speziell für den Polsterstoff ergeben hat, wurde das Material genauer analytisch untersucht. Hierbei konnten als Flammenschutzmittel Decabromdiphenylether, verschiedene Nonabromdiphenylether-Isomere, Hexabromcyclododecan sowie weitere niedriger bromierte Cyclododecane und eine Reihe nicht identifizierter bromierter Verbindungen nachgewiesen werden. HBCD sowie auch DecaBDE werden als Standard-Compound für Rückenappreturen von Polsterstoffen eingesetzt. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate der für die Dämmstoffmaterialien beschriebenen Untersuchungen zu HBCD und DecaBDE. Auch dort konnte keine Emission für DecaBDE und nur eine geringe Emission für HBCD nachgewiesen werden.

7.2 IT-Geräte

7.2.1 Polybromierte Flammschutzmittel

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens polybromierter und phosphororganischer Flammschutzmittel aus Systemeinheiten des Bereichs Informationstechnologie wurden zwei PC-Arbeitsplätze in 1 m³ Emissionsprüfkammern unter den in 5.4.1 beschriebenen Bedingungen überprüft. Für den Bereich der IT-Geräte war es insgesamt sehr schwierig vorab Informationen über die flammhemmende Ausrüstung der einzelnen Produkte zu bekommen.

Potentielle Quellen für Flammschutzmittelemissionen können die verwendeten Gehäusekunststoffe sein. Welches FSM Anwendung findet, ist wie in Kapitel 1.1 beschrieben abhängig vom jeweiligen Polymertyp. Eine weitere Emissionsquelle können die verwendeten Leiterplatten darstellen. Hier ist das Basismaterial, die Bestückung und der Lötstopplack unter Umständen mit unterschiedlicher, flammhemmender Ausrüstung versehen. Hinzu kommen flammgeschützte Kabel und Kleinteile. Deshalb wurden die Emissionsproben auf sämtliche Leitsubstanzen der PBDE, PBB, und der POV sowie auf TBBPA und HB überprüft.

Der Arbeitsplatz A bestand aus einem Monitor, Rechner, Tastatur, Maus und Drucker verschiedener Hersteller. Der Monitor wurde direkt ab Werk bezogen. Das Produkt ist mit dem Herstellungsdatum März 2001 ausgewiesen und trägt ein TCO99 Label. Bei dem Gehäusekunststoff handelt es sich nach Herstellerangaben um PC/ABS, welches mit einem TCO99 konformen FSM auf Phosphorbasis ausgerüstet ist. Nähere Informationen waren nicht zu bekommen. Eine Vergabevoraussetzung für das schwedische TCO Label ist, dass Kunststoffteile des Geräts, die schwerer als 25 g sind, keine FSM mit organisch gebundenem Chlor oder Brom enthalten dürfen. Diese gewichtsbezogene Ausnahmeregelung gilt jedoch nicht für Tastaturen, hier dürfen grundsätzlich keine bromierten und chlorierten FSM enthalten sein.

Der Drucker wurde ebenfalls direkt ab Werk in Originalverpackung bezogen. Als Gehäusekunststoffe wurden ABS, PC-PS FR 40, HIPS und PC ermittelt. Der Drucker ist mit dem deutschen Umweltzeichen "Blauer Engel" gekennzeichnet. Die mit dem "Blauen Engel" gekennzeichneten Laserdrucker dürfen keine halogenhaltigen FSM enthalten. Ausnahmen bilden Kunststoffteile mit einem Gewicht geringer als 25 g oder Komponenten, die in unmittelbarer Umgebung zu Heiz- und Fixiereinrichtungen installiert sind. PBDE, PBB und Chlorparaffine dürfen jedoch auch hier nicht enthalten sein.

Beim Rechner inklusive Maus und Tastatur handelt es sich um eine Systemeinheit der Fa. Compac. Diese wurde in einem Großmarkt gekauft. Compac gibt, wie einleitend in 1.1 beschrieben, für den deutschen Markt ABS als Gehäusekunststoff an. Dies konnte für das Rechnerfrontgehäuse bestätigt werden. Da Compac-Modelle TCO gelabelt sind und für ABS aufgrund der Materialeigenschaften kein halogenfrei-

er Flammschutz verfügbar ist, ist davon auszugehen, dass dieses Gehäuse nicht flammhemmend ausgerüstet ist.

Der Arbeitsplatz wurde insgesamt 93 Tage zur Bestimmung der Emission polybromierter FSM vermessen. Das mittlere Probenahmenvolumen je genommener Emissionsprobe betrug 40 m^3 . An polybromierten FSM konnten in Spuren ein Tetrabromdiphenylether (BDE47) und drei Pentabromdiphenylether (BDE100, BDE99, BDE85) nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen unter $0,27 \text{ ng m}^{-3}$ lagen. Zum Ende der Versuchsdauer lagen diese Werte unterhalb der Nachweisgrenze. Interessanterweise wurde Hexabrombenzol (HB) in Konzentrationen um 1 ng m^{-3} nachgewiesen.

Die hier untersuchten polybromierten Flammschutzmittel zählen zu den schwerflüchtigen Verbindungen und rangieren zwischen SVOC (semivolatile organic compounds) und POM (particulate organic matter). Sie zeichnen sich durch einen mehr oder weniger geringen Dampfdruck aus (um 10^{-6} Pa). Verlässliche Daten sind hierbei nur schwer zu bekommen (siehe auch Anhang 4). Dampfdruckdaten zum Beispiel zum Tribromdiphenylether liegen laut Literaturangaben zwischen $4,70\text{--}4,95 \text{ Pa}$ (25°C) und $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ (25°C). Aufgrund dieser Eigenschaften ist davon auszugehen, dass ein beträchtlicher Teil dieser Substanzen an Oberflächen, die in der 1m^3 -Emissionsprüfkammer in Form von Wandflächen immerhin 7 m^2 betragen, adsorbiert ist. Hinzu kommen die Produktoberflächen selbst, die einerseits für Emission sorgen, andererseits aber auch als Senken wirken, die bei solch komplexen Zusammenbauten wie Computern nur schwer abzuschätzen sind. Um den an der Wandoberfläche der Emissionsprüfkammer adsorbierten Anteil zu bestimmen, wurde eine definierte Fläche mittels lösemittelgetränktem PUR-Schaum abgewischt. Die Analyse des PUR-Schaums ergab jedoch keinen positiven Nachweis.

Da aufgrund der vorliegenden Produktinformationen davon auszugehen ist, dass polybromierte Flammschutzmittel nicht in den Gehäusekunststoffen enthalten sind, so kommen als Emissionsquellen dieser Verbindungen alle weiteren technischen Komponenten der Geräte in Betracht. Für den Computerbereich werden überwiegend FR4-Leiterplatten eingesetzt. Diese sind in der Regel, wie in 1.1 beschrieben, mit TBBPA reaktiv flammhemmend ausgerüstet. PBDE können unter Umständen in Press- und Vergussmassen der einzelnen Flachbaugruppen, in Kleinteilen unter 25 g aber auch in Leiterplatten auf Phenolharzbasis des FR2-Typs enthalten sein. Inwieweit dieser Leiterplattentyp im Bereich der Informationstechnologie eingesetzt wird, ist fraglich. Die Emission von TBBPA als reaktive Komponente ist als gering anzusehen.

Die nachgewiesenen Spurenkonzentrationen an PBDEs könnten unter Umständen auf in Kleinteilen und Flachbaugruppen vorhandene PBDEs zurückzuführen sein.

Die Ursache für das Auftreten von Hexabrombenzol ist schwierig zuzuordnen. Hexabrombenzol wird oder wurde zwar in PC/ABS Gehäusekunststoffen eingesetzt.

Aufgrund der Spezifikationen der einzelnen Geräte sollte es jedoch im Gehäusekunststoff nicht enthalten sein.

Die einzelnen Gehäuseteile des Druckers konnten mittels Mikro-RFA untersucht werden, da hier vom Hersteller ein zerlegter Drucker baugleichen Typs zur Verfügung gestellt wurde. Hinweise auf bromierte FSM anhand des positiven Nachweises für Brom ergaben sich nur für den Gehäusekunststoff PC PS FR 40. An einem Teilstück war ein Zusatzteil aus Kunststoff befestigt, das Brom enthielt. Der Kunststofftyp war nicht spezifiziert. Weiterhin konnte in verschiedenen Leiterplatten und Bauelementen des Druckers Brom nachgewiesen werden.

Der Arbeitsplatz B setzte sich aus Monitor, Rechner, Tastatur und Maus des gleichen Herstellers zusammen. Die Lieferung erfolgte in den Originalverpackungen. Der Monitor trug als Herstellungsdatum Januar 2002. Das Kunststoffgehäuse besteht laut Herstellerangaben aus PC/ABS und ist mit halogenfreien FSM, vermutlich TPP, ausgerüstet. Der Monitor ist mit dem TCO99-Label und dem "Blauen Engel" versehen. Die System- bzw. Rechneinheit wurde ebenfalls im Januar 2002 hergestellt. Das Rechnerfrontgehäuse besteht laut Angaben des Herstellers aus ABS, enthält kein FSM und ist mit den Umweltzeichen "Blauer Engel" und "Nordic Swan" gekennzeichnet. Die Tastatur besteht aus SB-Kunststoff ohne flammhemmende Ausrüstung. Die Tastenkappen sind aus PBT-Kunststoff ohne zusätzlichen Flammenschutz hergestellt. Über die in den Produkten enthaltenen weiteren technischen Komponenten und deren flammhemmende Ausrüstung liegen keine Informationen seitens des Herstellers vor.

Zur Bestimmung der Emission von polybromierten Flammenschutzmitteln wurde der Versuch über eine Dauer von 152 Tage durchgeführt. Das mittlere Probenahmevolumen pro Emissionsprobe betrug 30 m^3 .

Für den untersuchten Arbeitsplatz konnte keine Emission an polybromierten Flammenschutzmitteln nachgewiesen werden. Die einzige Ausnahme bildet Hexabrombenzol, auch hier wurde es wie am Arbeitsplatz A in Spurenkonzentrationen um 1 ng m^{-3} gefunden. Im weiteren Versuchsverlauf fielen die Werte unter die Nachweisgrenze ab. Auch bei diesem Versuch wurde eine definierte Fläche nach Abbruch der Emissionsmessungen mit lösemittelgetränktem PUR-Schaum abgewischt und dieser anschließend analysiert. Polybromierte Flammenschutzmittel konnten nicht nachgewiesen werden. Um effektiver und nachweisstärker adsorbierte Komponenten zu bestimmen, wurde die 1 m^3 -Emissionsprüfkammer nach Ende des Versuchs unter den in 5.4.1 genannten Bedingungen ausgeheizt und mit PUR-Schaum mit einem Gesamtprobenahmevolumen von $0,54 \text{ m}^3$ beprobt. Hierbei konnten nun interessanterweise ein TetraBDE (BDE47) mit 150 ng m^{-3} und zwei PentaBDE (BDE100, BDE99) mit 28 bzw. 61 ng m^{-3} detektiert werden. In Spuren wurden zusätzlich ein unbekanntes HeptaBDE-Isomer und das HexaBDE BDE153 nachgewiesen. Um mögliche Emissionsquellen zuordnen zu können, wurden im Vorfeld der Untersuchungen ausgewählte

Komponenten wie Gehäuse, Mainboard und ausgewählte Leiterplatten mit Hilfe der Mikro-RFA auf Chlor, Phosphor und Brom als Hinweise auf flammhemmende Ausrüstung untersucht (Kapitel 6). Brom wurde in verschiedenen Bauelementen der Leiterplatten und des Mainboards nachgewiesen. Möglicherweise bilden sie eine Quelle für die nachgewiesenen Konzentrationen der genannten PBDE. Als mögliche weitere Quellen kommen auch diverse Kleinteile in Frage, die hier jedoch nicht tiefergehend untersucht worden sind. Basierend auf den Ergebnissen der untersuchten PC-Arbeitsplätze ist insbesondere für polybromierte Flammschutzmittel von einer sehr geringen Emission auszugehen.

Emissionsprüfkammerversuche der Landesgewerbeanstalt Bayern zum Emissionsverhalten zweier PCs sowie zweier Monitore ebenfalls unter Betriebsbedingungen ergaben für PBDE Spurenkonzentrationen im unteren ng m^{-3} Bereich /74, 75/. Auffallend an diesen Untersuchungen ist der positive Nachweis auch für PBDEs mit höherem Bromgehalt wie HeptaBDE bis DecaBDE. Diese wurden in den hier durchgeführten Emissionsuntersuchungen nicht gefunden. PBDEs scheinen im Bereich der Informationstechnologie zumindest für die großflächigen Gehäuseteile, die besonders emissionsrelevant sind, inzwischen von geringerer Bedeutung zu sein. Bei einer Bewertung der Ergebnisse ist es jedoch zwingend notwendig zu berücksichtigen, dass schwerflüchtige Komponenten im Innenraum überwiegend staubgebunden vorliegen.

Zum Vergleich wurden zusätzlich zwei Altgehäuse, die von der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt wurden, auf FSM-Emissionen untersucht. Ein Gehäuse (Kapitel 5.4.3) stammte aus dem Bereich Datenverarbeitung; es wurde 1995 hergestellt und ist mit TBBPA flammhemmend ausgerüstet. Über den Versuchszeitraum von 153 Tagen konnte keine Emission von TBBPA unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze für Diacetyl-TBBPA von $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ nachgewiesen werden. Die nach Abbruch des Versuchs an den Wandoberflächen durchgeführten Spülproben ergaben einen TBBPA-Gehalt von 356 ng m^{-2} . Berechnet man aus dem ermittelten Gehalt des untersuchten Teilstücks die flächenspezifische Emissionsrate, so ergibt sich ein Wert von $369 \text{ pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Bei dem zweiten Altgehäuse (Kapitel 5.4.4) handelt es sich um ein Teilstück ($0,07 \text{ m}^2$) der Fernsehrückwand eines Fernsehers mit Herstelldatum 1979 oder früher. Nach Angaben der Universität Erlangen-Nürnberg ist als Flammschutzmittel OctaBDE enthalten. In den Emissionsproben konnten ein TriBDE- (BDE28: max. $0,5 \text{ ng m}^{-3}$), zwei TetraBDE- (BDE47: max. 8 ng m^{-3} ; BDE66: max. $0,24 \text{ ng m}^{-3}$) und zwei PentaBDE-Isomere (BDE100: max. $0,27 \text{ ng m}^{-3}$, BDE99: max. $0,84 \text{ ng m}^{-3}$) in messbaren Konzentrationen bestimmt werden.

Nach Abbruch des Versuchs wurden auch hier wieder zur Bestimmung des Einflusses von Senkeneffekten die Wandoberflächen mit organischen Lösemitteln gespült. Hierbei wurden TetraBDE (BDE47) mit 568 ng m^{-2} und PentaBDE (BDE99) mit 514 ng m^{-2} nachgewiesen. Interessanterweise wurden auch zwei HexaBDE-Isomere

(BDE154: 95 ng m^{-2} und BDE153: 460 ng m^{-2}) mit deutlich nachweisbaren Gehalten gefunden, die in den Emissionsproben nur in Spuren vorlagen. BDE153 besitzt im Vergleich zum BDE154 einen höheren Siedepunkt, wurde aber trotzdem mit einem höheren Gehalt nachgewiesen. Ursächlich hierfür kann sein, dass BDE153 im technischen OctaBDE-Produkt in höheren gewichtsprozentualen Anteilen vorliegt als BDE154 (Verhältnis 8:1). Betrachtet man diese Ergebnisse, so wird deutlich, dass ein Emissionsrisiko für PBDE mit geringeren Bromgehalt auch bei Anwendung von hochbromierten PBDE-Produkten wie dem OctaBDE besteht. Anzumerken bleibt aber, dass die untersuchte Probe inzwischen über 20 Jahre alt ist. Es lässt sich nicht mehr nachprüfen, ob die nachgewiesenen PBDEs aufgrund der langen Lagerzeit durch Zersetzung entstanden sind, oder ob sie im Produkt in Form von Verunreinigungen bereits vorhanden waren. In der Spülfraction konnte außerdem OctaBDE qualitativ nachgewiesen werden. Technisches OctaBDE setzt sich aus verschiedenen bromierten PBDE zusammen. Da Einzelstandards nicht verfügbar waren, wurden nur die Hauptkomponenten mit Hilfe des technischen Produktes quantifiziert. Aus den an den Wandoberflächen bestimmten FSM-Gehalten wurden folgende Emissionsraten ermittelt: HeptaBDE zeigte eine Emissionsrate von $4,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die flächenspezifische Emissionsrate für das intensivste OctaBDE ergab einen Wert von $1,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Für NonaBDE wurde ein Wert von $0,83 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und für DecaBDE ein Wert von $0,28 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ermittelt.

7.2.2 Phosphororganische Verbindungen

Bei beiden untersuchten PC-Arbeitsplätzen wurden Emissionen von TPP, RDP und BDP nachgewiesen. Das Druckergehäuse zeigte den qualitativ gleichen Befund. Die Experimente spiegeln daher den aktuellen Trend wider, Triaryl- und Bisphosphate als Flammschutzmittel einzusetzen.

Allen drei untersuchten Produktgruppen gemeinsam ist die stückspezifische Emissionsrate von TPP, die unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit etwa zwischen 30 und $50 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ liegt. Diesen Berechnungen liegen Raumluftkonzentrationen im Gleichgewichtszustand von $c_{\text{eq}} = 85 \text{ ng m}^{-3}$ (PC-Arbeitsplatz A) bzw. von $c_{\text{eq}} < 50 \text{ ng m}^{-3}$ (PC-Arbeitsplatz B) zugrunde. Diese Werte unterschreiten die Werte von Carlsson et al. [52], der in einer vergleichbaren Studie Raumluftkonzentrationen von 94 ng m^{-3} TPP in der Nähe von neuen PC-Arbeitsplätzen ermittelt hatte. Zumindest bei dem PC-Arbeitsplatz (B) konnte der Trend zur Abnahme der TPP-Konzentration bei längerer Betriebsdauer bestätigt werden.

Bei Betrachtung der Emissionskonzentrationen im stationären Zustand und dem Vergleich der stückspezifischen Emissionsraten im Falle der beiden anderen Organophosphate ergeben sich signifikante Unterschiede. Im Falle des PC-Arbeitsplatzes A dominiert RDP die Emission ($SE_{\text{RDP}} \sim 13 - 49 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$), während beim PC-Arbeitsplatz B und bei dem zusätzlich untersuchten Druckergehäuse BDP mit Emis-

sionsraten von $SER_{BDP} = 40\text{--}50 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bzw. $12 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ die Messungen dominiert. Bislang fehlen weitere Daten, um die Messungen weitergehend zu interpretieren.

Der eindeutig positive Befund eines halogenierten Phosphorsäureesters (TCPP), der zunächst im Widerspruch zu Herstellerangaben steht, ist möglicherweise auf eine Kontamination durch die Originalverpackung zurückzuführen.

Die Emission von Additiven aus Materialien wird unter anderem maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst. Zur Überprüfung des Temperatureinflusses auf mögliche Emissionen wurde eine flammhemmend ausgerüstete Leiterplatte (Kapitel 5.5.1) in zwei Testperioden einmal bei 23°C und anschließend bei 60°C untersucht. Bei der Leiterplatte handelt es sich um einen CEM3 Typ, dessen Basismaterial mit einer reaktiven phosphororganischen Komponente flammgeschützt ist. Die Leiterplatte selbst ist zusätzlich von einem Kunststoffgehäuse umgeben. Laut Herstellerangaben wird in diesem Gehäuse TPP mit $< 12\%$ angewendet.

Die Untersuchungen bei 23°C lieferten Werte für ein TriBDE (BDE28) und ein TetraBDE (BDE47) zwischen $1\text{--}3 \text{ ng m}^{-3}$. Der Emissionsprüfkammerversuch bei 60°C zeigte einen deutlichen Konzentrationsanstieg der nachgewiesenen PBDE und es konnten weitere PBDE identifiziert werden. So wurde BDE47 mit einem Anstieg auf bis zu 500 ng m^{-3} gefunden. Desweiteren konnten drei PentaBDE (BDE85, BDE99, BDE100), ein weiteres TriBDE (BDE17) und ein HexaBDE (BDE154) nachgewiesen werden. Nach Abbruch des Versuchs wurde die Emissionsprüfkammer gespült und aus den nach Analyse der Spülfraction erhaltenen Daten und der Gesamtemission der einzelnen PBDE die stückspezifische Emissionsrate berechnet. So konnte für die beiden Tribromdiphenylether BDE17 und BDE28 eine Emissionsrate von $0,6$ und $1,9 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ berechnet werden. Der Tetrabromdiphenylether BDE47 lieferte den höchsten Wert mit $14 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Weitere Emissionsraten wurden für das TetraBDE 66 mit $0,4 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und für die PentaBDEs BDE100 mit $1,3 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$, BDE99 mit $2,6 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und BDE 85 mit $0,1 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ berechnet. Die für die Hexabromdiphenylether ermittelten Emissionsraten lagen für BDE154 bei $0,1 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und für BDE153 bei $0,04 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Weitere im Rahmen des Projektes untersuchte polybromierte Flammenschutzmittel wurden nicht gefunden. Die Leiterplatte ist vom Hersteller als halogenfrei ausgewiesen. Zur Überprüfung wurden einzelne Flachbaugruppenelemente auf Brom, Chlor und Phosphor untersucht. Um die möglichen Quellen der PBDE-Belastung ausfindig zu machen, wurden ausgewählte Bauteile, die einen positiven Nachweis auf Brom zeigten, weiter untersucht. Die qualitative Analyse der Kunststoffe sechs ausgewählter Flachbaugruppenelemente ergab in fünf Fällen einen deutlichen positiven Befund für die in den Emissionsproben nachgewiesenen PBDEs.

