

# Bromierte Dioxine und Furane in Kunststoff-erzeugnissen

Andrea Fluthwedel, Horst Pohle

Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin

Korrespondenzautorin: Dr. Andrea Fluthwedel

## Zusammenfassung

In einer im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin, durchgeführten Studie wurden mit polybromierten Diphenylethern (PBDE) flammhemmend ausgerüstete Elektrogeräte (Fernsehapparate, Computermonitore und Drucker) bzgl. ihres Dioxin- und Furangefährdungspotentials untersucht. Dabei wurden erstmals an den selben Geräten neben dem Ausgasverhalten auch die Belastungen der Brandrückstände sowie die Kunststoffmaterialien selbst untersucht. Vergleichbare Untersuchungen liegen bislang nicht vor.

Ausgasversuche in einer experimentellen Kammer konnten eindeutig zeigen, daß die PBDE als Precursor für die Bildung von polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen (PBDD/F) anzusehen sind. Bei Analysen der Kunststoffmaterialien der Elektrogeräte lagen ca. 70 % der untersuchten Proben oberhalb der gesetzlichen Grenzwerte. Erwartungsgemäß lagen die PBDD/F-Gehalte in den ebenfalls durchgeführten Branduntersuchungen im Fall der unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführten Brandversuche im Brandhaus um den Faktor ca.  $10^3$  höher als bei realen Brandschadensfällen unter Beteiligung von Fernsehapparaten.

**Schlagwörter:** Bromierte Dioxine und Furane (PBDD/PBDF); Flammenschutzmittel, bromierte; Kunststoffherzeugnisse, Flammenschutzmittel; polybromierte Diphenylether (PBDE), Precursor für die Bildung von PBDD/PBDF

## 1 Einleitung und Problemstellung

Eine Vielzahl technischer Kunststoffherzeugnisse werden aufgrund brandschutztechnischer Anforderungen mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet. Vor allem polybromierte Diphenylether (Deca-, Octa- und Pentabromdiphenylether – PBDE) haben als Verbindungen mit flammhemmender Wirkung weltweit Bedeutung erlangt. Da diese Verbindungen jedoch bereits bei der bestimmungsgemäßen Verarbeitung im Zug einer thermischen Belastung polybromierte Dibenzodioxine und -furanen (PBDD/F) bilden, geht von ihnen ein hohes Gefährdungspotential aus. Erste Versuche haben gezeigt, daß Kunststoffgranulate herstellungsbedingt hauptsächlich mit PBDF verunreinigt sein können [1]. Auch gab es Hinweise darauf, daß Fernsehgeräte, die zum Teil aus flammgeschützten Kunststoffen hergestellt werden,

bei Normalbetrieb hochgiftige Stoffe ausgasen können. Erwartungsgemäß sollte eine erhöhte thermische Belastung, wie sie im Brandfall gegeben ist, zu einer drastisch ansteigenden PBDD/F-Bildungsrate führen. Zur weiteren Klärung dieser Sachverhalte wurden vom Umweltbundesamt weitere Untersuchungen in Auftrag gegeben.

## 2 PBDD/F in Kunststofffertigerzeugnissen

Zu Beginn wurde anhand von ersten, orientierenden Laboruntersuchungen dargestellt, daß vor allem bei der thermischen Zersetzung von technischen Polymeren wie Polystyrol und ABS, die mit PBDE flammhemmend ausgerüstet waren, sehr hohe PBDF-Bildungsraten beobachtet werden [2].

In einem zweiten Vorhaben wurde die Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik damit beauftragt, die PBDD/F-Problematik bei Kunststofffertigerzeugnissen wie Fernsehgeräten, Druckern und Monitoren näher zu untersuchen. Die Bewertung der ermittelten PBDD/F-Gehalte in den Geräten erfolgt nach der „Ersten Verordnung zur Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung“, der sogenannten Dioxin-Verordnung (Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 42 vom 15. Juli 1994, S. 1493ff). Hier werden 17 2,3,7,8-substituierte PCDD/F und weitere 8 2,3,7,8-PBDD/F aufgelistet. Nach Abschnitt 4 Nr. 4 der Spalte 2 des Anhangs dürfen bei Überschreitung von 1 ppb für 4 Tetra- bis PentabDD/F bzw. nach Abschnitt 4 Nr. 5 der Spalte 2 des Anhangs von 5 ppb für insgesamt 8 Tetra- bis HexabDD/F Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

Bezüglich einer Relevanzabschätzung ist anzumerken, daß nur 7 statt 2,3,7,8-substituierte Br-Kongeneren bislang quantitativ bestimmbar sind; die für die Kongeneren angegebenen Konzentrationen sind als Maximalwerte zu betrachten.

