

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)

Kurzfassung

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 beachtliches 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, Probenahmevolumen 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 $1-3 \mu\text{g m}^{-2}$ 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 $1\text{--}4\text{ ng m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für EPS und $0,1\text{--}29\text{ ng m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 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 $0,02\text{ m}^3$ -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 $85\text{ ng m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für DPK und etwa $50\text{ ng m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für TPP aus den Gleichgewichtskonzentrationen berechnet.

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 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 Flammschutzmittelemissionen 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 Flammschutz 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 ($SE_{RDP} \sim 13 - 49 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$), während beim PC-Arbeitsplatz B und bei dem zusätzlich untersuchten Druckergehäuse BDP mit Emissionsraten von $SE_{BDP} = 40-50 \text{ ng Stück}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 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 TCPP 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 TCPP 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 TCPP 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.

Abstract

Introduction

Since the interior atmosphere represents a major part of the built environment, determining emissions from those sources which influence indoor air quality is of great importance. Recently, interest has been focussed on flame retardants (FR) which have been increasingly used in consumer and building products in combination with a rapid increase in the use of plastics. The aim of the research project initiated by the Federal Environmental Agency, Germany is the investigation of the emission behaviour of selected FRs from interior-relevant products.

Flame retardant emission has been tested on a number of consumer goods and building products within this project. The products tested (insulation and assembly foams, IT devices, upholstered furniture, upholstery foams, mattresses and circuit boards) represent a cross-section of products relevant for use indoors.

Analytical methods and materials

The tests were performed in emission test chambers and cells of various sizes in combination with suitable sampling and analysis methods. Emission test chambers with volumes of 0.02 m³ (per DIN 55666) and 1 m³ were used within this project as well as 0.001m³ BAM emission test cells for the investigations and all operated under the same standard climatic conditions at T = 23 °C and R.H. = 50 %. The principle of mantle tempering was used for all emission test chambers and cells. The documents from CEN TC 264, WG 7 (Air properties, emissions from building materials) and CEN TC 112, WG 5 (Wooden materials, formaldehyde) set the relevant technical basis for the execution of emission tests and the design of emission test chambers. The standard DIN V ENV 13419, Part 1 - 3 compiled in connection with CEN TC 264, WG 7 contains the determination of emissions of volatile organic compounds (VOC) by emission test chambers and cells and the production, treatment and preparation of emission samples.

The product loading factor was calculated depending on product type and 17.4 m³ of model room volume and 7 m² of floor area was used (DIN V ENV 13419-1). A unit-specific air flow rate was introduced instead of a surface-specific air flow rate for products with a non-specific surface (for example PC systems). Test parameters (volumetric air flow rate, air flow rate, sampling volume etc.) are adjusted to the product properties accordingly.

The following flame retardants were analysed: polybrominated diphenylethers (PBDE), polybrominated biphenyls (PBB), hexabromocyclododecane (HBCD), tetrabromobisphenol A (TBBPA), chloroparaffins, and halogenated and non-halogenated organophosphate compounds (OPC). The physicochemical characteristics of the analysed emitters, which mainly belong to the semivolatile organic compounds (SVOC), require air sampling by adsorption on polyurethane foam (PUR foam). The testing time is usually at least 100 days, in some cases 200 days, in order to ensure development of a steady state which is necessary for the measurement. Sample preparation of the PUR foam takes place by soxhlet or ultrasonic bath extraction using suitable organic solvents. Identification and quantitative determination are performed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) or High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and following UV detection.

Results

Experiments carried out in emission test chambers of different sizes reflect the substantial problem of OPC analysis: it is to be expected that sink effects would strongly influence the analytical results due the physicochemical properties of the tested organophosphate and bromine containing compounds. Experimental results showing that about 25 % to 100 % of the emitted flame retardants are adsorbed by the chamber walls, confirm this expectation. Qualitative tests are carried out on flame retardants by direct extraction and GC/MS analysis as well as x-ray fluorescence analysis for preparation and check of emission tests.