Auch im Falle der phosphororganischen Verbindungen ist der Temperatureinfluss deutlich sichtbar. Unter Normalbedingungen lässt sich mittels Luftprobenahme keine

Emission von RDP und BDP nachweisen. Die Konzentration von TPP stellt sich auf einen Gleichgewichtswert von ca. 40 ng m^{-3} ein, dies entspricht einer Emissionsrate von $5 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Bei Thermostatisierung des Versuchsaufbaus auf 60°C zeigt sich eine deutliche Veränderung der Konzentrationsprofile. Die mittels Luftprobenahme bestimmte Konzentration für TPP steigt auf einen Maximalwert; die aus dem Experiment ermittelte Gleichgewichtskonzentration von $2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ führt zu einer Emissionsrate von $250 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Auch die beiden anderen POV zeigen bei der Temperatur von 60°C charakteristische Konzentrationsverläufe, die mittels Luftprobenahme ermittelt werden können. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen im stationären Zustand lassen sich stückspezifische Emissionsraten von $25 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ für RDP ($c_{\text{eq}} = 200 \text{ ng m}^{-3}$) und $250 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$, für BDP ($c_{\text{eq}} = 2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) berechnen.

7.3 Zusammenfassende Darstellung der Emissionsraten

Die ermittelten stückspezifischen bzw. flächenspezifischen Emissionsraten sind für die untersuchten Produkte und Flammenschutzmittel in Tabelle 44 zusammengestellt.

Tab. 44: Flächenspezifische Emissionsraten (SER_a) und Stückspezifische Emissionsraten (SER_u).

	SER_a / SER_u	$SER = c_{\text{eq}} \times q$	$SER = \frac{m_{\text{ges}}}{t_{\text{ges}} \times A_{\text{EM}}}$
TCPP			
<i>PIR-Dämmschaum Typ I</i> ($\rho = 30 \text{ kg m}^{-3}$)	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	0,60	0,70
<i>PIR-Dämmschaum Typ II</i> ($\rho = 80 \text{ kg m}^{-3}$)	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	0,21	0,35
<i>Montageschaum</i> ($\rho = 20 \text{ kg m}^{-3}$)	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	16	40
<i>Montageschaum (gesägt), neu</i>	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	70	-
<i>Montageschaum (glatt), neu</i>	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	50	-
<i>Montageschaum (gesägt), alt</i>	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	140	130
<i>Montageschaum (glatt), alt</i>	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	50	70
<i>Polstersessel</i>	$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	36	28

Fortsetzung Tabelle 44.

	SER_a / SER_u	$SER = c_{eq} \times q$	$SER = \frac{m_{ges}}{t_{ges} \times A_{EM}}$
Polsterschaum (1m3)	$\mu g \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	77	-
Matratze (1m ³)	$\mu g \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	0,012	-
PC/Monitor B	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	< 50	24
HBCD			
EPS (20l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	4
EPS (1l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	1
XPS (20l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	29
XPS (1l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	2
DPK			
Kautschuk (20l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	87	46
Montageschaum	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	125	90
TPP			
Dämmkautschuk (20l)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	50	20
Montageschaum	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	130	65
PC/Monitor/Drucker (A)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	85	37
PC/Monitor (B)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	< 50	24
Druckergehäuse	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	51	37
RDP			
PC/Monitor/Drucker (A)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	13	49
PC/Monitor (B)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	< 50	2
Druckergehäuse	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	-	0,3
BDP			
PC/Monitor/Drucker (A)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	20	11
PC/Monitor (B)	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	< 50	44
Druckergehäuse	$ng \text{ Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$	12	11
TBBPA			
Monitorgehäuse, alt	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	0,37
Fernsehgehäuse, alt			
TriBDE (BDE28)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	0,2
TetraBDE (BDE47)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	6,6
PentaBDE (BDE100)	$ng \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	-	0,5

Fortsetzung Tabelle 44.

	SER_a / SER_u	$SER = c_{eq} \times q$	$SER = \frac{m_{ges}}{t_{ges} \times A_{EM}}$
PentaBDE (BDE99)	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	1,7
HexaBDE (BDE154)	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	0,2
HexaBDE (BDE153)	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	1
HeptaBDE	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	4,5
OctaBDE	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	1,5
NonaBDE	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	0,8
DecaBDE	$ng\ m^{-2}\ h^{-1}$	-	0,3
Leiterplatte			
TriBDE (BDE17)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	0,6
TriBDE (BDE28)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	1,9
TetraBDE (BDE47)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	14,2
TetraBDE (BDE66)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	0,4
PentaBDE (BDE100)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	1,3
PentaBDE (BDE99)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	2,6
PentaBDE (BDE85)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	0,1
HexaBDE (BDE154)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	0,1
HexaBDE (BDE153)	$ng\ Stück^{-1}\ h^{-1}$	-	0,04

SER: Emissionsrate

c_{eq} : „Gleichgewichts“-Konzentration

q : flächen- bzw. stückspezifische Luftdurchflussrate

m_{ges} : emittierte Gesamtmasse

t_{ges} : Gesamtversuchsdauer in h

A_{EM} : Fläche der untersuchten Probe in m^2

8 Zusammenfassung

An verschiedenen Erzeugnissen aus dem Konsumgüter- und Bauproduktenbereich wurden Untersuchungen zur Emission von Flammschutzmitteln durchgeführt. Bei der Auswahl der Produkte (Dämm- und Montageschäume, IT-Geräte, Polstermöbel, -schäume und Matratzen, Leiterplatten) wurde darauf geachtet, die für Emissionen von Flammschutzmitteln in den Innenraum relevanten einzubeziehen. Die Untersuchungen erfolgten mit unterschiedlichen großen Emissionsprüfkammern und -zellen in Kombination mit geeigneten Probenahme- und Analyseverfahren. Bei den analysierten Flammschutzmitteln handelt es sich um polybromierte Diphenylether, polybromierte Biphenyle, Hexabromcyclododecan, Tetrabrombisphenol A, chlorierte Paraffine, sowie Aryl- und Alkylphosphorsäureester.

Die physikochemischen Eigenschaften der zu analysierenden Flammschutzmittel, die mehrheitlich zu den SVOC zählen, erfordern eine Luftprobenahme durch Adsorption an Polyurethanschäume. Die Probenaufbereitung dieser PUR-Schäume erfolgte mittels Soxhlet- oder Ultraschallbadextraktion unter Verwendung geeigneter organischer Lösungsmittel. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung wurde mit der Gaschromatographie-Massen-spektrometrie (GC/MS) bzw. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und anschließender UV-Detektion durchgeführt.

Die ursprünglich angestrebte Versuchsdauer von jeweils 28 Tagen musste auf mindestens 100 Tage, in einigen Fällen sogar auf 200 Tage verlängert werden, um einen für die Messung erforderlichen stationären Zustand zu gewährleisten. Die teilweise schwer zu beschaffenden bzw. widersprüchlichen Informationen zu den Produkten erschwerte die Versuchsplanung und erforderte einen erheblichen Mehraufwand durch Anwendung zusätzlicher Methoden für die Materialanalyse.

Mit den eingesetzten Verfahren lässt sich die Emission von phosphororganischen Verbindungen qualitativ und quantitativ gut nachweisen, hierzu gehören insbesondere Tris (1-chlor-2-propyl) phosphat (TCPP) und Triphenylphosphat (TPP). Ausnahmen bilden Recorcinol-bis-(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol-A-bis-(diphenylphosphat) (BDP), bei denen die Emissionsmessungen mittels Luftprobenahme durch Senkeneffekte dominiert werden. Für die bromierten Flammschutzmittel ist nach den bisherigen Ergebnissen eine gute Anwendbarkeit der Untersuchungsmethode für Verbindungen mit bis zu sechs Bromatomen gegeben. Mit zunehmender Schwerflüchtigkeit verstärkt sich auch hier der Einfluss von Senkeneffekten und erschwert die Bestimmung der Emission.

So konnte Hexabromcyclododecan (HBCD) zwar auf den Emissionsprüfkammerwandflächen, jedoch, abgesehen von Spuren, nicht in der Emissionsprüfkammerluft nachgewiesen werden. Die Ergebnisse reichen für eine umfassende Darstellung des Emissionsverhaltens der Flammschutzmittel und darauf aufbauender Expositionsbewertungen noch nicht aus. Es bestehen weiterhin Kenntnislücken, um die z.T. hohen Gehalte an Flammschutzmitteln z.B. in Hausstäuben erklären zu können. Gleichwohl bildet die Studie eine wesentliche Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Eine Ausweitung z.B. auf Langzeitmessungen (Versuchsdauer > 1 Jahr), die Bestimmung des Einflusses der Materialalterung und weitergehend des Einflusses unterschiedlicher Flammschutzmittelgehalte auf die Emission, die hier mangels hinreichender Information und entsprechenden Produkten nicht durchgeführt werden konnte, wäre wünschenswert.

9 Verwendete Chemikalien und Materialien

Substanz	Hersteller/Vertrieb
2,2'-Dibrombiphenyl, 97 %, RBF-081	Ultra Scientific
2,4',5-Tribrombiphenyl, 97 %, RBF-087	Ultra Scientific
2,2',5 Tribrombiphenyl, 97 %, RBF-085	Ultra Scientific
2,2',5,5'-Tetrabrombiphenyl, 97%, RBF-089	Ultra Scientific
2,2',4,5,5'-Pentabrombiphenyl, 97 %, RBF-099	Ultra Scientific
2,2',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl, 97 %, RBF-094	Ultra Scientific
Decabrombiphenyl, 95%, RBF-102	Ultra Scientific
Hexabrombiphenyl, tech, Firemaster BP-6, RBF-075	Ultra Scientific
Octabrombiphenyl, tech, FR 250 13 A Dow Chemical RBF-074	Ultra Scientific
4-Monobromdiphenylether, 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4915	Promochem
2,4'-Dibromdiphenylether, 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4101	Promochem
2,4',6-Tribromdiphenylether, 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4107	Promochem
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4111	Promochem
2,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4112	Promochem
2,2',4,4',5 -Pentabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4091	Promochem
2,2',3,4,4' -Pentabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4092	Promochem
2,2',4,4',6 -Pentabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4194	Promochem
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4093	Promochem
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4925	Promochem
2,2',3,4,4',5'-Hexabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4093	Promochem
2,3,3',4,4',5,6-Heptabromdiphenylether 50 µg/ml in n-Nonan, EO-4117	Promochem
Pentabromdiphenylether, DE-71-Great-Lakes tech, USC912	Promochem
Octabromdiphenylether , DE-79-Great-Lakes tech, USC910	Promochem
Decabrombiphenylether, DE-83-R-Great-Lakes USC902	Promochem
Hexabromcyclododecan, CD-75-P-Great-Lakes USC908	Promochem

Substanz	Hersteller/Vertrieb
Hexabrombenzol, 98 %	Aldrich
Tetrabrombisphenol A, BA-59P-Great-Lakes USC916	Promochem
3,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether ($^{13}\text{C}_{12}$, 99%) 50 µg/ml in n-Nonan, EO1439	Promochem
Tetrabrombisphenol A-ring- $^{13}\text{C}_{12}$ ($^{13}\text{C}_{12}$, 99%) 50 µg/ml in Methanol CLM-4694-1.2	Promochem
Triphenylphosphat	Acros Organics
Tri-p-tolylphosphate	Acros Organics
Tri-m-tolylphosphate	Acros Organics
Chlorparaffine CP-56	FA-Hoechst
Chlorparaffine CP-70	FA-Hoechst
Dekan, >99,8%	Fluka
Undekan, für GC	Merck
Dodekan, für GC	Merck
Tridekan, >99,5%	Fluka
Tetradekan, für GC	Merck
Pentadekan, >99,5%	Fluka
Hexadekan	Alltech
Heptadekan	Alltech
Oktadekan	Alltech
Nonadekan	Alltech
Eikosan	Alltech
Heneikosa	Alltech
Dokosan	Alltech
Trikosan	Alltech
Tetrakosan	Alltech
Pentakosan	Alltech
Oktakosan	Alltech
Cyclodekan, 98%	Aldrich
Cyclododekan, >99%	Merck
n-Hexan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Dichlormethan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Aceton, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Methanol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Ethanol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Ethylacetat, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Toluol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Cyclohexan, Suprasolv f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Cyclopentan, purum >99%	Fluka
Ammoniak, 25%	Merck
Calciumcarbonat, p.a.	Merck
K_2CO_3 , p.a.	Merck

Essigsäureanhydrid, p.a

Clean Up Extraction Columns, CUSIL,

Size 1000mg/6ml

Glasfaserhülsen, 33 x 130 mm

Kieselgel 60, Korngröße 0,063 – 0,2 mm

Steinwolle

Glasperlen, Durchmesser 0,17-0,18 mm

Palladiumchlorid, 59,59%

Merck

United Chemical

Technologies, INC

Schleicher & Schuell

Merck

Steinhacker

Braun Biotech International

Chempur

9.1 Betriebsmittel für die Probenahme

9.1.1 1 m³-Standard-VOC-Emissionsmesskammer

Fa. Heraeus Vötsch GmbH

Ultrafilteraufbereitungsanlage, OFP 0012
nachgeschalteter Sub-Microfilter, SMF 03/10
Ultrafilter GmbH

9.1.2 20 L-Emissionsmesskammer:

Exsikkator-Unterteil mit Planflansch DN300 und NS-Tubus 24/29
Exsikkator-Deckel DN300 mit NS-Tubus 24/29
Zuluft zum Exsikkator mit Glaskonus-Kleindurchflußmesser 210 l/h

Propelleraufbau zur Luftzirkulation:

DC-Mikromotor Serie 26 P, Typ 26117 AR, 6V
Präzisionsgetriebe Serie 26 PG, Typ 2510,
Fa. Megatron Bauelemente GmbH,

Magnetrührverschluß mit Schliff MRK 1/20 (NS29/32)
Propellerrührer mit drei Flügeln, Typ R 1385
Fa. Werkstatt
Austausch der beiden exsikkatorseitigen Kugellager gegen abgedichtete VA-
Kugellager, Durchmesser 16mm*8mm*Höhe 5mm, 688.ZZ.VA
Fa. Hohndel-Desch

Ultrafilteraufbereitungsanlage, OFP 0035
nachgeschalteter Sub-Microfilter, SMF 0012 Superplus
Ultrafilter GmbH

Beheizung der 20 L-Emissionsmesskammern

Isolationsgehäuse Metall, Sonderanfertigung
Fa. Slipi GmbH

Dämmmaterial FT 006 Softisolation aus Silicafasern

Carbolite GmbH

Heizband

Kontaktthermometer mit Flachstecker MS 121s, Länge Tauchrohr 50 mm, 0-100°C

Kabel mit Flachkupplung und Diodenanschluß für Relais, Länge 0,8 m

Laborrelais, 220V/10A

Fa. Werkstätte

9.1.3 BAM-Emissionsmesszelle (0,001 m³)

Planflanschdeckel DN 150

Propelleraufbau zur Luftzirkulation s.a. 20 L Emissionsmesskammer

Propellerrührer mit 4 Flügeln, Typ R 1345

Fa. Werkstätte

Pumpeneinheit und Volumenkontrolle

WISA-Membranpumpe, Typ 303.004.012.2

Fa. ASF Thomas Industries GmbH & Co. KG

REMUS 4 G 1,6 Gasmeter, 16 l/h - 2,5 m³/h

Fa. Kirchner GmbH

9.2 Derivatisierung von Tetrabrombisphenol A mit Acetanhydrid

Die Derivatisierung von TBBPA erfolgte nach der modifizierten Vorschrift für die Derivatisierung von Phenolen¹. In einem 1,5 ml Probenvial werden 500 µl Toluol, 400 µl Aceton, 100 µl Acetanhydrid, 1 Spatelspitze Kaliumcarbonat vorgelegt. Nach Zufügen eines Aliquots des Probenextraktes (1/4) wird das Vial verschlossen und 1 h auf 80°C im Trockenschrank erhitzt. Zur weiteren Aufreinigung wurde über eine 1 g Mini-Kieselgelsäule eluiert. Die Minikieselgelsäule wurde dazu mit 10 ml Dichlormethan und anschließend mit 20 ml Toluol/Aceton (80:20) konditioniert. Die Probe wurde aufgegeben und mit 10 ml Toluol/Aceton (80:20) eluiert. Zur Sicherheit wurde im Anschluß mit 10 ml Toluol/Aceton (80:20) eluiert. Die erste Fraktion wurde auf 200 µl eingengt und analysiert. Die zweite Fraktion wurde für Kontrollmessungen aufbewahrt.

¹ Vorschrift der Fa. Sofia GmbH, Chemische Labor f. Softwareentwicklung und Intelligente Analytik im IGZ-Adlershof, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin

10 Literatur

1. De Wit, C. Brominated flame retardants in the environment – an Overview. Dioxin '99, Venice Italy. Organohalogen Compounds Vol. 40, pp 329-332, 1999
2. Hansen D, Volland G, Zöltzer D. Bestimmung und Vorkommen von phosphororganischen Verbindungen in Hausstaub und Raumluft. Gefahrstoffe –Reinhaltung der Luft, Vol 61 Nr. 1/2 –Januar/Februar, pp 13-17, 2001
3. Hedemalm P, Eklund A, Bloom R et al. Brominated and Phosphorus Flame Retardants –A Comparison of Health and Environmental Effects. Proceedings of “Electronic Goes Green 2000”, Berlin, Germany, Vol.1, pp 115-120, 2000
4. Bergman A. Brominated Flame Retardants – A Burning Issue. Dioxin 2000, Monterey, California, USA, Organohalogen Compounds Vol.47, pp 36-40, 2000
5. Pardemann J, Salthammer T, Uhde E et al. Flame Retardants in the Indoor Environment, part 1: Specification of the problem and results of screening tests. Proceedings of Healthy Buildings 2000, Helsinki, Finland, Vol.4, pp 125-130, 2000
6. Salthammer, T., Wensing, M. Flame retardants in the indoor environment. Part IV: classification of experimental data from house dust, Indoor Air and chamber tests. Proceedings of Indoor Air 2002, Monterey California, USA, pp 213-218, 2002
7. --
8. OECD (Environmental Directorate). Risk Reduction Monograph No.3: Selected Brominated Flame Retardants. Background And National Experience With Reducing Risk. Final Text, OECD Environment Monograph Series No.102, Paris, 1994
9. Arias, P.A. Brominated flame retardants – an overview. Proceedings of BFR 2001 Stockholm, Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Sweden, pp17-19, 2001

10. BUA-Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 1996. Stoffbericht Nr. 165 Hexabromcyclododecan. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Weinheim
11. Darnerud, P.O., Atuma, S., Aune, M., Cnattingius, S. Wernroth, M-L., Wicklund Glynn, A. Dioxin '98, Organohalogen Compounds Vol. 35, 411, 1998
12. Kierkegaard, A., Sellström, U., Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B., de Wit C.A.. Dioxin '99, Organohalogen Compounds Vol. 35, 411, 1999
13. WHO, IPCS (International Programme on Chemical Safety). Brominated Diphenylethers. Environmental Health Criteria 162, WHO Geneva; 1994 b
14. WHO, IPCS (International Programme on Chemical Safety). Polybrominated Biphenyls. Environmental Health Criteria 152, WHO Geneva; 1994 a
15. WHO, IPCS (International Programme on Chemical Safety). Tetrabrom-bisphenol A and Derivates. Environmental Health Criteria 172, WHO Geneva; 1995
16. WHO, IPCS (International Programme on Chemical Safety). Flame Retardants: A General Introduction. Environmental Health Criteria 192, WHO Geneva; 1997
17. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)2002; OJ L37/24; 13.02.2003
18. Sachstandsbericht des Umweltbundesamts. Sachstand bei Flammenschutzmitteln, 1995
19. Kemmlein, S. Polybromierte Flammenschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente. Dissertation, Technische Universität Berlin, ISBN 3-89820-128-7, 2000
20. De Boer, J., Korytar, P. Analysis of Brominated Flame Retardants – Methodological Issues. Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Sweden, pp 45-49, 2001

21. Europäische Vornorm ENV 13419-1: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren, Oktober 1999.
22. Europäische Vornorm ENV 13419-2: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 2: Emissionsprüfzellen-Verfahren, Oktober 1999.
23. Europäische Vornorm ENV 13419-3: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke, Oktober 1999.
24. Jann, O.: Vergleichende Untersuchungen über die Formaldehydemission von Holzwerkstoffen in Prüfkammern. Teil 1 und 2. Forschungsbericht 106 04 122, UBA-FB 96-034. UBA-Texte 23/96, Umweltbundesamt, Berlin, 1996.
25. Jann, O., Wilke, O., Brödner, D.: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. UBA-Texte 74/99, Umweltbundesamt, Berlin, 1999.
26. Jann, O., 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-Projekt-Nr. 126 06 003, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Abschlußbericht, Berlin, 1997. UBA-Texte 51/99, Umweltbundesamt, Berlin, 1999.
27. Meyer, U., Möhle, K., Eyerer, P. et al.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1 m³-Bauteilmeßkammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub - Reinhaltung der Luft 54, 1994: 137 - 142.
28. Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. et al.: Field and Laboratory Emission Cell: FLEC. Healthy Buildings/IAQ '91. Washington, DC, USA.
29. Prüfverfahren für Holzwerkstoffe. Bundesgesundheitsblatt 34, 10 (1991), 488 - 489. Materialprüfung 33, 11 - 12 (1991), 324 - 325.
30. DIN 55 666, Prüfung von Formaldehyd emittierenden Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien, Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum, April 1995.

31. ECA-Report No. 2, Formaldehyde Emission from Wood Based Materials: Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers. EUR 12196 EN, April 1989.
32. ECA-Report No. 8, Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. EUR 13593 EN, 1991.
33. ECA-Report No. 13, Determination of VOCs emitted from indoor materials and products – Interlaboratory comparison of small chamber measurements. EUR 15054 EN, 1993.
34. ECA-Report No. 18, Evaluation of VOC Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. EUR 17334 EN, 1997.
35. Funk, W., Dammann, G., Donnevert, G. Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. ISBN 3-527-28291-2, 1992
36. Leisewitz, A., Kruse, H., Schramm, E. Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Band I, Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. UBA-Texte 25/01, ISSN 0722-186X, 2001
37. BSEF. An introduction to brominated flame retardants, Bromine Science and Environmental Forum, 2000
38. European Commission. Techno-economic study on the reduction of industrial emissions to air, discharges to water and the generation of wastes from the production, processing and destruction (by incineration) of brominated flame retardants. final report document, Brüssel, Luxemburg, 1996
39. Tittlemier, S.A., Tomy, G.T. Vapor Pressures of Six Environmentally Relevant Brominated Diphenyl Ether Congeners. Charleton University, Freshwater Institute. 2nd Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, Burlington, Ontario, June 5-6, 2000
40. Australia's National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme – NICNAS: Priority Existing Chemical Assessment Report Number 20, Polybrominated flame retardants, Appendix A, Juni 2001; <http://www.nicnas.gov.au/publications/CAR/PEC/PEC20/PEC20.pdf>

41. COM. Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative (Pentabromodiphenyl Ether). CAS Number: 32534-81-9, EINECS Number: 251-084-2. Final Report of August 2000, Commission of the European Communities, Luxembourg, 2000
42. Örn, U., Eriksson, L., Jakobsson, E., Bergman, Å. Synthesis and Characterization of Polybrominated Diphenyl Ethers – Unlabelled and Radiolabelled Tetra-, Penta- and Hexabromodiphenyl Ethers. *Acta Chem. Scand.*, Vol. 50, pp 802-807, 1996
43. Sullivan, FM., Watkins, WJ., van der Venne, MTh., eds. *The Toxicology of Chemicals - Series Two: Reproductive Toxicity. Vol. I Summary Reviews of the Scientific Evidence.* Luxembourg: Commission of the European Communities, 1993
44. OJEC, OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, L 13,1 , 1994; <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/sids5b05.htm>
45. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. *Documentation of the Threshold Limit Values. 5th Ed.*American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati, OH., p 591, 1986
46. Information Handling Services. *Material Safety Data Sheets Service. Microfiche Ed. Bimonthly Updates. #7932-095 C-01*, June/July 1987
47. International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria for Tris(chloropropyl)phosphates* International Technical Report WHO 1996 – Draft paper
48. Draft Synoptic Document Nr. 5 on Plastic Materials and Articles Intended to come into contact with foodstuffs Commission of the European communities III/C/1 Brussels August 1991
49. Carlsson, H., Nilsson, U. et al., Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence. *Environmental Science & Technology* 31 (10), pp 2931-2936, 1997
50. Sagunski, H., Ingerowski, G., Mattulat, A. und. Scheutwinkel, M., *Umweltmed Forsch Prax* 2 (3) 185 – 192, 1997

51. Baudisch C.; Frösch J. und Sagunski H. Zent.bl. Hyg., Umweltmed. 201 , 2 – 45, 1998
52. Carlsson, H., Nilsson, U. and Östman, C., Video display units: An emission source of the contact allergenic flame retardant triphenylphosphate in the indoor environment. Environmental Science Technology 34, pp 3885-3889, 2000
53. Freudenthal, R. I., Henrich, R. T., Chronic toxicity and carcinogenic potential of Tris-(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, International Journal of Toxicology, 19, pp. 119-125, 2000
54. Gold, M. D., Blum, A. and Ames, B.N., Another flame retardant, Tris-(1,3-Dichloro-2-propyl)phosphate, and its expected metabolites are mutagens, Science, Vol. 200, pp 785-787, 1978
55. Hudec, T., Thean, J., Kuehl, D. and Dougherty, R. C., Tris-(dichloropropyl)phosphate, a mutagenic flame retardant: frequent occurrence in human seminal plasma, Science, Vol. 211, pp. 951-952, 1981
56. Parlar, H., Angerhöfer, D., Chemische Ökotoxikologie, Springer-Verlag, Heidelberg (1991)
57. Kampke-Thiel, K. E., Untersuchung phosphorhaltiger Verbrennungsprodukte von halogenfrei flammwidrigenduroplastischen Werkstoffen für Elektronikbauteile, München, Hieronymus cop., 1998
58. De Boer, J., Wells, D.E. BSEF / Quasimeme Interlaboratory study on brominated flame retardants. Quasimeme Exercise 524. Netherlands Institute for Fisheries Research, FRS Marine Laboratory UK, unpublished report, 2002
59. Leisewitz, A., Schwarz, W. Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel. Band II, Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen. UBA-Texte 26/01, ISSN 0722-186X, 2001
60. Kruse, H., Paulsen, O., Schau, C., Wieben, M., Böhde, U. Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel. Band III, Toxikologisch-ökotoxikologische Stoffprofile ausgewählter Flammenschutzmittel. UBA-Texte 27/01, ISSN 0722-186X, 2001

61. Sellström, U., Kierkegaard, A., De Wit, C., Jansson, B. Polybrominated Diphenylethers and Hexabromcyclododecan in sediment and fish from a Swedish river. *Environ Toxicol Chem.* 17 (6): 1065-1072, 1998
62. Watanabe, I., Tatsukawa, R. Proceedings, Workshop on brominated aromatic flame retardants, ED. L. Freij, Swedish National Chemicals Inspectorate, ISBN 91-7932-016-3, p. 63-71, 1990
63. Kierkegaard, A., Sellström, U., Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B., Wit, C. Temporal Trends of polybrominated diphenylether, a methoxylated PBDE, and hexabromcyclododecane (HBCD) in swedish biota. 19 th International Symposium on Halogenated and Environmental Organic Pollutants and POPs, September 12-17, 1999-Venice Italy, *Organohalogen Compounds Vol. 40* : 367-370, 1999
64. Zitko, V. Expanded Polystyrene as a Source of Contaminants. *Marin Pollut Bull* 26 (10): 584-585, 1993
65. Mackey, D. Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. Lewis Publishers, Inc, 121 South Main Street, Chelsea, Michigan 48118 USA. In : BUA Stoffbericht Nr. 165, 1991
66. Bergander, L., Kierkegaard, A., Sellström, U. Widequist, U., de Wit, C. Poster, 6th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Smygehyk, Sweden, September 17-20, 1995
67. Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R. A study of organic bound halogens in human adipose tissue, marine organisms and sediment by neutroactivation and gas-chromatographic analysis. *Chemosphere*, 16 (4): 849-857, 1987 a
68. Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R. Polybrominated biphenylethers in marine fish, shellfish and river sediments in Japan. *Chemosphere*, 16 (10/12): 2389-2396, 1987 b
69. Yamamoto, K., Mori, Y., Uehira, S., Tanaka, T., Koyama, T., Katuyama, K., Taniguchi, Y., Sakamoto, T. Content of presence of the flame retardant decabromdiphenylether in Kino river Basin. *Wakayama-ken Eisei Kogai Kenyu Senta Nenpo*, 37: 116-122, 1991

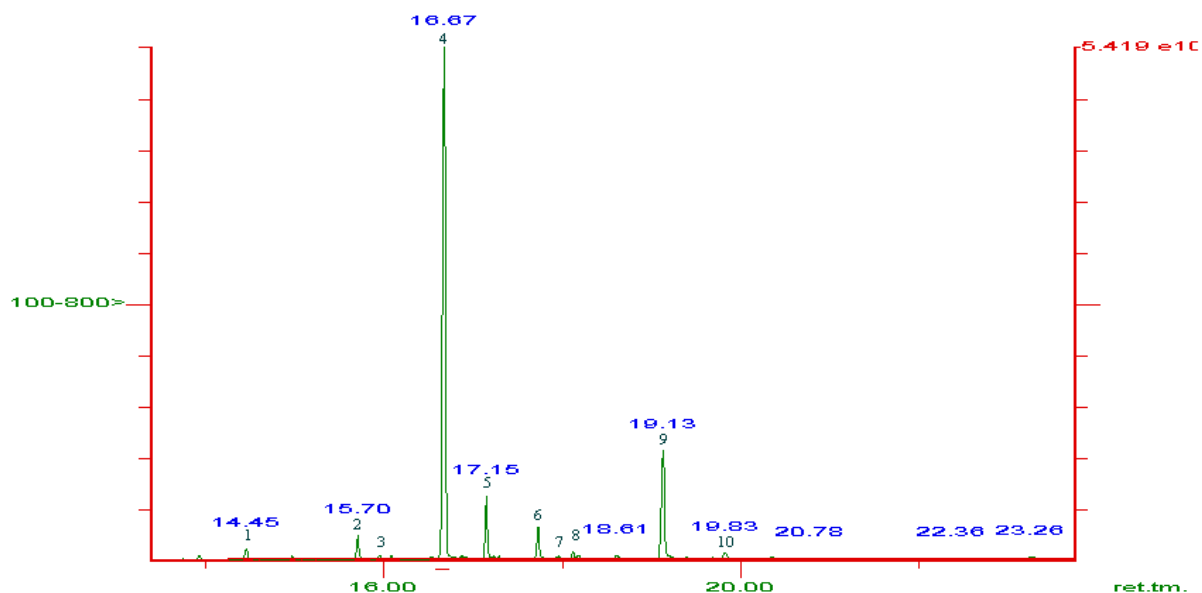
70. Zweidinger, R.A., Cooper, S.D., Pellizzari, Ed. Identification and quantification of brominated fire retardants. In: Measurement of organic pollutants in water and waste water. Symposium of the American Society for Testing and Materials, Denver, Colorado, 19-20 June 1978. Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials, pp 234-250 (ASTM Technical Publication No. 686), 1978
71. UBA, Bericht des Umweltbundesamtes: Die polybromierten Diphenylether (PBDE) als wichtige Vertreter bromhaltiger Flammschutzmittel- Sachstand und Maßnahmvorschläge- Entwurf, 1999
72. Bergman, A., Athanasiadou, M., Klasson-Wehler, E., Sjödin, A. Polybrominated Environmental Pollutants: Human and Wildlife Exposures, Organohalogen Compound, 43, 89-92, 1999
73. European Chemicals Bureau. European Commission. Joint Research Centre. EUR 20402 EN. European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether (pentabromo deriv.). CAS No. 32534-81-9. EINECS No: 251-084-2. 1st Priority List. Volume: 5; 2000
74. LGA Bayern. Landesgewerbeanstalt Bayern. Prüfbericht PAZ 6182113: Bestimmung von Chlor und Brom in Kunststoffen verschiedener PC-Systeme Auftraggeber: Computer BILD Hamburg, Nürnberg 20.08.1998
75. LGA Bayern. Landesgewerbeanstalt Bayern, Untersuchungsbericht UOG 9860202: Emissionsmessungen an PCs und Monitoren. Auftraggeber: ComputerBild/Hamburg, Nürnberg 24.11.1998
76. http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/volume6/part2/v62_trisphosphate.pdf
77. J. Green, "A review of phosphorus-containing flame retardants". Journal of fire Sciences, Nov Dec 10, p.471 – 487, 1996.
78. NRC, National Research Council, et al. Toxicological risks of selected flame-retardant chemicals. National Academy Press, 2000.
79. WHO 2000. Flame Retardants: Tris (2-butoxyethyl) phosphate, Tris (2-ethylhexyl) phosphate and Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium salts. Environmental health criteria (EHC) 218 Geneva. World Health Organization, 2000

80. Clausen, P.A., Wolkoff, et. Al., Preliminary Study of Semivolatile Organic Compounds in some Danish Indoor Environments. Indoor Air 99, Edinburgh, Construction Research Communication Ltd, 1999
81. Hansen, D., Volland, G, und Zöltzer, D., Forschungsbericht V / 99 6274 - Ausgewählte phosphororganische Verbindungen (Organophosphate POV) in den Innenraummedie Hausstaub und Raumluft am Beispiel der Verbindungen Tris(2-chlorethyl)phosphat [TCEP], Tris(2-butoxyethyl)phosphat [TBEP] und Triphenylphosphat, 2000
82. Ingerowski, G., Friedle, A., Chlorinated Ethyl and Isoprpyol Acid Triesters in the Indoor Environment - An Inter-Laboratory Exposure Study, Indoor Air 2001 11, pp. 145, 2001
83. Bayer AG, Institut für Toxikologie, Triphenyl Phosphate-Emissions from Computer Video Display Units: Comparison with Toxicity Data, Wuppertal, 2000.
84. WHO 1991. Tri-n-butyl Phosphate. Environmental health criteria (EHC) 112. Geneva, World Health Organization (1991).
85. WHO 1995. Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate. Environmental health criteria (EHC) 173. Geneva, World Health Organization (1995).
86. WHO 1998. Flame Retardants Tris(chloropropyl)phosphate and Tris (2-chlorethyl) phosphate. Environmental health criteria (EHC) 209. Geneva, World Health Organization (1998).
87. European Commission and European Chemicals Bureau. IUCLID Dataset, tris (2-chloro-1-methyl-ethyl) phosphate (TMCP, TCPP). Ispra, Italy, European Commission (2000).
88. BUA (1992) *Gesellschaft Deutscher Chemiker*, , 1-134
89. Kraemer, W.; Ballschmitter, K. (1987) Fresenius J. Anal. Chem., 327, 47-48
90. Industrie, B. d. c. (1990) Sichere Chemiearbeit, 42, 134.
91. European Chemicals Bureau. European Commission. Joint Research Centre. EUR 20402 EN. European Union Risk Assessment Report. Bis(pentabromophenyl)ether. CAS No. 1163-19-5. EINECS No: 214-604-9. 1st Priority List. Volume:17; 2002

92. European Communities. European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether, octabromoderivative. CAS No. 32536-52-0. EINECS No. 251-087-9. 2002
93. EFRA - European Flame Retardants Association, Summaries of EU Risk Assessments carried out for flame retardants and status of EU Risk Assessments underway, 2002
94. ACC - American Chemical Council, Aryl Phosphates Panel, proposed test rule 2003
95. Hahn, O.; Kemmlein, S.; Jann, O.: Non destructive investigations of polybrominated and phosphororganic flame retardants with XRF, In preparation; 2003
96. EFRA - European Flame Retardants Association, Kommentare zum BAM-Berichtsentwurf "Emission von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern", 2003

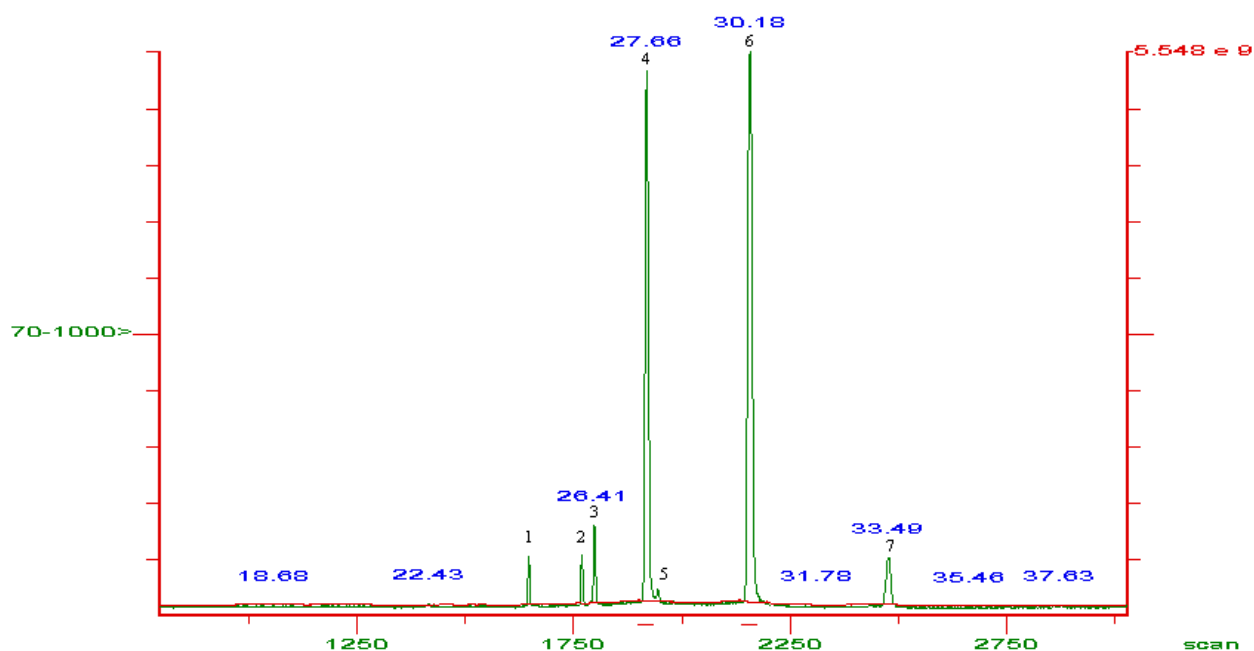
Anhang 1

Chromatogramm und Zusammensetzung der technischen Produkte

Hexabrombiphenyl (Firemaster BP-6)

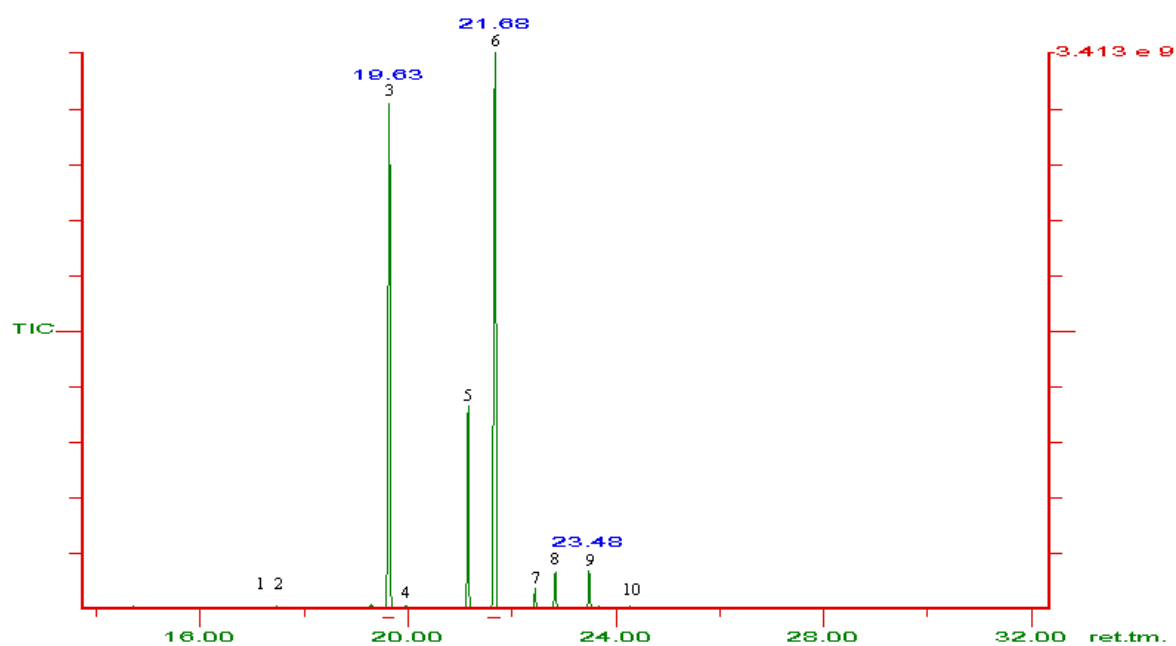
	Ballschmitter Nr.		Gewichts-% /19/
1	101	2,2',4,5,5'-PentaBB	1,76
2	118	2,3',4,4',5-PentaBB	3,51
3	149	2,2',3,4',5,6-HexaBB	0,72
	132	2,2',3,3',4,6'-HexaBB	0,41
4	153	2,2',4,4',5,5'-HexaBB	54,33
		HexaBB	0,82
		HexaBB	0,34
5	138	2,2',3,4,4',5'-HexaBB	8,2
		HexaBB	0,68
6	167	2,3',4,4',5,5'-HexaBB	4,82
7	178	2,2',3,3',5',5,6-HeptaBB	0,90
8	187	2,2',3,4',5,5',6-HeptaBB	1,3
8	156	2,3,3,4,4',5'-HexaBB	2,44
8	157	2,3,3',4,4',5'-HexaBB	1,14
9	180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBB	19,23
	169	3,3',4,4',5,5'-HexaBBoder	
	172	2,2',3,3',4,5,5'-HeptaBB	0,39
10	170	2,2',3,3',4,4',5-HeptaBB	1,8