The results described in the following are summarised according to the individual product groups.

Insulation foams

Chlorinated organophosphates are extensively used in building products. TCPP is especially important in this respect which, as this study shows, is mainly used in insulation foams and also in assembly and upholstery foams.

One group of the insulation foams tested within the project was polyisocyanurate foams (PIR), which was directly delivered by the manufacturer from current production. Two different PIR foams were used for the tests, which differ in their density and accordingly in their flame retardant content. These foams were also tested in different emission chambers and cells (0.02 m^3 / 0.001 m^3) to determine the influence of different test chamber sizes and the resulting sink effects. Area-specific emission rates in the range of 0.3 to $0.7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ can be estimated from the equilibrium concentrations and total emitted masses during the test period. The comparison of both test chamber systems shows that a more favourable source to sink ratio, as in the 0.001 m^3 emission cell, leads to slightly increased measured values.

HBCD is used almost exclusively for flame retarding purposes in polystyrenes. Expanded polystyrene (EPS) was used for the determination of the HBCD emission - specifically manufactured for the tests' purposes. HBCD content was between 1-2% according to the manufacturers' data. Comparative measurements were also performed in different test chambers in this instant. Apart from traces, no EPS emission could be detected above the detection limit of the procedure of 0.33 ng m^{-3} in any of the test chambers under the appropriate test conditions during a testing time of 105 days. Rinsing the chamber and cell walls with organic solvents resulted in a value between 1 - $3 \mu\text{g m}^{-2}$ HBCD at the chamber walls. Comparative emission tests of HBCD were accomplished on extruded polystyrene (XPS). The HBCD content was under 1% according to manufacture data. No emission could be detected under the appropriate test conditions for XPS in the 0.02 m^3 emission test chamber. On the other hand the 0.001 m^3 emission test cell provided trace concentrations of up to 1.79 ng m^{-3} from a testing time of 105 days. However, the values fell again under the detection limit after 150 days and no HBCD could be measured in the later part of the test. The chamber and cell walls were also rinsed with organic solvents after the end of the test. Area-specific emission rates of 1 - $4 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ for EPS and 0.1 - $29 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ for XPS were calculated from the HBCD contents determined at the wall surfaces. It cannot be excluded that the measurement values obtained are too small due to possible decomposition and lack of HBCD solubility.

The determination of decaBDE emission from vulcanised rubber took place in a 0.02m³ emission test chamber with a testing time of up to 277 days. Neither air sampling nor chamber wall rinsing was able to reveal any decaBDE emission considering the determination limit of 6 ng m⁻³. The possibility also exists in this case that the compound cannot be analytically detected due to insolubility, possible decomposition or strong adsorption on the chamber walls. A material analysis accomplished at the end of the test failed to provide any indication on the presence of further PBDEs in the material. In addition to brominated flame retardants the synthetic rubber also contains organophosphorus compounds in a technical mixture of DPC, containing about 20 % TPP. Emission rates of approx. 85 ng m⁻² h⁻¹ were calculated for DPC and about 50 ng m⁻² h⁻¹ for TPP from the equilibrium concentrations using the concentration profiles, which reflect the steady-state conditions of the system after about 100 days.

The determination of chloroparaffin emission (according to the manufacturer's data: 70 % chlorine content, chain length C₁₆₋₂₀) from closed-cell polyethylene insulation foam took place in a 0.02m³ emission test chamber under standard conditions. No emission was detected during a test period of up to 203 days.

Assembly foams

Assembly foams used in this study were closed-cell polyurethane foams (PUR), which are produced from in situ pressurised vessels. B2 assembly foams manufactured for the tests contained either preparations with a flame retardant content of 14 to 18 % of TCPP or a preparation without additive halogenated flame retardants; a mixture of technical DPC and TEP. No TCEP could be found in any of the tested insulation and assembly foams in view of the detection limits. A multiple of the emission rates is expected due to a strongly increased flame retardant content in assembly foams (compared with insulating materials). The experiments gave emission rates of between 40 and 70 µg m⁻² h⁻¹ for TCPP.