Octabrombiphenyl (FR 250 13 A Dow Chemical)



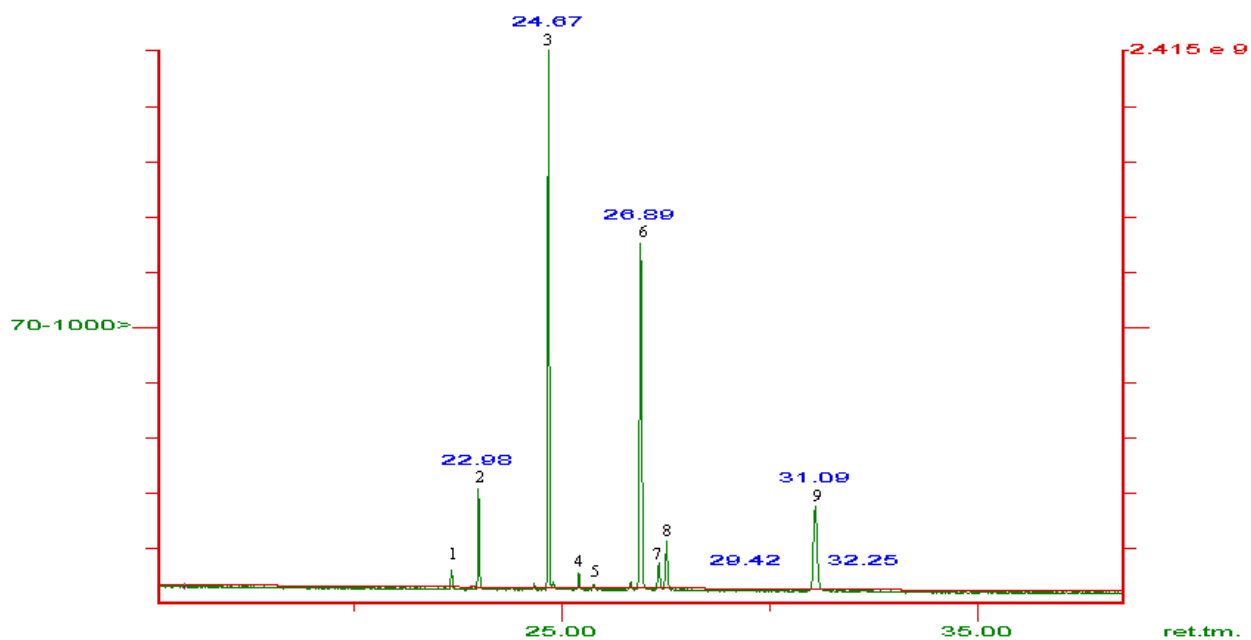
	Ballschmitter Nr.		Gewichts-% /19/
1	180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBB	1,03
2	198	2,2',3,3',4,5,5',6-OctaBB	1,31
3	203 od. 196	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBB	2,5
		2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBB	
4	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaBB	32,84
5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBB	0,77
6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBB	53,64
7	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBB	7,91

Pentabromdiphenylether (DE-71-Great Lakes)



	Ballschmitter Nr.		Gewichts-% /19/
1	17	2,2,4'-TriBDE	0,067
2	28	2,4,4'-TriBDE	0,22
3	47	2,2',4,4'-TeBDE	32,96
4	66	2,3',4,4'-TeBDE	0,77
5	100	2,2',4,4',6-PeBDE	9,96
6	99	2,2',4,4',5-PeBDE	42,03
7	85	2,2',3,4,4'-PeBDE	1,82
8	154	2,2',4,4',5,6'-PeBDE	4,15
9	153	2,2',4,4',5,5'-PeBDE	4,77
		HxBDE	0,70
10	138	2,2',3,4,4',5'-HxBDE	0,46

Octabromdiphenylether (DE-79-Great Lakes)



	Ballschmitter Nr.		Gewichts-% /19/
1	154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	1,19
2	153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	8,10
3		HeptaBDE	40,17
4		HeptaBDE	2,01
5	190	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE	0,84
6		OctaBDE	21,42
7		OctaBDE	5,51
8		OctaBDE	8,27
9		NonaBDE	12,49

Anhang 2

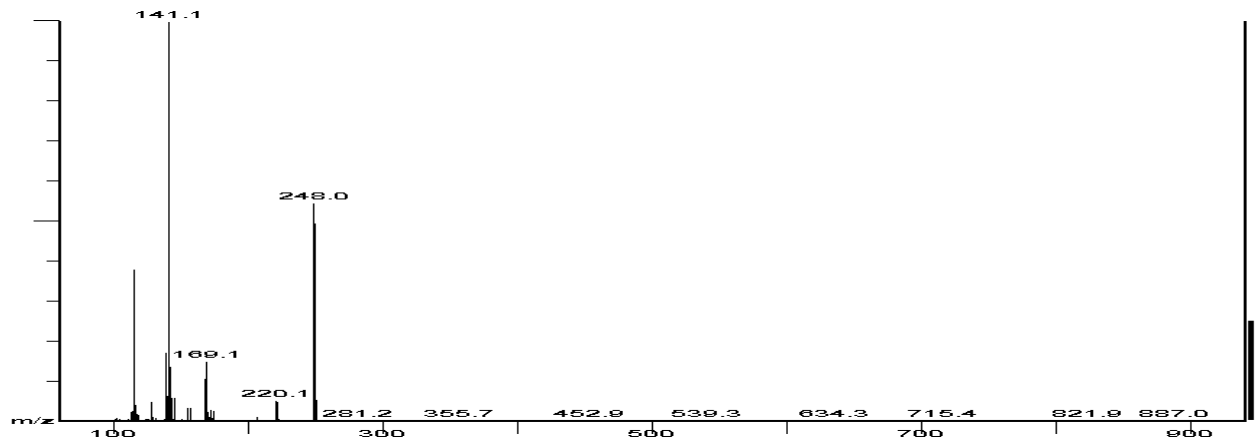
Massenspektren der PBFSM und der POVs

Abb.46: Massenspektrum von MonoBDE (EI-Modus)

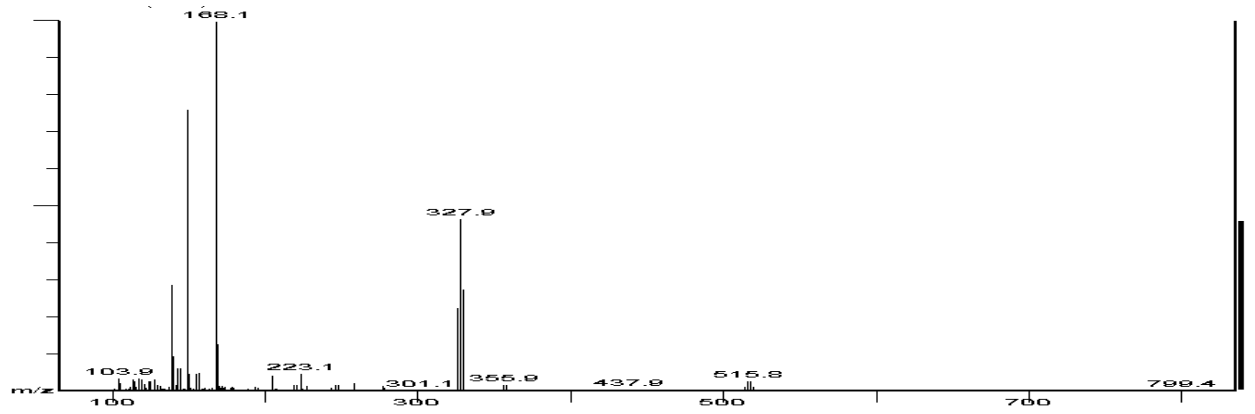


Abb. 47: Massenspektrum von DiBDE (EI-Modus)

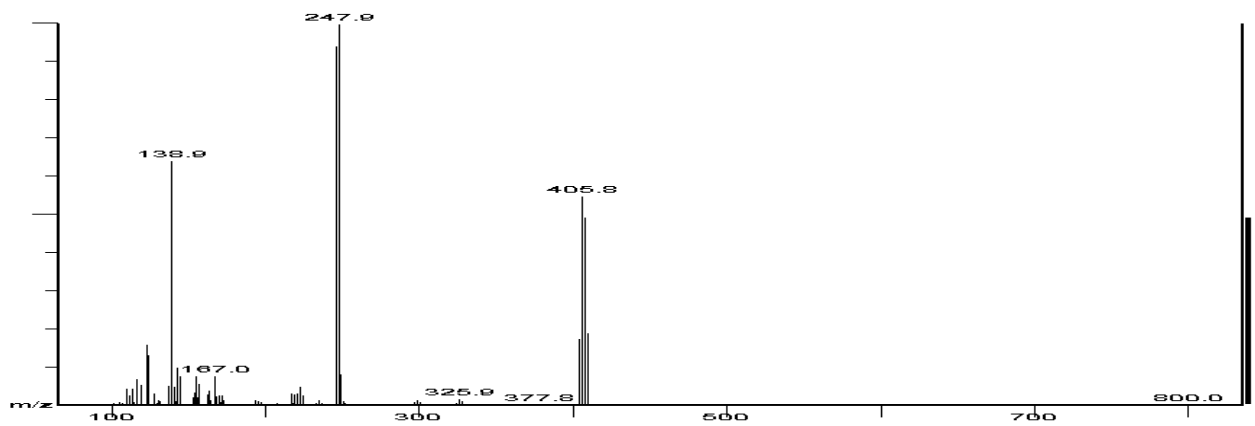


Abb.48: Massenspektrum von TriBDE (EI-Modus)

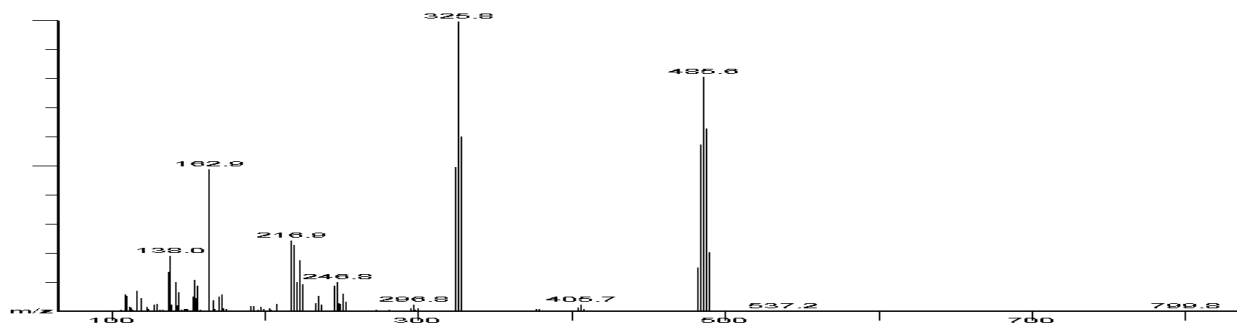


Abb. 49: Massenspektrum von TetraBDE (EI-Modus)

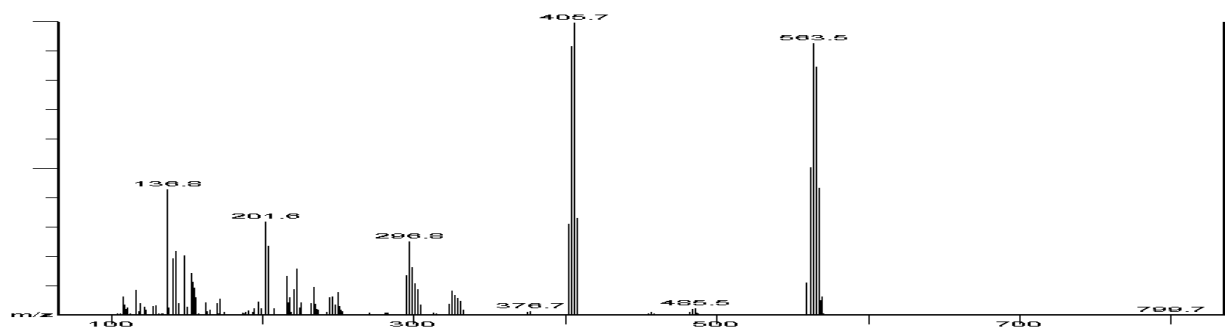


Abb. 50: Massenspektrum von PentaBDE (EI-Modus)

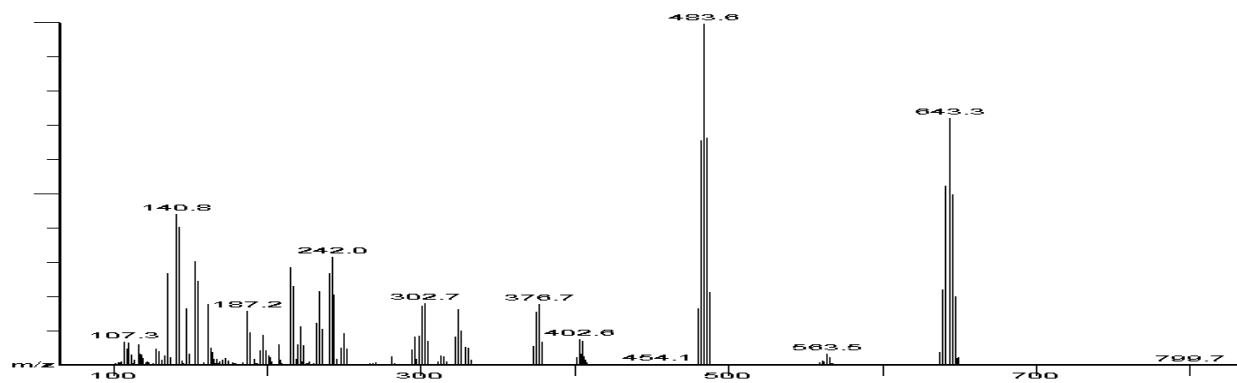


Abb. 51: Massenspektrum von HexaBDE (EI-Modus)

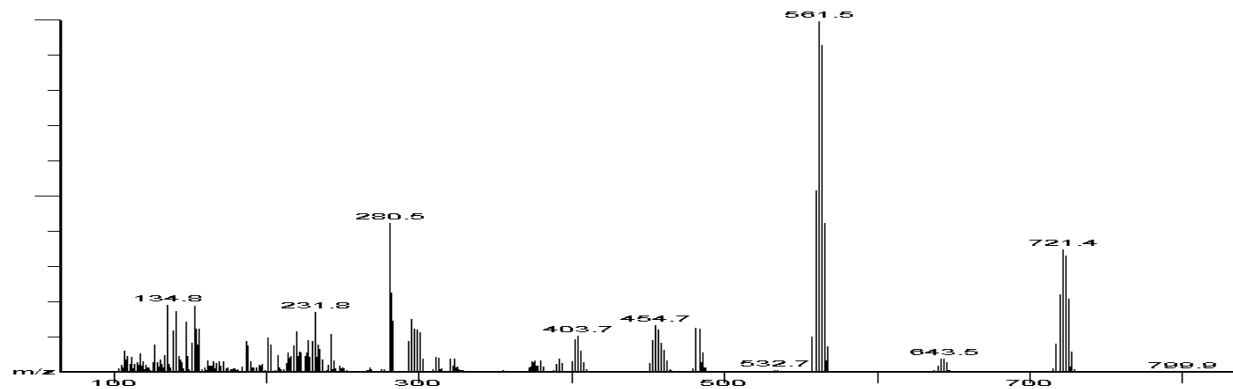


Abb. 52: Massenspektrum von HeptaBDE (EI-Modus)

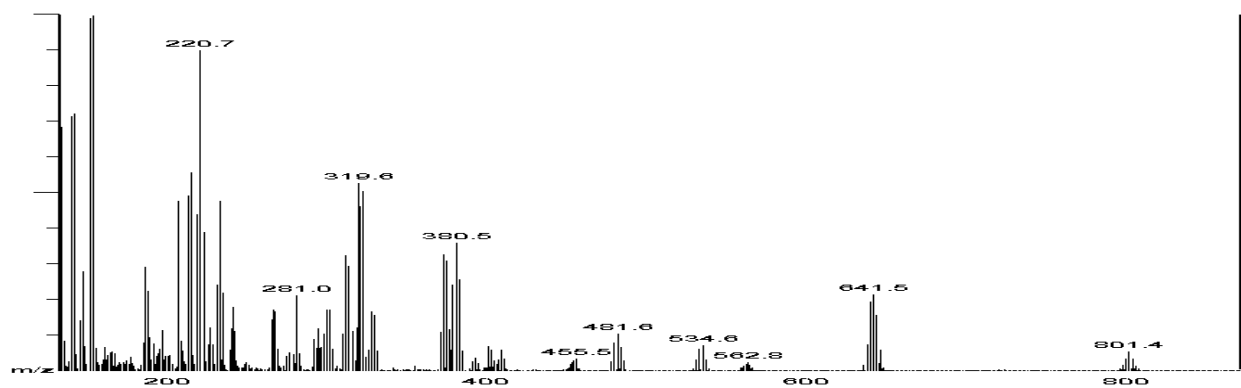


Abb. 53: Massenspektrum von OctaBDE (EI-Modus)

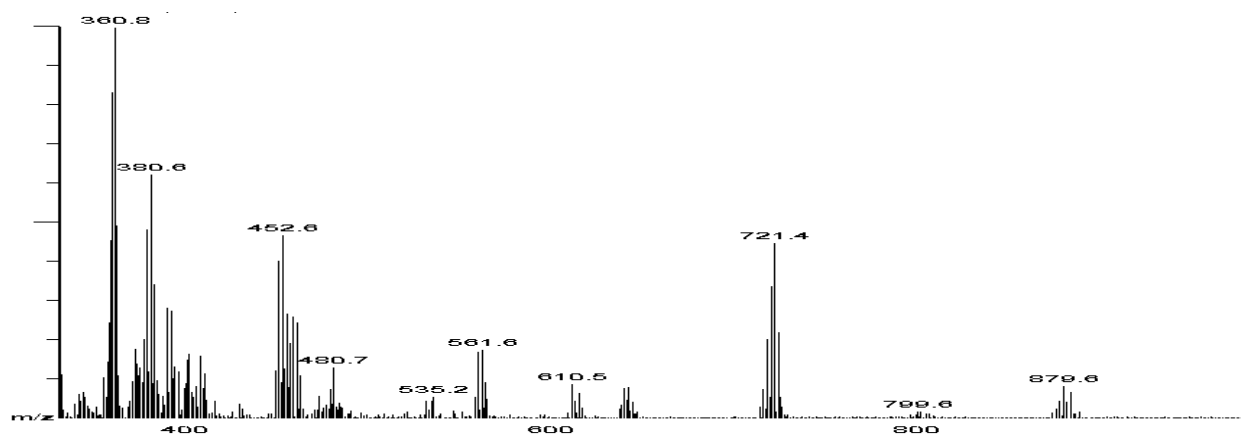


Abb. 54: Massenspektrum von NonaBDE (EI-Modus)

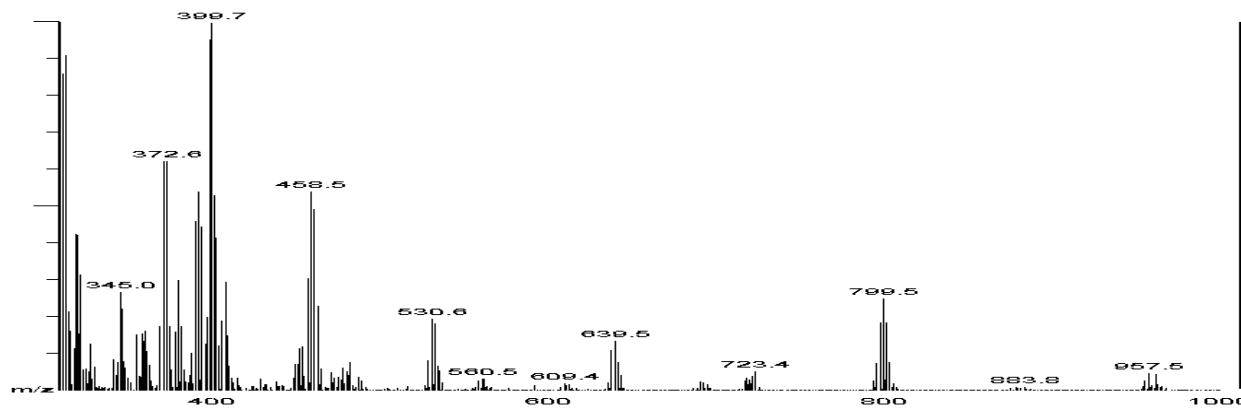


Abb. 55: Massenspektrum von DecaBDE (EI-Modus)

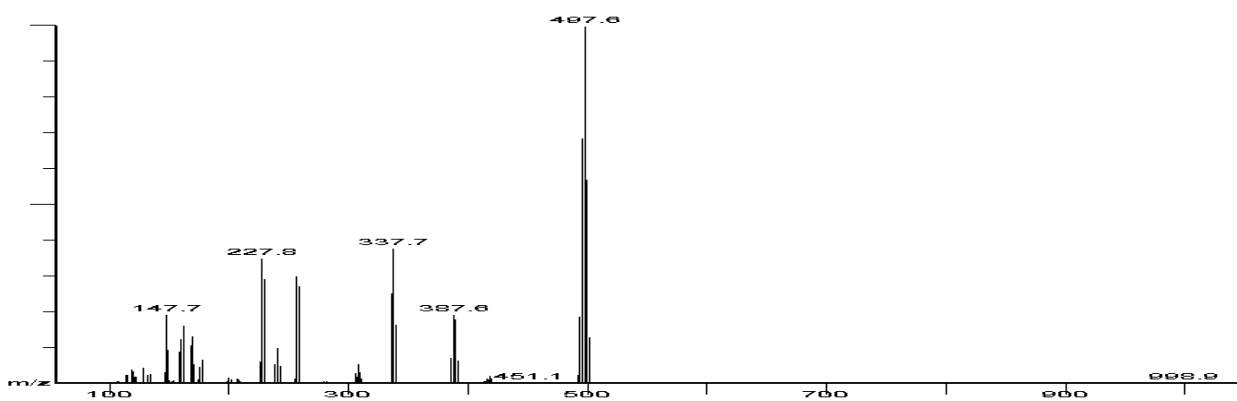


Abb. 56: Massenspektrum von $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE (NCI-Modus)

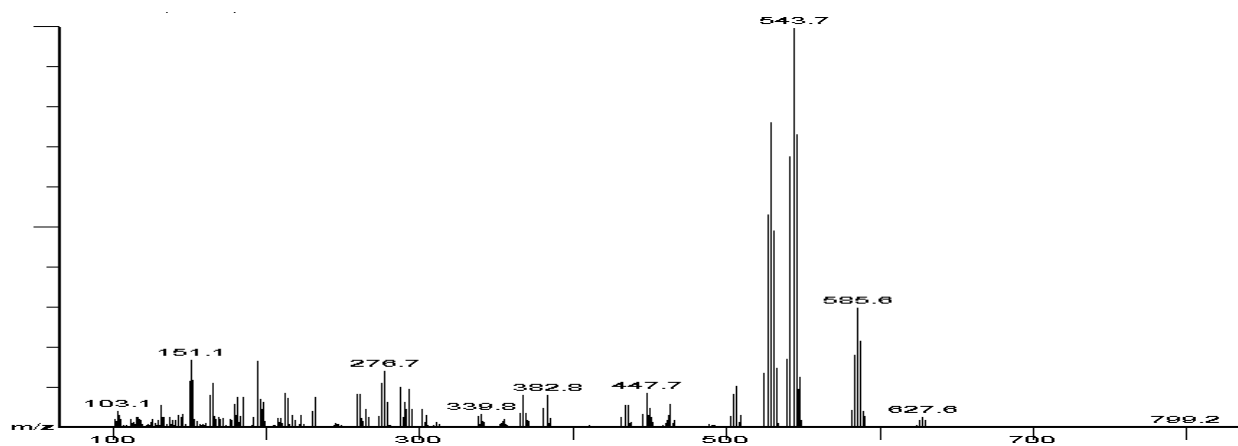


Abb. 57: Massenspektrum von Diacetyl-TBBPA (EI-Modus)

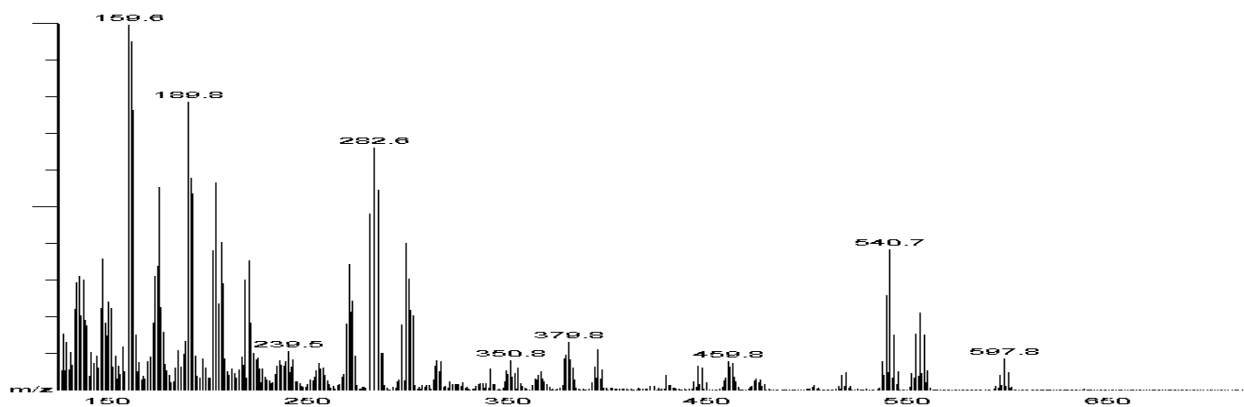


Abb. 58: Massenspektrum von Diacetyl-TBBPA- $^{13}\text{C}_{12}$ -ring (EI-Modus)

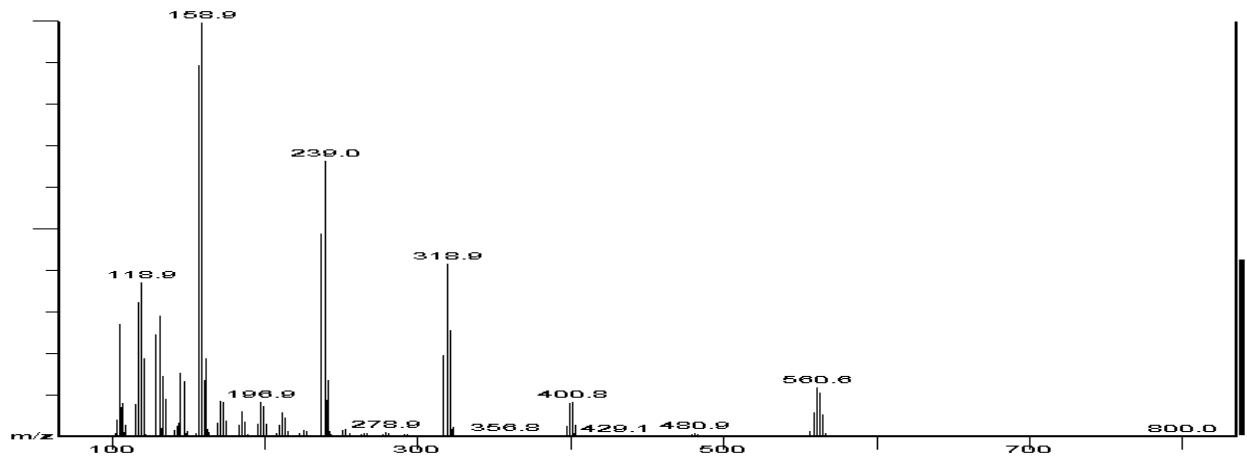


Abb. 59: Massenspektrum von HBCD (EI-Modus)

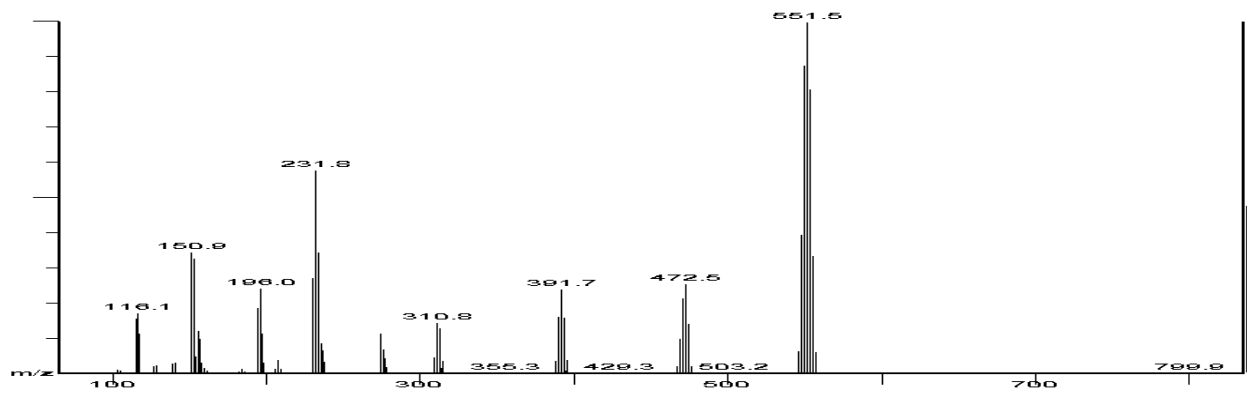


Abb. 60: Massenspektrum von HB (EI-Modus)

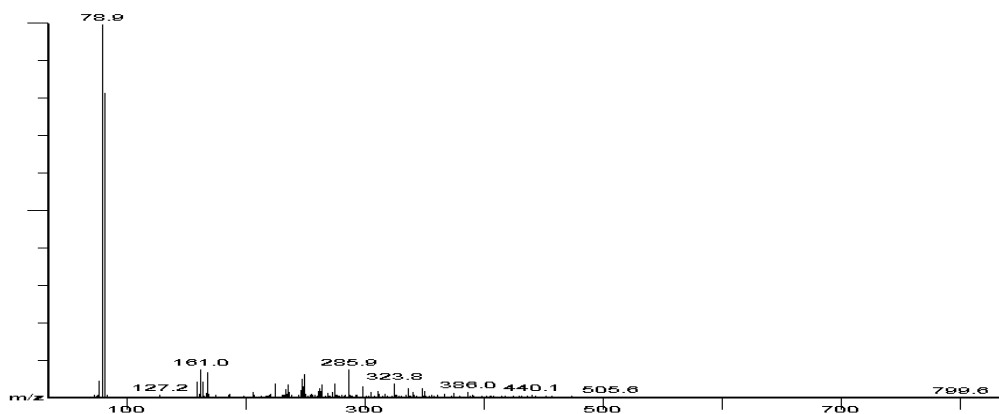


Abb. 61: Massenspektrum von DiBDE (NCI-Modus)

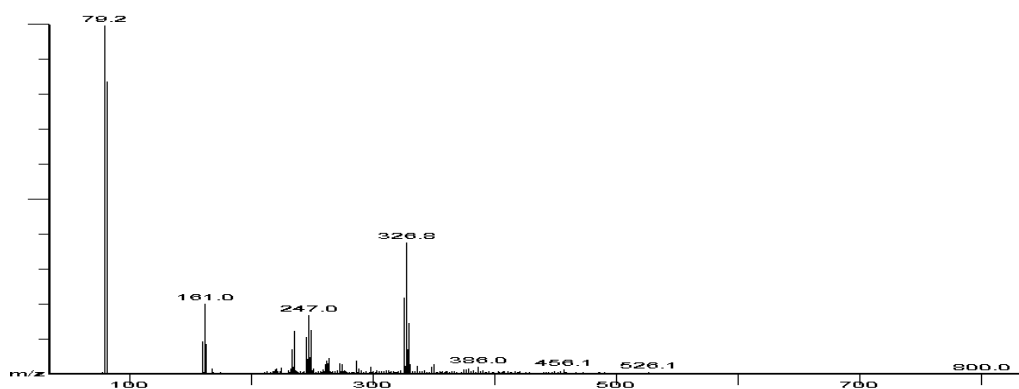


Abb. 62: Massenspektrum von TriBDE (NCI-Modus)

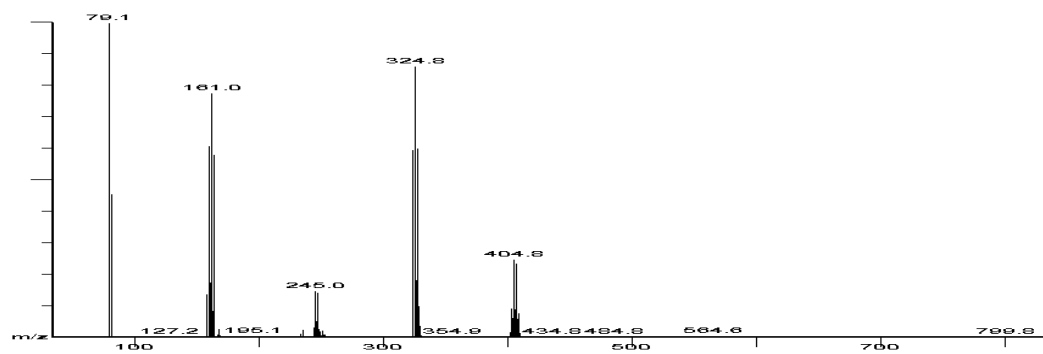


Abb. 63: Massenspektrum von TetraBDE (NCI-Modus)

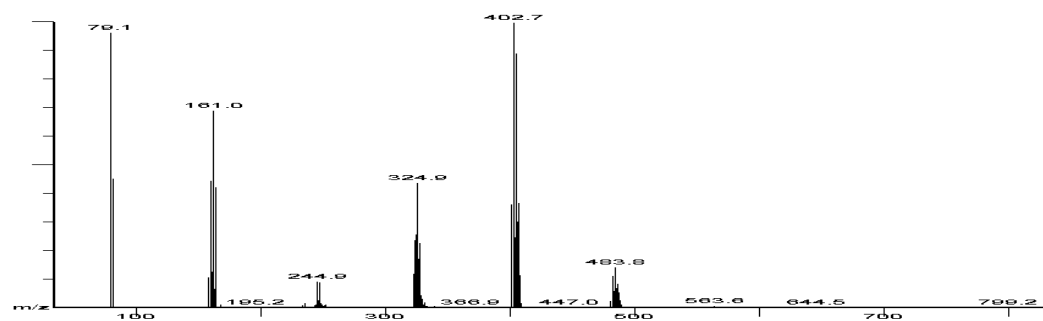


Abb. 64: Massenspektrum von PentaBDE (NCI-Modus)

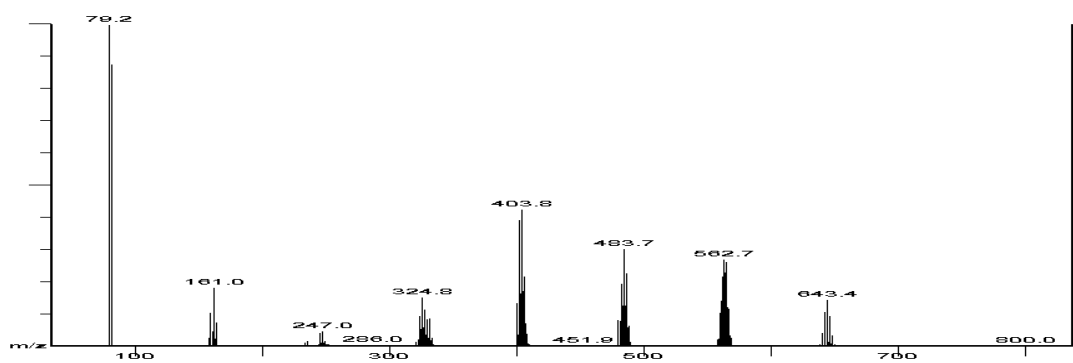


Abb. 65: Massenspektrum von HexaBDE (NCI-Modus)

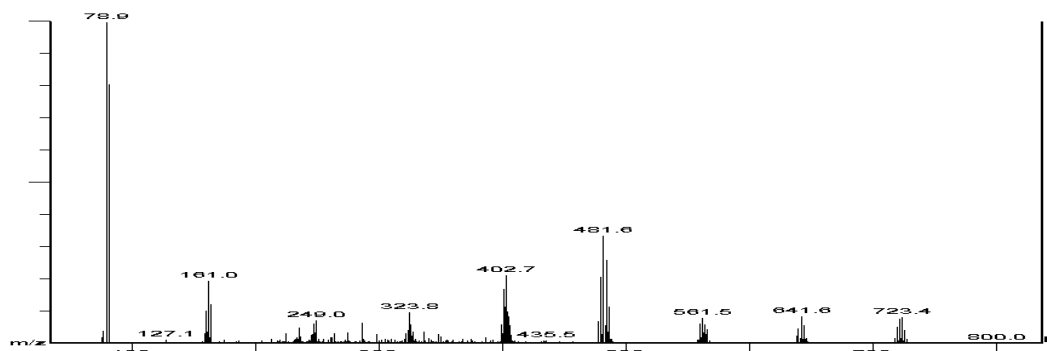


Abb. 66: Massenspektrum von HeptaBDE (NCI-Modus)

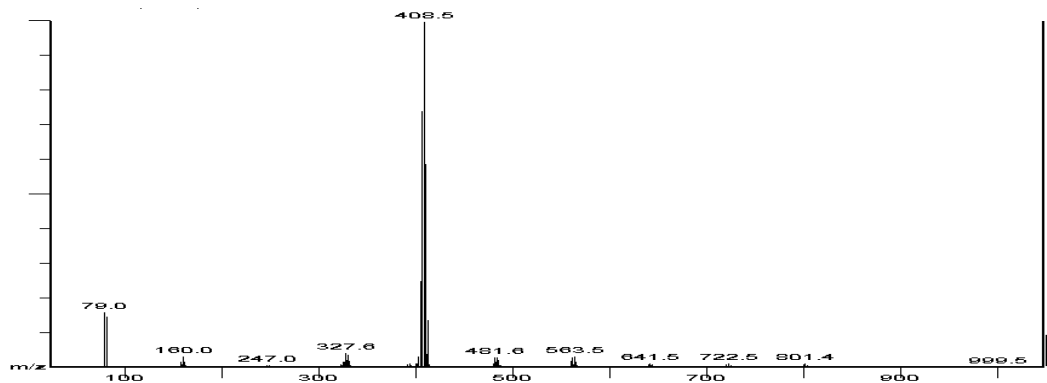


Abb. 67: Massenspektrum von OctaBDE (NCI-Modus)

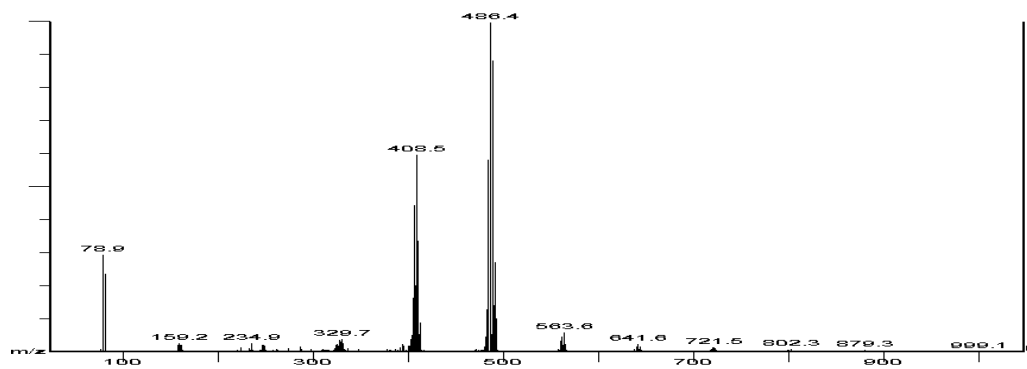


Abb. 68: Massenspektrum von NonaBDE (NCI-Modus)