Halogen free OPC from an assembly foam exhibited emission rates of 125 ng m⁻² h⁻¹ for DPC and 130 ng m⁻² h⁻¹ for TPP, which was determined from the equilibrium concentrations. Since the DPC preparation is a technical mixture, which contains up to 20 % of TPP, the almost identical emission rates can be explained by comparable physicochemical data.

IT devices

Two PC workplaces were tested in 1m³ emission test chambers under operational conditions to investigate the emission behaviour of polybrominated and organophosphate flame retardants from IT devices. Potential sources for flame retardant emission are the plastics used in the cases. Which FR is actually used, depends on the respective polymer type. The printed circuit boards used may represent another source of emission. The base material, component parts and solder stop are sometimes treated with different flame retardants. In addition, there are flame retarded cables and small components. Therefore all guide substances of PBDE, PBB and OPC plus TBBPA and HB were tested in the emission samples.

Workplace A consisted of a monitor, a computer, a keyboard, a mouse and a printer of different manufacturers. The case plastic of the monitor is PC/ABS as per manufacturer data, with a TCO99 conform FR on phosphorus basis. ABS, PC-PS FR 40, HIPS and PC were determined as plastics of the printer case. The computer inclusive mouse and keyboard is a system unit with ABS as the case plastic. Since the model is TCO labelled and no halogen free flame retardant is available for ABS because of material properties, it has to be assumed that no flame retardant was used for this case.

Work place A was tested for 93 days altogether to determine the emission of polybrominated and organophosphate FR. Traces of a tetrabromodiphenylether (BDE47) and three pentabromodiphenylethers (BDE100, BDE99 and BDE85) were detected among polybrominated FRs and the concentrations were below 0.27 ng m⁻³. These values were below the detection limit at the end of the test. Hexabromobenzene (HB) was found in concentrations of around 1 ng m⁻³. Due to the physicochemical characteristics of these substances it has to be assumed that a large part of the emitted components are adsorbed on the walls of the 1m³ emission test chamber. The tested product surfaces themselves make a contribution of their own, which can exert a sink effect on the emitted components. Since polybrominated flame retardants are not contained in the case plastics, the PBDEs trace concentrations are very probably due to small components and flat units. The x-ray fluorescence analysis supports this assumption. The cause behind the occurrence of hexabromobenzene is difficult to explain based on available data.

Work place B consisted of a monitor, a computer, a keyboard and a mouse from the same manufacturer. The plastic case of the monitor is marked with the TCO99 and the German "Blue Angel" environmental label and is treated with halogen free FR based on

phosphorus. The computer front panel and the keyboard do not contain any flame retardants according to the manufacturers' data.

Emission tests on polybrominated flame retardants were performed over a period of 152 days. The work place tested exhibited no emission of polybrominated flame retardants. The only exception was hexabromobenzene, which was found here too in trace concentrations around 1 ng m^{-3} which dropped below the detection limit in the following part of the test. In order to achieve a more effective and sensitive sampling of the components adsorbed on the chamber walls, the empty 1 m^3 emission test chamber was fired after the end of the test at 80°C for 6 hours and a 0.54 m^3 -volume sample was taken. 150 ng m^{-3} of a tetraBDE (BDE47) and 28 and 61 ng m^{-3} of two pentaBDEs (BDE100, BDE99) were detected. In addition, traces of an unknown heptaBDE isomer and hexaBDE BDE153 were found. A number of circuit board components, the mainboard and various small components may be considered as possible sources for PBDEs detected. The results of x-ray fluorescence analysis support this theory. The results on the PC work places tested suggest that very low emission of polybrominated flame retardants in particular can be expected.