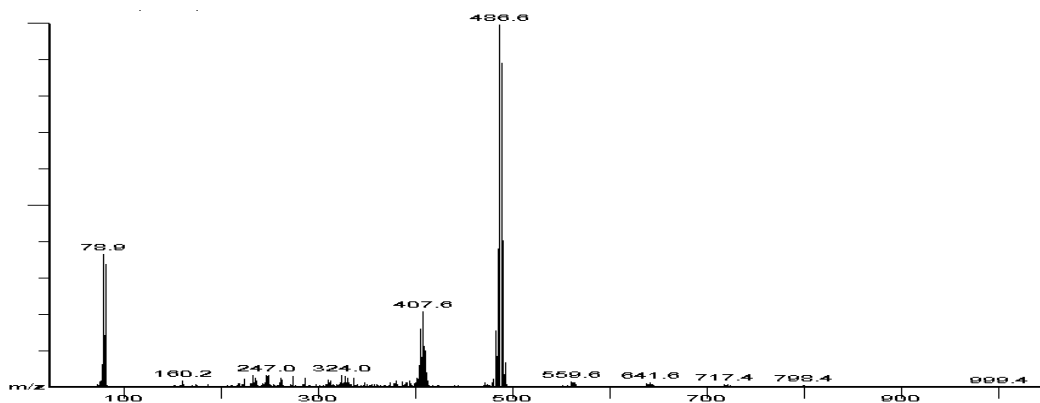


Abb. 69: Massenspektrum von DecaBDE (NCI-Modus)

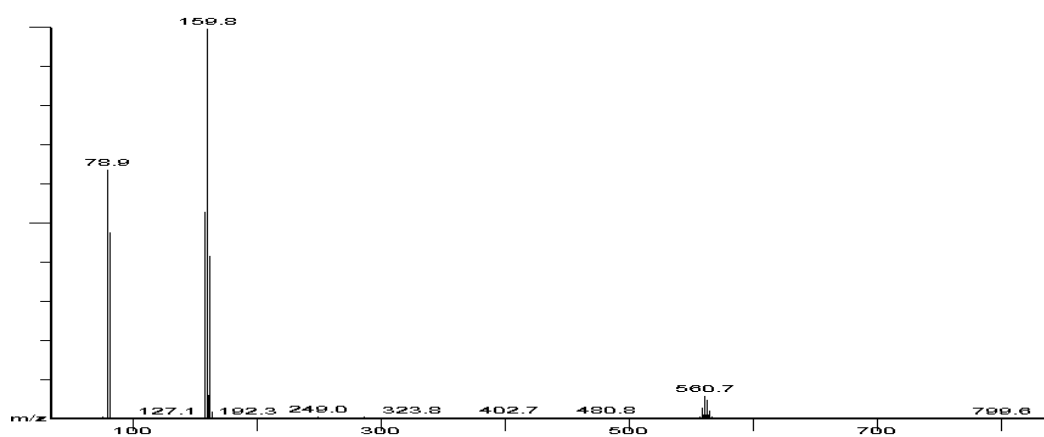


Abb. 70: Massenspektrum von HBCD (NCI-Modus)

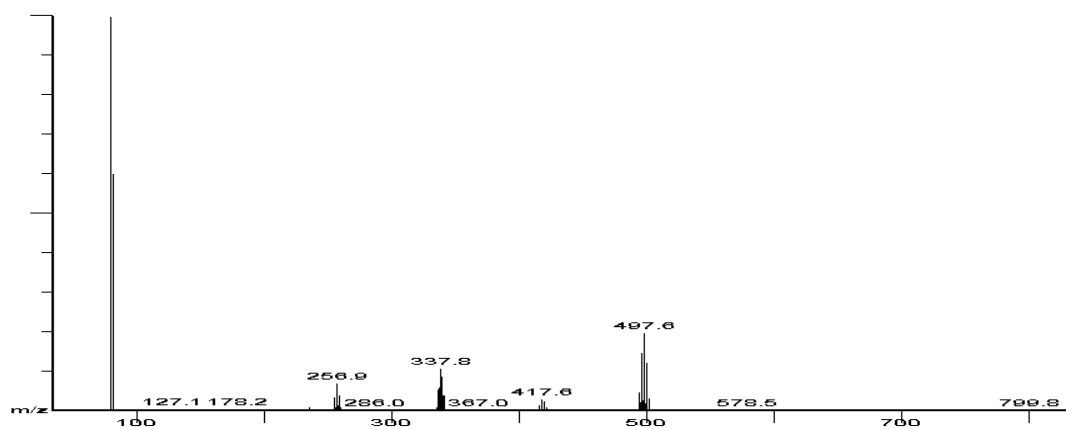


Abb. 71: Massenspektrum von $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE (NCI-Modus)

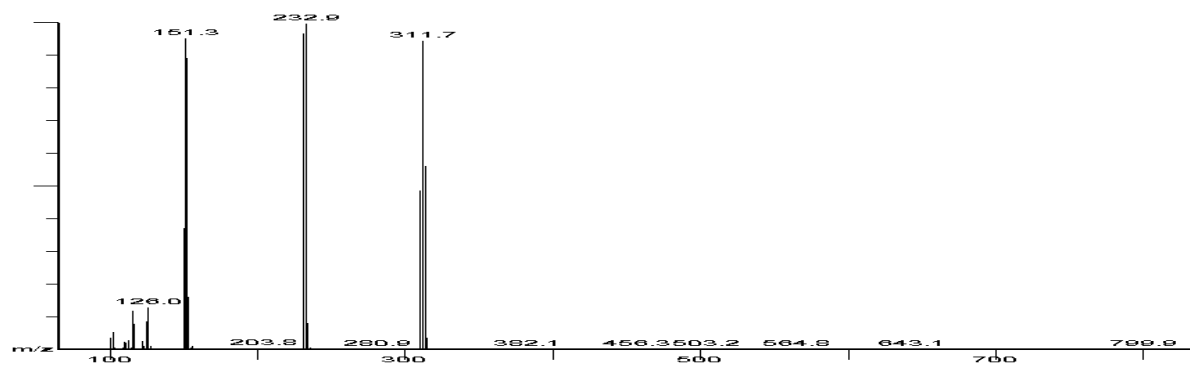


Abb. 72: Massenspektrum von DiBB (EI-Modus)

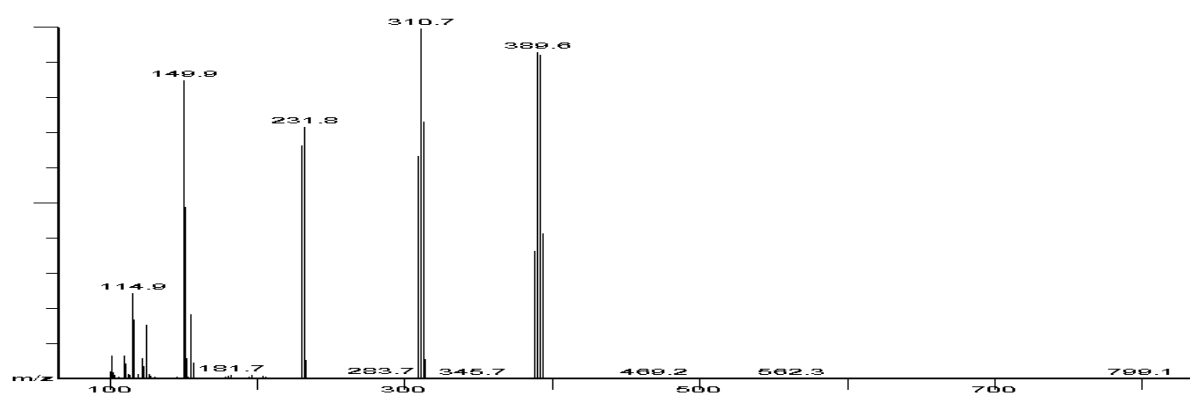


Abb. 73: Massenspektrum von TriBB (EI-Modus)

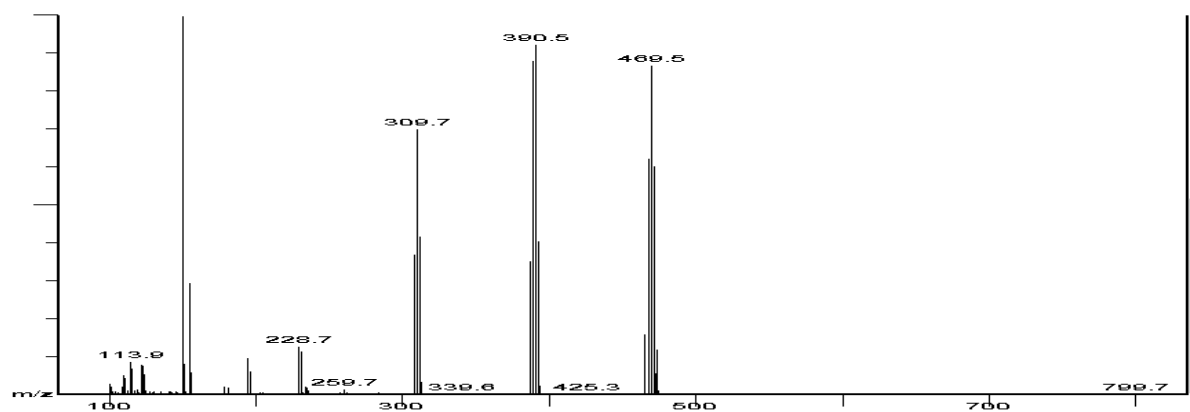


Abb. 74: Massenspektrum von TetraBB (EI-Modus)

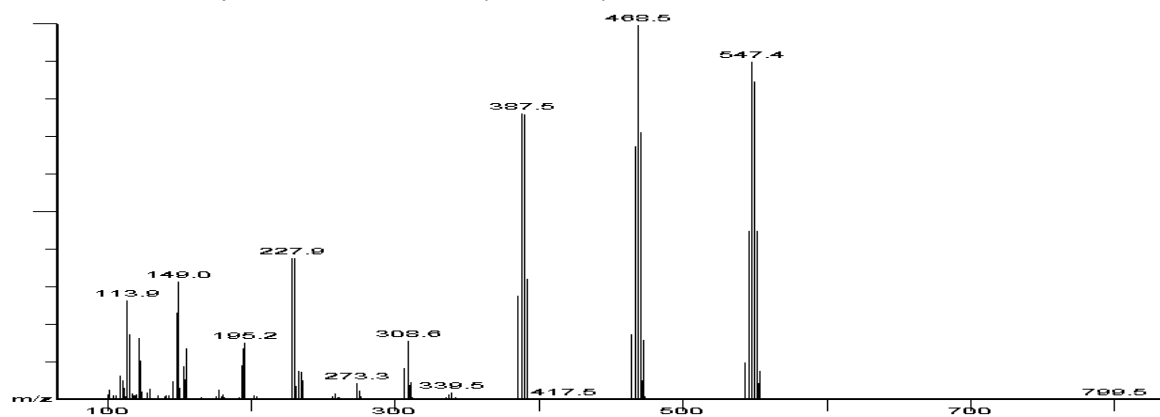


Abb. 75: Massenspektrum von PentaBB (EI-Modus)

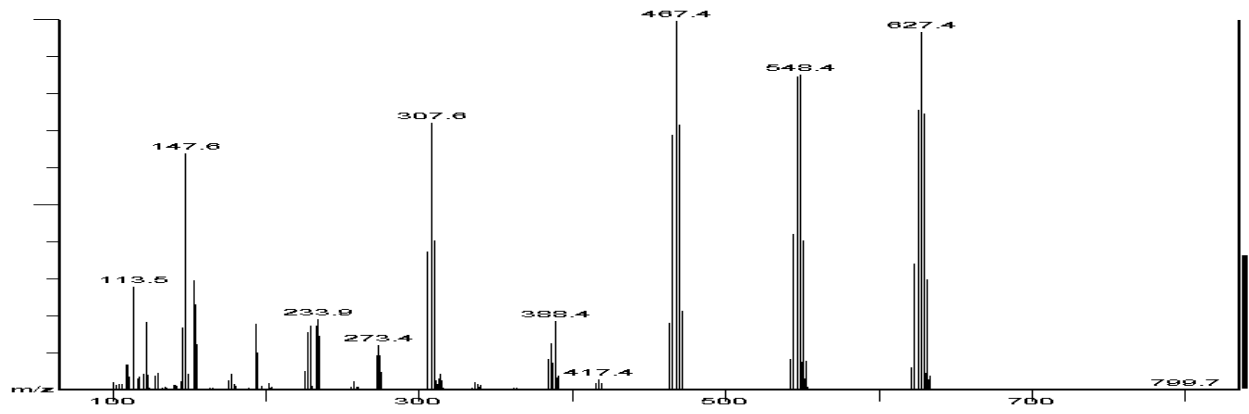


Abb. 76: Massenspektrum von HexaBB (EI-Modus)

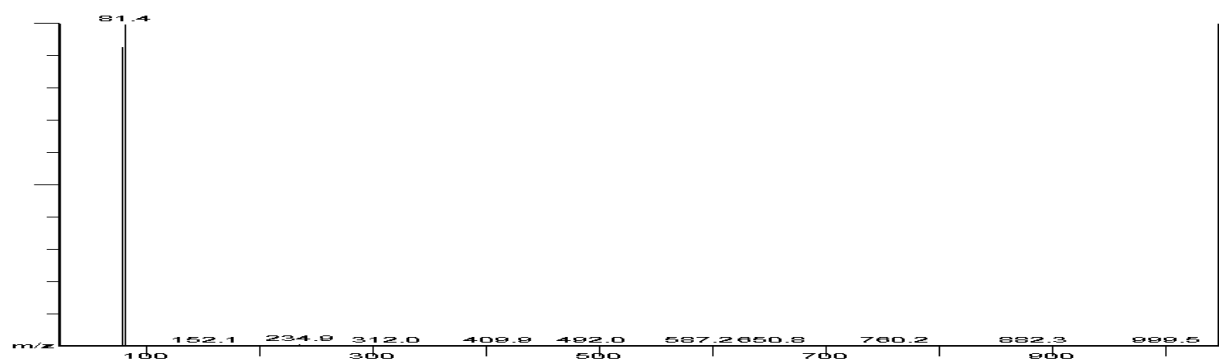


Abb. 77: Massenspektrum von DiBB (NCI-Modus)

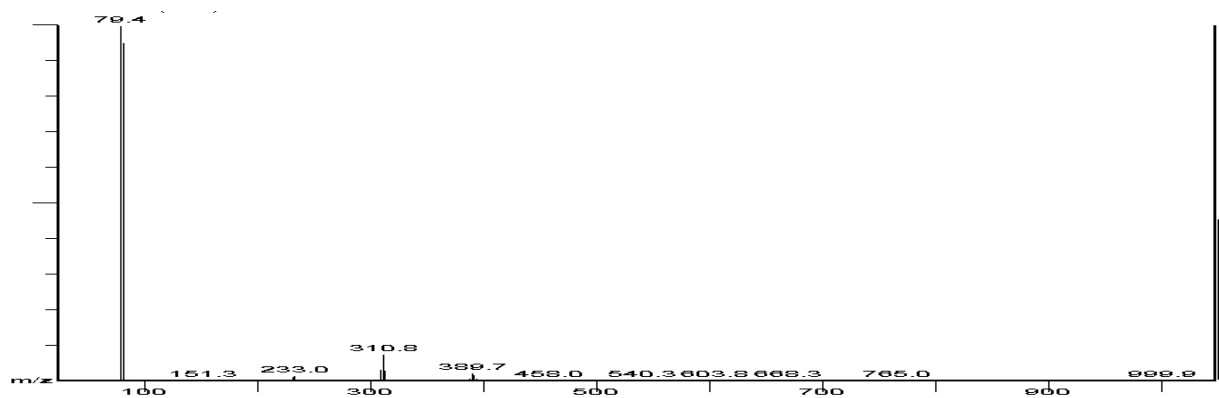


Abb. 78: Massenspektrum von TriBB (NCI-Modus)

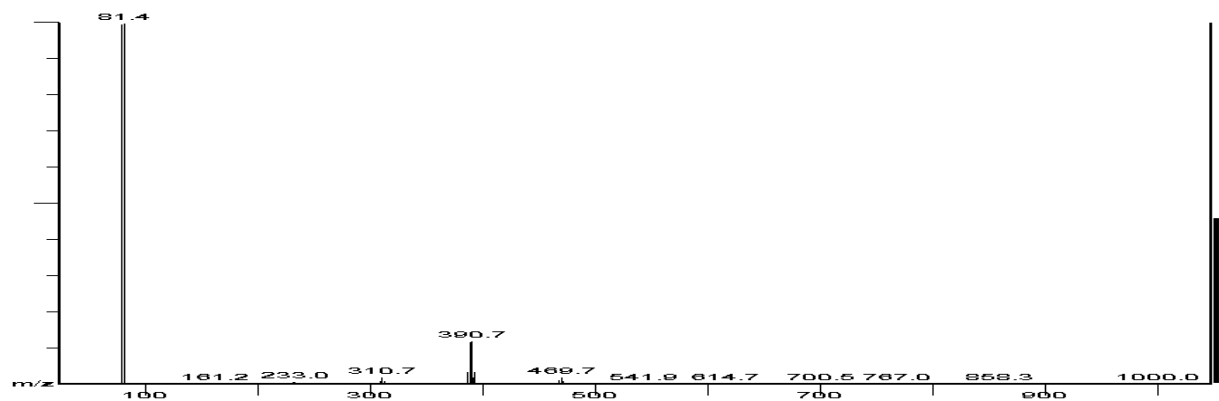


Abb. 79: Massenspektrum von TetraBB (NCI-Modus)

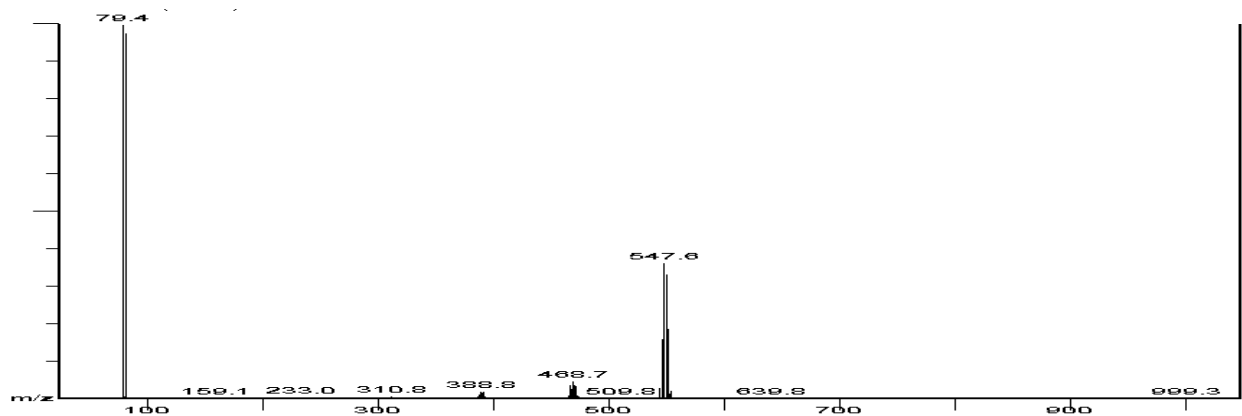


Abb. 80: Massenspektrum von PentaBB (NCI-Modus)

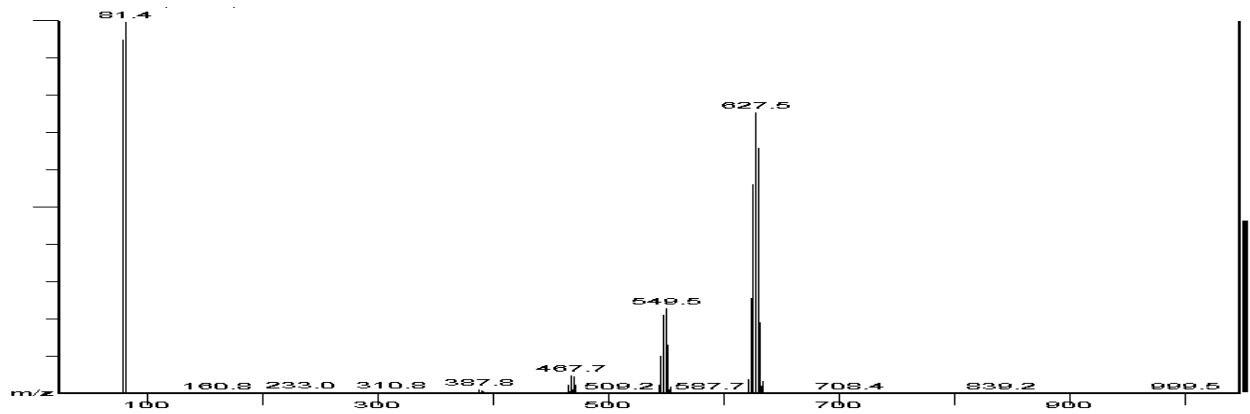


Abb. 81: Massenspektrum von HexaBB (NCI-Modus)

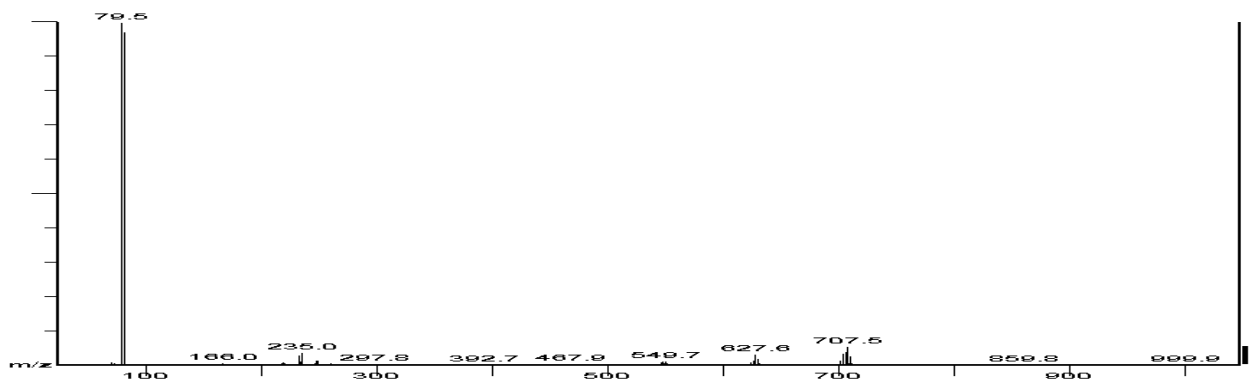


Abb. 82: Massenspektrum von HeptaBB (NCI-Modus)

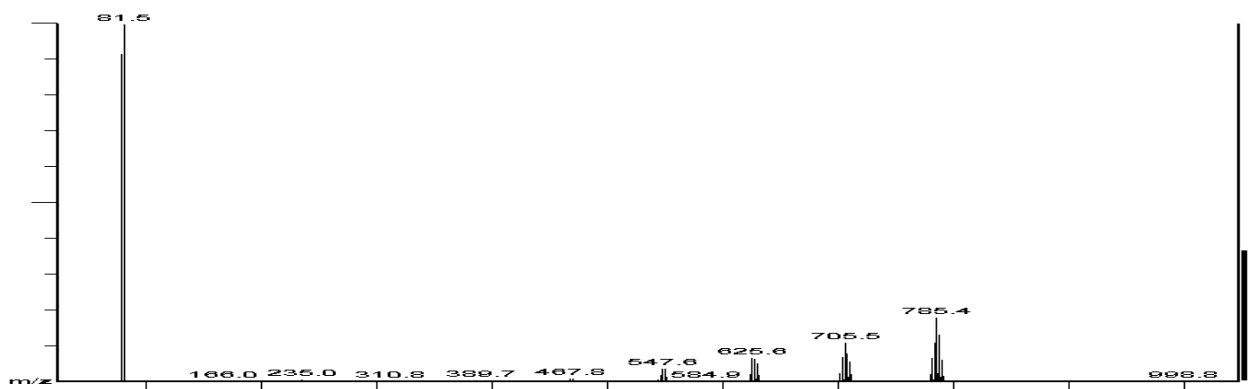


Abb. 83: Massenspektrum von OctaBB (NCI-Modus)

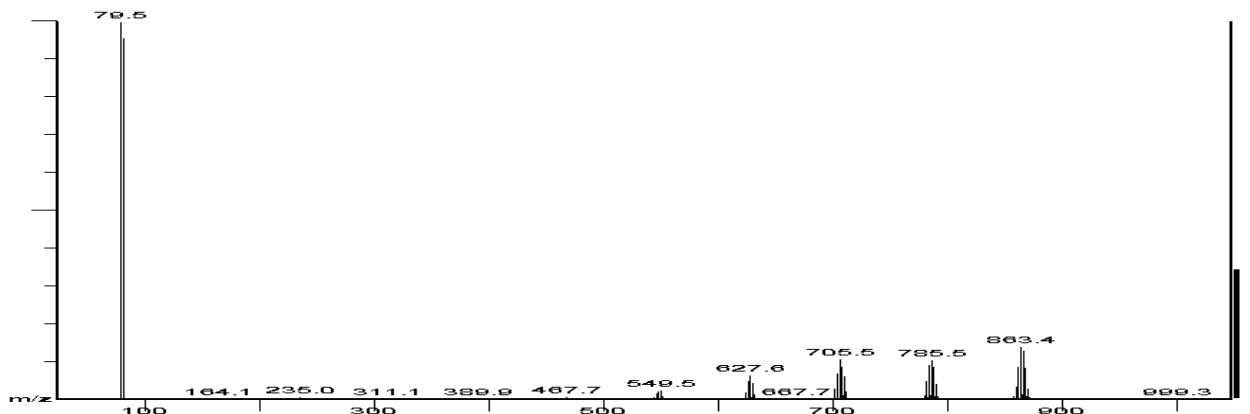


Abb. 84: Massenspektrum von NonaBB (NCI-Modus)

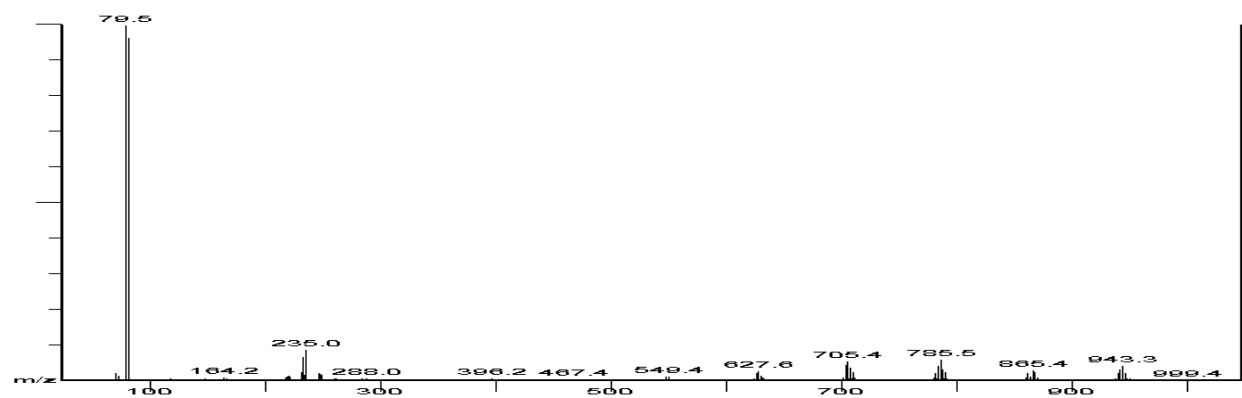


Abb. 85: Massenspektrum von DecaBB (NCI-Modus)

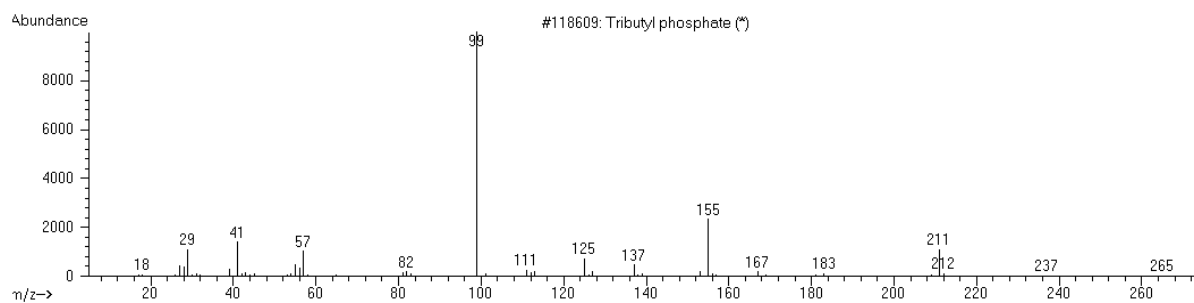


Abb. 86: Massenspektrum von TBP (EI-Modus)

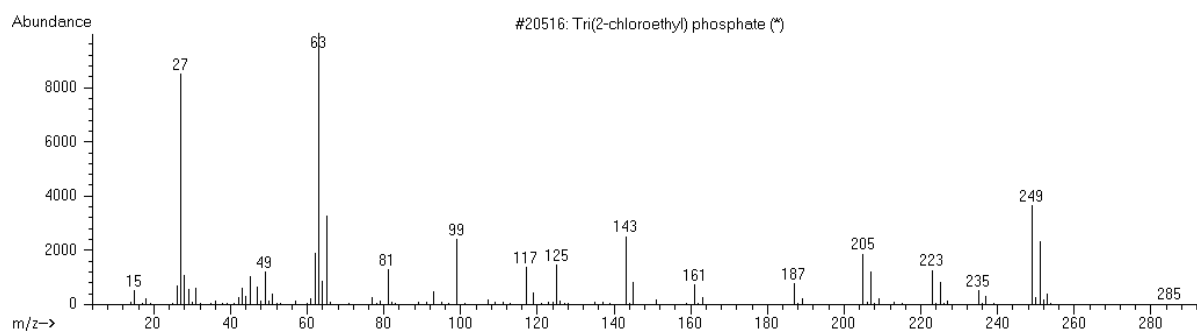


Abb. 87: Massenspektrum von TCEP (EI-Modus)

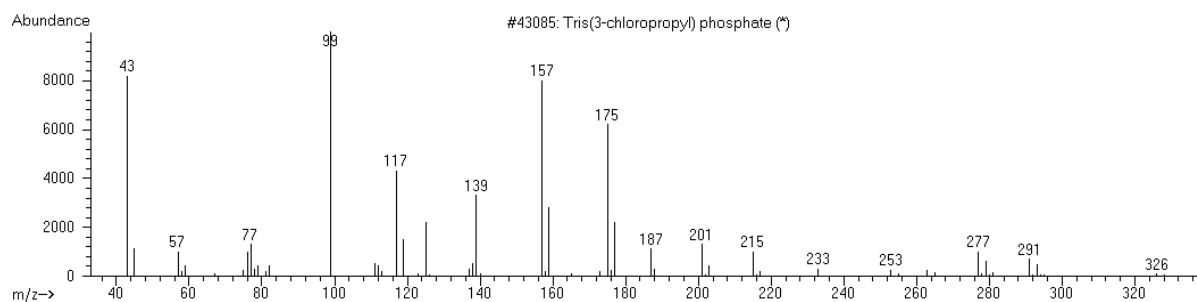


Abb. 88: Massenspektrum von TCPP (EI-Modus)

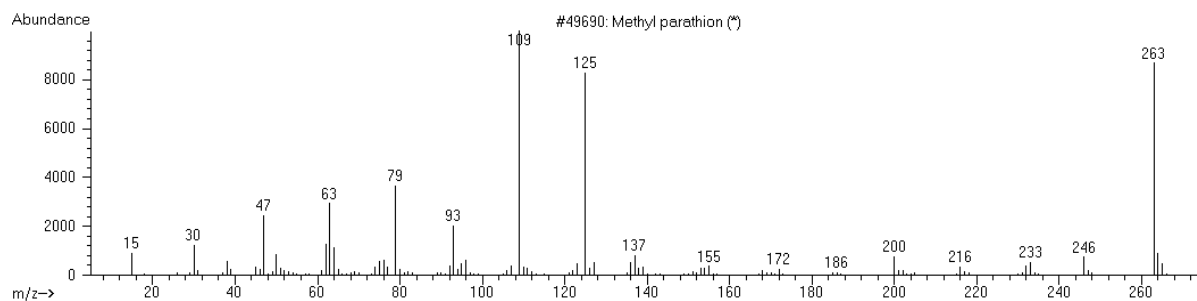


Abb. 89: Massenspektrum von ISTD (EI-Modus)

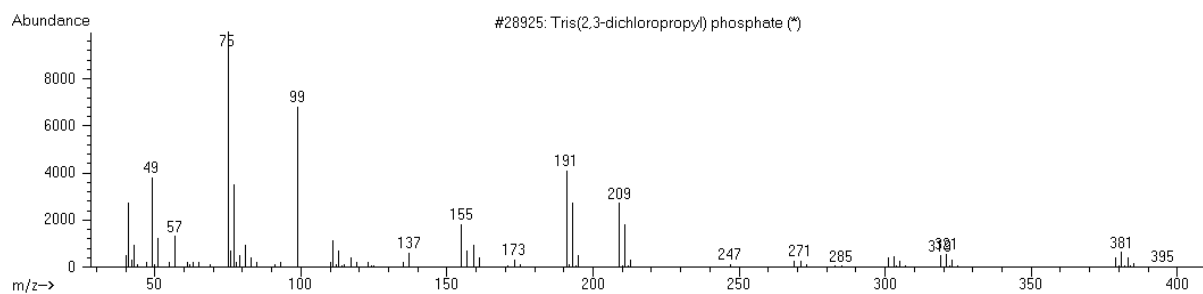


Abb. 90: Massenspektrum von TDCP (EI-Modus)

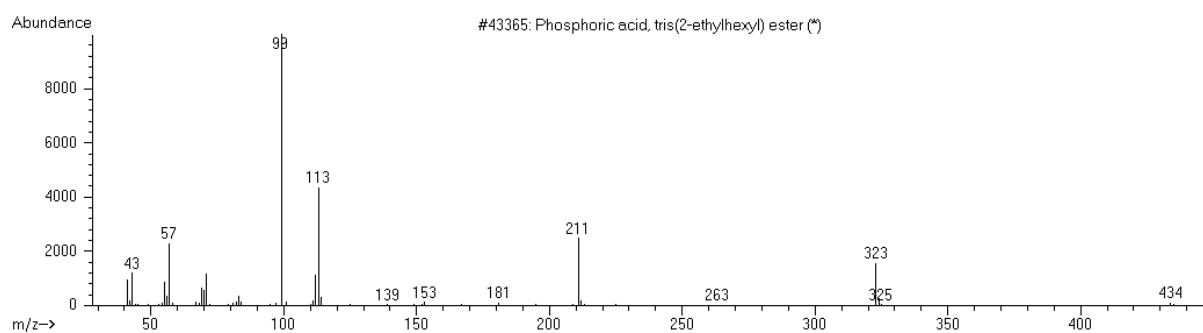


Abb. 91: Massenspektrum von TEHP (EI-Modus)

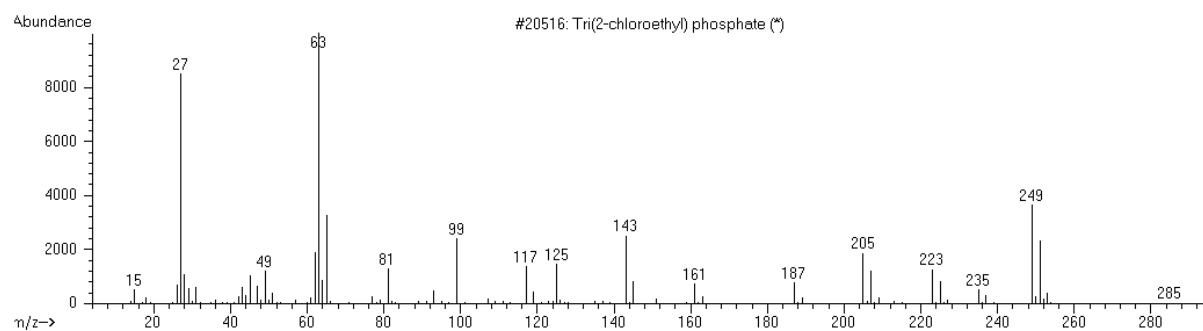


Abb. 92: Massenspektrum von TBEP (EI-Modus)

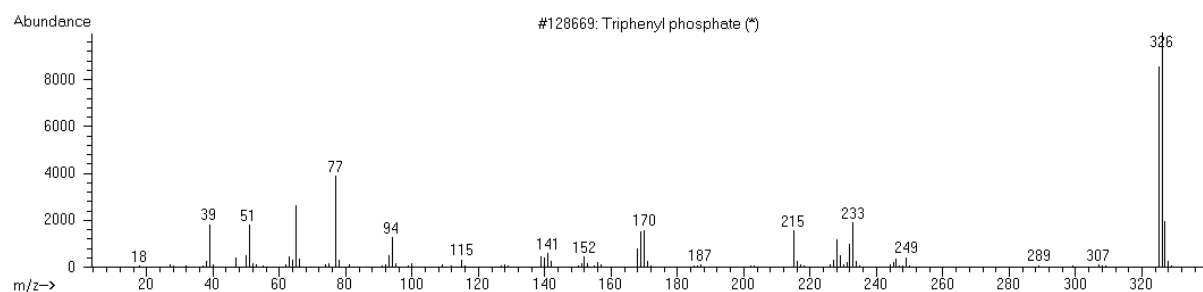


Abb. 93: Massenspektrum von TPP (EI-Modus)

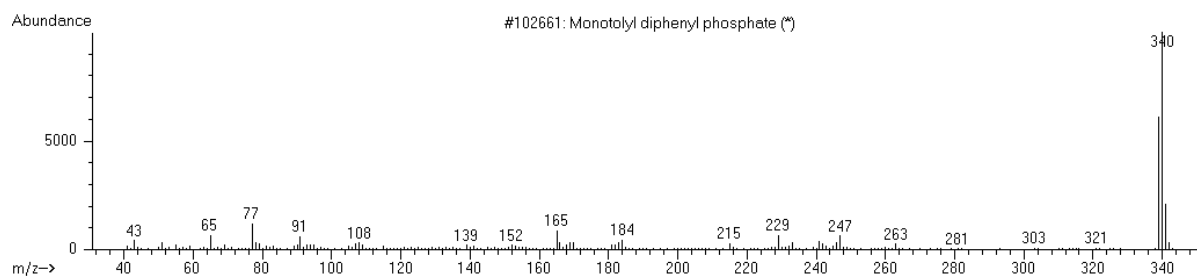


Abb. 94: Massenspektrum von DPK (EI-Modus)

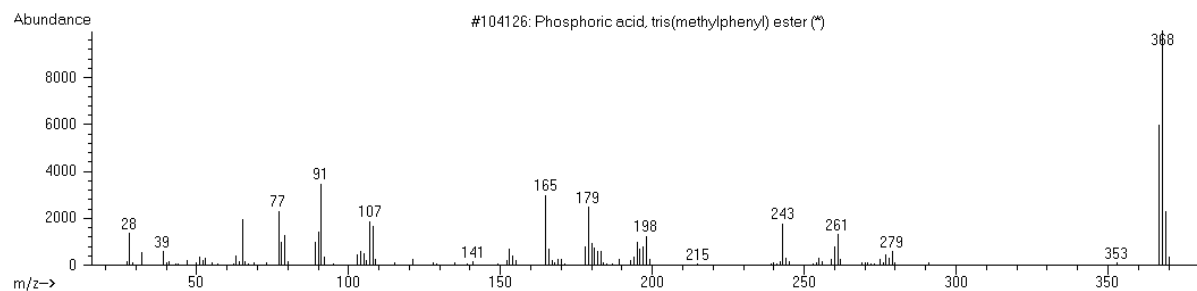


Abb. 95: Massenspektrum von TMTP (EI-Modus)

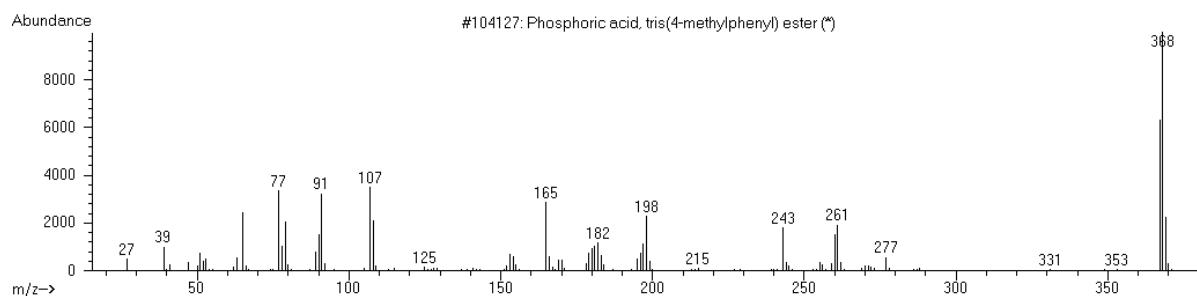


Abb. 96: Massenspektrum von TPTP (EI-Modus)

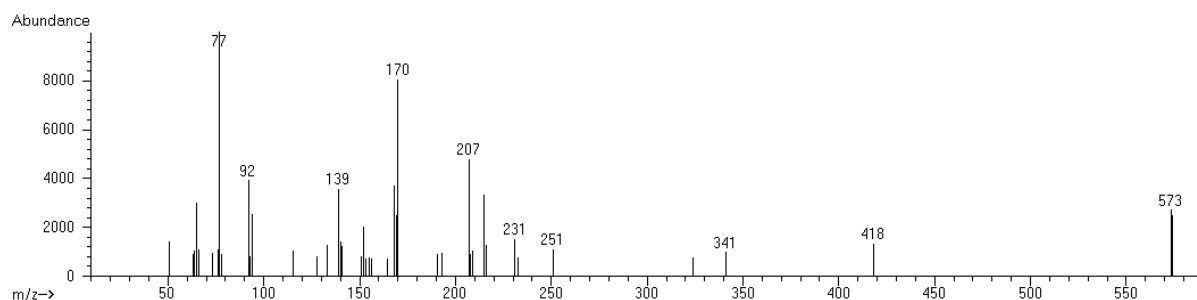


Abb. 97: Massenspektrum von RDP (EI-Modus)