TPP, RDP and BDP emission was found in both PC work places tested. The printer case tested also showed the same qualitative findings. Therefore the experiments reflect the trend to use triaryl and bisphosphates as flame retardants. The unit-specific emission rate of TPP is common to all three product groups tested and is between 30 and $50 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$. These calculations were based on equilibrium indoor air concentrations of $c_{\text{eq}} = 85 \text{ ng m}^{-3}$ (PC work place A) and $c_{\text{eq}} < 50 \text{ ng m}^{-3}$ (PC work place B). Emission concentrations under steady-state conditions and a comparison of the unit-specific emission rates for the two other organophosphates reveal significant differences. RDP dominates the emission ($\text{SER}_{\text{RDP}} \sim 13 - 49 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$) for PC work place A, while BDP with emission rates of $\text{SER}_{\text{BDP}} = 40 - 50 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and $12 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$ dominates the measurements for PC work place B and the additional printer case tested. However, further data are missing to interpret the measurements in detail. The clearly positive proof of a halogenated phosphoric acid ester (TCPP), which first contradicted manufacturer data, is possibly due to a unidentified contamination.

As a comparison the emission of polybrominated FR was tested additionally on two old cases. One of them (date of manufacture 1995) was flame retarded with TBBPA. No TBBPA emission was found during a test period of 153 days taking into account a determination limit of 0.3 ng m^{-3} for diacetyl TBBPA. A TBBPA content of 356 ng m^{-2}

was determined on the chamber walls after the end of the test, from which an area-specific emission rate of $369 \text{ pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ was obtained.

The second old case (manufactured in 1979 or earlier) was a part (0.07 m^2) of a television rear wall which, according to the data of the University of Erlangen-Nuremberg, contains the flame retardant octaBDE. A triBDE (BDE28: max. 0.5 ng m^{-3}), two tetraBDE (BDE47: max. 8 ng m^{-3} ; BDE66: max. 0.24 ng m^{-3}) and two pentaBDE isomers (BDE100: max. 0.27 ng m^{-3} , BDE99: max. 0.84 ng m^{-3}) were found in measurable concentrations in the emission samples. After the end of the test the flame retardant contents 568 ng m^{-2} of tetraBDE (BDE47) and 514 ng m^{-2} of pentaBDE (BDE99) were found in the rinsed fractions. In addition, clearly detectable contents of two hexaBDE isomers (BDE154: 95 ng m^{-2} and BDE153: 460 ng m^{-2}) were determined, of which only traces were found in the emission samples. Furthermore the complete octaBDE product was detected on the chamber walls. Since the sample tested was over 20 years old, it cannot be decided any longer whether the PBDEs with moderate degree of bromination resulted from decomposition during the long storage time, or were already present as impurities in the product. The following emission rates were obtained from the FR contents determined at the wall surfaces (in $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$): 4.5 (heptaBDE), 1.5 (octaBDE), 0.83 (nonaBDE) and 0.28 (decaBDE).

Circuit boards

Emission of additives from materials is affected considerably by temperature. A flame retarded circuit board was examined in two test periods first at 23°C and then at 60°C to investigate the influence of temperature on possible emissions. The circuit board was of type CEM3, whose base material was flame retarded by a reactive organophosphate component. The circuit board is additionally encased by a plastic case and this case contains $< 12\%$ of TPP according to manufacturer data.

The investigations at 23°C supplied values between $1\text{--}3 \text{ ng m}^{-3}$ for a triBDE (BDE28) and a tetraBDE (BDE47). The emission chamber test at 60°C showed a clear concentration increase of the proven PBDE and further PBDEs were identified. Thus an increase of up to 500 ng m^{-3} was found for BDE47. Furthermore three pentaBDE (BDE85, BDE99 and BDE100), another triBDE (BDE17) and a hexaBDE (BDE154) were identified. Unit-specific emission rates were calculated from the data obtained after the analysis of the rinse fraction and the overall emission of the single PBDEs. So an emission rate of 0.6 (BDE17) and $1.9 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (BDE28) was calculated for the two

tribromodiphenylether. Tetrabromodiphenylether BDE47 supplied the highest value with $14 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Further emission rates obtained were (in $\text{ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$): 0.4 (tetraBDE 66); 1.3 (BDE100), 2.6 (BDE99), 0.1 (BDE 85), 0.1 (BDE154) and 0.04 (BDE153). Qualitative analyses on materials, which were accomplished by direct extraction and GC/MS analysis as well as with x-ray fluorescence analysis, confirmed the emission measurements and provided hints on to the sources of emission for the polybrominated components.