175

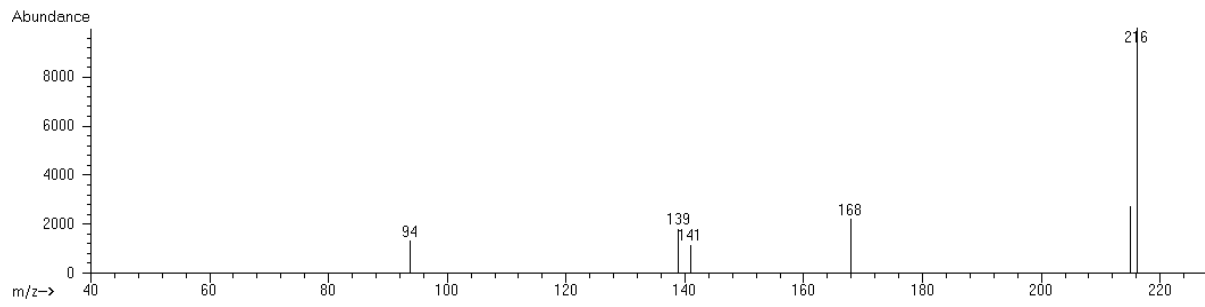
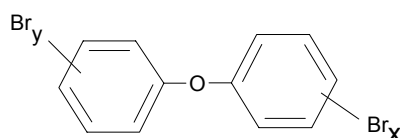


Abb. 98: Massenspektrum von DOPO (EI-Modus)

Anhang 3

Physikalische chemische Daten der FSM**Polybromierte Flammschutzmittel (PBFSM)****Polybromierte Diphenylether (PBDE)***Zusammensetzung kommerzieller PBDEs /13/.*

Produkt	Zusammensetzung						
	TriBDE	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	DecaBDE
DecaBDE							97-98%
OctaBDE				10-12%	43-44%	31-35%	0-1%
PentaBDE	0-1 %	24-38%	50-62%	4-8%			
						0.3-3%	

*Grundstruktur der PBDEs; $\Sigma x,y: 1-10$* **Tribromdiphenylether**

CAS-Nr.:	49690-94-0 /13/
Dampfdruck:	$1,45 \cdot 10^{-4}$ Pa (25 °C) /39/
	$4,70-4,95$ Pa (25 °C) /13/
Molmasse:	407 g mol^{-1}
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}$

Tetrabromdiphenylether

CAS-Nr.:	40088-47-9 /13/
Schmelzpunkt:	80,5 °C /42/
Dampfdruck:	$1,45 \cdot 10^{-5}$ Pa (25 °C) /39/
	$2,9 \cdot 10^{-4}$ Pa (25 °C)
Wasserlöslichkeit:	$1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg l}^{-1}$ (25 °C) /42/
Molmasse:	486 g mol^{-1}
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$

Pentabromdiphenylether

CAS-Nr.:	32534-81-9
Schmelzpunkt:	(-7) - (-3) °C /13/ 93,2 °C /42/
Siedepunkt:	> 200 °C /13/
Dampfdruck:	2,2-5,5 * 10 ⁻⁷ mm Hg (25 °C) /38/ 5,11 * 10 ⁻⁵ Pa (25 °C) /42/ 7,76 * 10 ⁻⁶ Pa (25 °C) /38/ 9,3 mm Hg (22 °C) /16/ 6,26-6,66 Torr (25 °C) /16/ 4,69 10 ⁻⁵ Pa (21 °C) (kommerz. Prod.) /41/ 1240 Pa (22 °C) /43/
Wasserlöslichkeit:	13,3 µg l ⁻¹ (25 °C) (kommerz. Prod.) /41/ 9*10 ⁻⁷ mg l ⁻¹ (20 °C) /16/ 2,4 * 10 ⁻³ mg l ⁻¹ (25 °C) /42/
Molmasse:	565 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O

Hexabromdiphenylether

CAS-Nr.:	36483-60-0 /40/
Dampfdruck:	0,95-0,99 kPa (25 °C)
Molmasse:	644 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O

Heptabromdiphenylether

CAS-Nr.:	68928-80-3
Schmelzpunkt:	70-150 °C /13/
Dampfdruck:	9,55 * 10 ⁻⁸ Pa (25 °C) /39/
Molmasse:	722 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O

Octabromdiphenylether

CAS-Nr.:	32536-52-0
Schmelzpunkt:	200 °C /16/ 167-257 °C /16/
Dampfdruck:	1-1,7 * 10 ⁻⁹ mm Hg (25 °C) /38/ 8,78-9,04 Torr (25 °C) /16/ < 13,3 Pa (20 °C) /13/

Wasserlöslichkeit:	$< 1 \text{ g l}^{-1}$ (25 °C) /40/
Molmasse:	801 g mol^{-1}
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_8\text{O}$

Nonabromdiphenylether

CAS-Nr.:	63936-56-1
Molmasse:	880 g mol^{-1}
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{HBr}_9\text{O}$

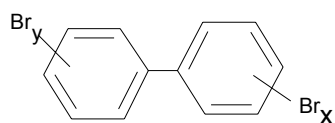
Decabromdiphenylether

CAS-Nr.:	1163-19-5 /13/
Schmelzpunkt:	300 °C /42/ 290-306 °C /13/ 300-310 °C /91/
Siedepunkt:	425 °C /16/
Dampfdruck:	2,03 mm Hg (278 °C) /38/ $< 10^{-6} \text{ mm Hg}$ (20 °C) /13/ $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ (20 °C) /40/ $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ (21 °C) /91/
Wasserlöslichkeit:	$25\text{-}30 \mu\text{g l}^{-1}$ (25 °C) /13/
Molmasse:	959 g mol^{-1}
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$

Polybromierte Biphenyle (PBB)

Zusammensetzung kommerzieller PBBs /14/.

Produkt	Zusammensetzung						
	TetraBB	PentaBB	HexaBB	HeptaBB	OctaBB	NonaBB	DecaBB
DecaBB					0.3%	3%	97%
OctaBB				1%	31%	49%	8%
HexaBB	2 %	11%	63%	14%			



Grundstruktur der PBBs; $\Sigma x, y: 1\text{-}10$

Tetrabrombiphenyl

CAS-Nr.: 60044-24-8 /40/
 Molmasse: 470 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂H₆Br₄

Pentabrombiphenyl

CAS-Nr.: 67888-96-18X /40/
 Molmasse: 549 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂H₅Br₅

Hexabrombiphenyl

CAS-Nr.: 59536-65-1 (67774-32-7) /16/
 Schmelzpunkt: 72 °C /14/
 Dampfdruck: 6*10⁻⁸ mm Hg (25 °C) /38/
 Wasserlöslichkeit: 0,06-610 µg l⁻¹ (25 °C) /14/
 Molmasse: 626 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂H₄Br₆

Heptabrombiphenyl

Molmasse: 706 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂H₃Br₇

Octabrombiphenyl

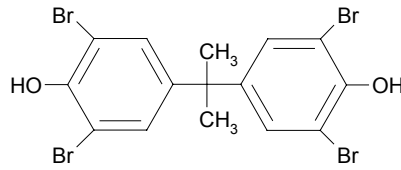
CAS-Nr.: 61288-13-9
 Schmelzpunkt: 200-250 °C /14/
 Wasserlöslichkeit: 20-30 µg l⁻¹ (25 °C) /14/
 Molmasse: 786 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂H₂Br₈

Nonabrombiphenyl

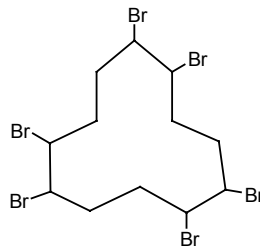
Molmasse: 864 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂HBr₉

Decabrombiphenyl

CAS-Nr.: 13654-09-6 /13/
 Schmelzpunkt: 380-386 °C /14/
 360-380 °C /16/
 Dampfdruck: 1*10⁻¹¹ mm Hg (25 °C) /38/
 Wasserlöslichkeit: < 30 µg l⁻¹ (25 °C) /14/
 Molmasse: 943 g mol⁻¹
 Summenformel: C₁₂Br₁₀

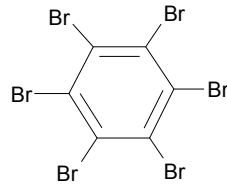
Tetrabrombisphenol A (TBBPA)

Chemischer Name:	2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan 4,4'-Isopropyliden- <i>bis</i> -(2,6-dibromphenol) /15/
CAS-Nr.:	79-94-7 /16/
Schmelzpunkt:	181-182 °C /13/ 181-182 °C /15/ 178-180 °C /16/
Siedepunkt:	316 °C /15/
Dampfdruck:	<1,3 hPa (20 °C) /40/
Wasserlöslichkeit:	0,72 mg l ⁻¹ (15 °C) /37/ 4,16 mg l ⁻¹ (25 °C) /15/
Molmasse:	544 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂

Hexabromcyclododecan (HBCD)

Chemischer Name:	1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan
CAS-Nr.:	25637-99-4 /16/ bzw. 3194-55-6 /16/
Schmelzpunkt:	170-180 °C /16/ 190 °C /40/
Dampfdruck:	6,4 * 10 ⁻⁶ Pa (10 °C) /10/ 6,27 10 ⁻⁵ Pa (20 °C) /40/ 1,7 * 10 ⁻⁴ Pa (50 °C) /10/ < 133 Pa (20 °C) /16/
Wasserlöslichkeit:	0,12 mg l ⁻¹ (23 °C) /10/ 3,4 µg l ⁻¹ (25 °C) /13/

Molmasse: 642 g mol⁻¹
Summenformel: C₁₂H₁₈Br₆

Hexabrombenzol (HB)

Chemischer Name: Hexabrombenzol
CAS-Nr.: 87-82-1 /16/
Schmelzpunkt: 326 °C /37/
Molmasse: 552 g mol⁻¹
Summenformel: C₆Br₆

Phosphororganische Verbindungen (POV)**TEP**

Chemischer Name:	Triethylphosphat
CAS-Nr.:	78-40-0 /44/
Chemische Gruppe:	Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Schmelzpunkt:	-56 °C /44/
Siedepunkt:	215,6 °C (101,3 kPa) /44/
Dampfdruck	39 Pa (20 °C) /44/
Molmasse:	182 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₆ H ₁₅ O ₄ P

TBP

Chemischer Name:	Tri(n-butyl)phosphat
CAS-Nr.:	126-73-8
Chemische Gruppe:	Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel, Weichmacher
Schmelzpunkt:	-80 °C /45/
Siedepunkt:	289 °C (Zersetzung), 177-178 °C (3,6 kPa), 150 °C (1,33 kPa) /84/
Dampfdruck:	66,7 kPa (200 °C), 973 Pa (150 °C), 9 Pa (25 °C) /84/ 13,7 mm Hg (20 °C) /46/
Wasserlöslichkeit:	0,422 mg l ⁻¹ (25 °C) /84/
Molmasse:	266 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P

TBEP

Chemischer Name:	Tris (2-butoxyethyl) phosphat
CAS-Nr.:	78-51-3
Chemische Gruppe:	Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	Weichmacher
Schmelzpunkt:	-70 °C /12/
Siedepunkt bei 5-5,3 hPa:	200 - 230 °C /79/
Dampfdruck:	2,8 10 ⁻⁷ hPa (25 °C), 0,33 hPa (150 °C) /79/
Wasserlöslichkeit:	1,1 - 1,3 g l ⁻¹ (20 °C) /12/
Molmasse:	398 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P

TEHP

Chemischer Name:	Tris (2-ethylhexyl) phosphat
CAS-Nr.:	78-42-2
Chemische Gruppe:	Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	Flammschutzmittel, Weichmacher
Schmelzpunkt:	-74 °C /12/
Siedepunkt:	220 °C (6,67 hPa), 210 °C (5 hPa) /79/
Dampfdruck:	< 0,1 hPa (20 °C) /79/
Wasserlöslichkeit:	<0,1 g L ⁻¹ (20 °C) /79/
Molmasse:	435 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P

TCP

Chemischer Name:	Tris (1-chlor-2-propyl) phosphat
CAS-Nr.:	13674-84-5
Chemische Gruppe:	halogener Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Schmelzpunkt:	-42 °C /5/; -20 °C /96/
Siedepunkt bei 101,3 kPa:	341,5 °C, 235-248 °C, zersetzt /78/
Dampfdruck:	100 Pa (20 °C) /60/; 40 mm Hg (110 °C) /76/ < 2 mm Hg (25 °C) /76/; 0,0014 Pa (20 °C) /96/
Wasserlöslichkeit:	1,6 g l ⁻¹ (20 °C) /86/; 1,08 g l ⁻¹ (20 °C) /96/
Molmasse:	328 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P

TDCP

Chemischer Name:	Tris (1,3-dichlor-2-propyl) phosphat
CAS-Nr.:	13674-87-8
Chemische Gruppe:	halogener Alkylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Schmelzpunkt:	-20 °C /96/
Siedepunkt :	236 - 237 °C (5 mm Hg) /78/
Dampfdruck:	1,33 Pa (30 °C) /78, 85/; 5,6 x10 ⁻⁶ Pa (25 °C) /96/
Wasserlöslichkeit:	0,1 g l ⁻¹ (30 °C) /86/; 18,1 mg l ⁻¹ (25 °C) /96/
Molmasse:	431 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P

TPP

Chemischer Name:	Triphenylphosphat
CAS-Nr.:	115-86-6
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Schmelzpunkt:	50-51 °C /8/
Siedepunkt:	220 °C (101,3 kPa) /87/ 245 °C (11 mm Hg) /8/
Dampfdruck:	20 Pa (150 °C) /87/ 1 mm Hg (193,5 °C) /87/
Wasserlöslichkeit:	0,73-2,1 mg l ⁻¹ /84/, 0,025-1,9 mg l ⁻¹ /87/
Molmasse:	326 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P

DPK

Chemischer Name:	Diphenylkresylphosphat
CAS-Nr.:	26444-49-5
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Schmelzpunkt:	-38 °C
Siedepunkt:	253 °C (10 mm Hg)
Dampfdruck:	0,08 mm Hg (150 °C)
Molmasse:	340 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₉ H ₁₇ O ₄ P

TMTP

Chemischer Name:	Tris(m-tolyl)phosphat
CAS-Nr.:	563-04-2
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Molmasse:	368 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P

TPTP

Chemischer Name:	Tris(p-tolyl)phosphat
CAS-Nr.:	78-32-0
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Molmasse:	368 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P

RDP

Chemischer Name:	Resorcinol-bis-(diphenylphosphat)
CAS-Nr.:	57583-54-7
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel, Weichmacher /6/
Siedepunkt bei 101,3 kPa:	ca. 300 °C /60/
Dampfdruck:	138 Pa (38 °C) /60/, weniger flüchtig als weitere Arylphosphatester /77/; < 0,1 hPa /96/
Wasserlöslichkeit:	unlöslich, bzw. wenig mischbar mit Wasser /60/; < 10 mg l ⁻¹ /96/
Molmasse:	je nach Kongener (n = 1-7), für n = 1 574,6 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₃₀ H ₂₄ P ₂ O ₈ für n = 1

BDP

Chemischer Name:	Bisphenol-A-bisdiphenylphosphat
CAS-Nr.:	5945-33-5
Chemische Gruppe:	Arylphosphorsäureester
Wirkungstyp:	additives Flammschutzmittel
Molmasse:	820 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₃₉ H ₃₄ O ₈ P ₂

DOPO

Chemischer Name:	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
CAS-Nr.:	35948-25-5
Wirkungstyp:	reaktives Flammschutzmittel
Molmasse:	216 g mol ⁻¹
Summenformel:	C ₁₂ H ₉ O ₂ P

Anhang 4

Projektbegleitender Arbeitskreis und Workshop

Zur fachlichen Begleitung wurde ein projektbegleitender Arbeitskreis zu Beginn des Projektes durchgeführt, der mit Abschluss des Projektes zum Workshop erweitert wurde.

In dem projektbegleitenden Arbeitskreis wurde der Projektinhalt diskutiert und Anregungen für den weiteren Projektverlauf gegeben.

Die Teilnehmer des projektbegleitenden Arbeitskreises wurden unter dem Gesichtspunkt der Probenbereitstellung und des Informationsaustausches bezüglich der relevanten Substanzgruppen ausgewählt. Bei dem Workshop wurden Fachleute und Hersteller aus dem Bereich der Dämmstoffherstellung und -verarbeitung (Polyurethan, Polyisocyanurat, Polystyrol, Polyethylen, Polybutadien), der Polstermöbel- und Matratzenfabrikation, Computerindustrie und Montageschaumherstellung sowie der Flamschutzmittelindustrie hinzugezogen.

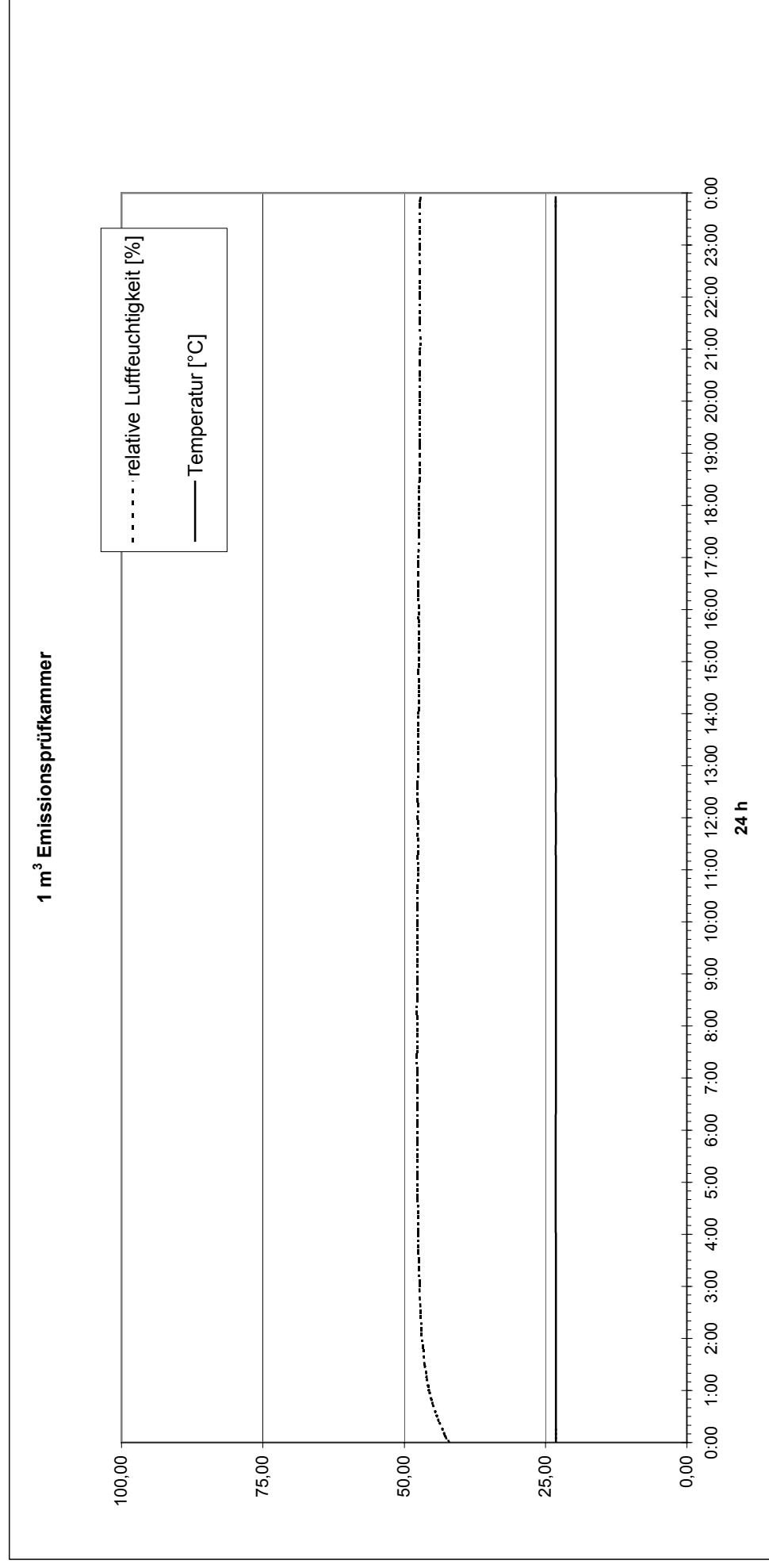
Neben der Vorstellung und Diskussion des Projektinhaltes wurden insbesondere Fragen der Produktauswahl, Probenahme und Probenvorbereitung sowie Hintergrundfragen zum Flamschutzmitteleinsatz erörtert.

Die Projektbegleitung in Form von Arbeitskreis und Workshops hatte das Ziel, frühzeitig die Expertenmeinung und den Sachverstand in die Projektdurchführung einzubeziehen.

Allen Beteiligten wird auch an dieser Stelle nochmals der Dank für die konstruktive und hilfreiche Mitarbeit ausgesprochen.

Anhang 5

Klimakammerdaten



<Klimakammer III>