The influence of temperature is also clearly visible in connection with organophosphorus compounds. Under normal conditions no RDP and BDP emission can be detected by air sampling. TPP concentration approaches an equilibrium value of approx. 40 ng m^{-3} , which corresponds to an emission rate of $5 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Tempering of the experimental setup at 60°C results in a clear change of the concentration profiles. Concentration of TPP, determined by air sampling, rises to a maximum; the equilibrium concentration of $2 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ determined from the experiment, leads to an emission rate of $250 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$. The two other OPCs also show characteristic concentration profiles at 60°C , which can be determined by air sampling. Unit-specific emission rates $25 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for RDP ($c_{\text{eq}} = 200 \text{ ng m}^{-3}$) and $250 \text{ ng unit}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for BDP ($c_{\text{eq}} = 2 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$) can be calculated from the steady-state equilibrium concentrations.

Upholstered furniture and mattresses

The products investigated in this study were a mattress (Germany), an upholstery foam (European Market, England) and an upholstered stool (English market). A PUR soft foam was used in all cases as a polymer matrix which was flame retarded by TCPF (3-7 % mattress; 5-10 % upholstery foam). The following emission rates were obtained: $75 \text{ }\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (upholstery foam), $36 \text{ }\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (upholstered stool covered with upholstery fabric) and $12 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (mattress). A emission rate of TCPF from the upholstered stool, decreased by a factor 2 in comparison with the foam, can be explained by the fact that the foam is coated by an upholstery fabric (see also PBFR). The determined room air concentrations and emission rates of TCPF belong to the highest values determined in this study. The reduced emission from the mattress cannot be explained by test results available.

Since according to manufacturer data the upholstery fabric is flame retarded by polybrominated flame retardants in contrast to soft foam, the upholstered stool was also tested for possible PBFR emissions. However no emission of brominated organic compounds could be detected up to a testing time of 168 days. Subsequently, the

material was qualitatively tested by direct extraction. This showed the following flame retardants: decabromodiphenylether, various nonabromodiphenylether isomers, hexabromocyclododecane and further moderately brominated cyclododecanes and a row of unidentified brominated compounds. HBCD and decaBDE are used as standard compounds for back finishing of upholstery materials. The results of the emission tests confirm the results of the investigations on HBCD and decaBDE described for insulating materials. Also there is no emission of decaBDE and only a low emission of HBCD could be detected.

Discussion

The procedures used are well suited to detect the emission of organophosphorus compounds both qualitatively and quantitatively, in particular tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP), triphenylphosphate (TPP) and diphenylcresylphosphate (DPC). Exceptions are recorcinol-bis-(diphenylphosphate) (RDP) and bisphenol-A-bis(diphenylphosphate) (BDP), for which the emission tests by air sampling are dominated by sink effects. The analysis methods are well suited to be applied for brominated flame retardants with up to six bromine atoms. With decreasing volatility the influence of sink effects becomes stronger and hampers the determination of emission. Thus hexabromocyclododecane (HBCD) was detected on the wall surfaces of emission test chambers, but, apart from traces, not in emission test chamber air. The results are not sufficient for a comprehensive representation of the emission behaviour and exposition assessment of flame retardants. There are further gaps in our knowledge, for example, concerning the explanation of high flame retardant contents in house dust. Nevertheless, the study provides a substantial basis for follow-up investigations. It appears desirable to extend the investigations, for example, to long-term measurements for test periods over 1 year and to determine the influence of material aging and various flame retardant concentrations on the emission.