### 2.1 Ausgasversuche

In einer ersten Versuchsreihe wurde nachgewiesen, daß beim Betrieb von Fernsehapparaten, Druckern und Moni-

toren sowohl Flammenschutzmittel (PBDE) als auch polybromierte Furane ausgasen [3]. Nach 3-tägiger Probezeit lagen die PBDF-Summenwerte zwischen 320 und 1.799 pg/Gerät. Lediglich in einem Gerät konnten 15 pg 2,3,7,8-TBDF nachgewiesen werden. Untersuchungen der Raumluftkonzentrationen in Räumen mit EDV-Geräten ergaben Gesamtgehalte bis zu 1,27 pg/Nm<sup>3</sup>. Nimmt man nun ein durchschnittliches Atemvolumen von 1 m<sup>3</sup>/h (arbeitender Mensch), eine Aufenthaltsdauer von 8 h sowie eine vollständige Resorption im Atemtrakt an, ergibt sich für einen 70 kg schweren Menschen eine Belastung von 0,145 fg TE/kg · Tag. Dies entspricht bei einer täglichen Aufnahme von 2 pg TE/kg · Tag einer zusätzlichen Belastung von 0,007 %.

## 2.2 Kunststoffuntersuchungen

Bei der anschließenden Untersuchung des Kunststoffmaterials der Geräte konnten PBDD/F-Gesamtgehalten zwischen 6,7 und 4.240 ppb bestimmt werden, vgl. **Tabelle 1** [4].

**Tabelle 1:** PBDD/F-Konzentrationen in Gehäusekunststoffen und Platinmaterialien diverser Elektrogeräte

Probe	PBDD/F analog GefStoffV [ppb]	PBDD/F n. § 2 Abs. 1 Nr. 4 DioxinV [ppb]	PBDD/F n. § 2 Abs. 1 Nr. 5 DioxinV [ppb]
Gehäuseteil 1	19,4	7,2	28,7
Gehäuseteil 2	27,0	4,0	32,0
Gehäusekunststoff Elektrogeräte 1	16,3	2,5	21,4
Gehäusekunststoff Elektrogerät 2	14,6	3,0	15,8
Gehäusekunststoff Elektrogerät 3	n.n	n.n	n.n
Platinmaterial Elektrogerät 3	16,1	12,9	29,3
Gehäusekunststoff Elektrogerät 4	3,2	0,4	3,3
Platinmaterial Elektrogerät 4	49,3	18,3	73,3
Gehäusekunststoff Elektrogerät 5	14,1	5,1	21,8
Platinmaterial Elektrogerät 5	4,4	0,6	4,5
Gehäusekunststoff Elektrogerät 6	34,6	16,0	47,5
Platinmaterial Elektrogerät 6	31,2	7,6	32,4
Gehäusekunststoff Elektrogerät 7	n.n	n.n	n.n
Platinmaterial Elektrogerät 7	8,9	5,9	9,6
Gehäusekunststoff Elektrogeräte 8	62,7	32,7	74,6
Platinmaterial Elektrogerät 8	4,6	0,4	4,7

Von den untersuchten Materialien überschreiten jeweils 11 die Besorgniswerte von 1 (bis um den Faktor 33) bzw. 5 ppb (Faktor 15) nach Abschnitt 4 Nr. 4 und 5 der Spalte 2 vom Anhang der DioxinV. Geräte dieser Art dürfen zukünftig nicht mehr in Verkehr gebracht werden.

Der Anteil der 2,3,7,8-substituierten Br-Kongeneren liegt bei 5,8 %.

## 2.3 Branduntersuchungen

Hinsichtlich der PBDD/F-Belastungen aus Brandrückständen existieren in der Bundesrepublik Deutschland bisher noch keine Richt- und Grenzwerte. Die Auswertung aus realen Brandfällen wie aus Laboruntersuchungen orientierte sich daher an der zur Zeit möglichen analytischen Zuordnung der 7 von 8 Cl-analogen Br-Kongeneren, die im Anhang V Nr. 3 der Gefahrstoffverordnung aufgelistet sind. Hierbei handelt es sich neben dem „Seveso-Gift“ 2,3,7,8-TCDD um weitere sieben 2,3,7,8-PCDD/F. Bei Überschreitung der in der GefStoffVO festgelegten Grenzwerte von 2 ppb (µg/kg) für das 2,3,7,8-TCDD bzw. von 5 ppb für die Summe der acht ausgewählten Kongeneren besteht die Verpflichtung bei nachsorgenden Aufräum- und Sanierungsmaßnahmen den Schutz des Arbeitnehmers zu gewährleisten (Anhang V Nr. 3.3 Absatz 2 GefStoffV). Darüber hinaus besteht bei Überschreiten des Besorgniswertes von 100 ppb für die Summe der acht ausgewählten 2,3,7,8-substituierten Kongeneren bzw. von 10 ppb für das 2,3,7,8-TCDD behördliche Anzeigepflicht (Anhang V Nr. 3.1 Absatz 1 GefStoffV).

Zur Beurteilung des Gefahrenpotentials wird gleichzeitig die Summe aller PBDD/F-Kongeneren angegeben.

### 2.3.1 Brandhaus

In einem weiteren Schritt wurden die Elektrogeräte unter realitätsnahen Bedingungen in einem Brandhaus verbrannt und sowohl die Brandrückstände als auch der Rußniederschlag an den Wänden sowie das Rauchgas auf Dioxine und Furane untersucht. Die analysierten Werte sind aufgeschlüsselt in PBDD/F-Gesamtgehalte und PBDD/F-Grenzwertkonzentrationen analog Anhang V Nr. 3.1 GefStoffV in **Tabelle 2** angegeben.

Die Ergebnisse bestätigen bisher durchgeführte Laborversuche [2], daß bei einem Brand entsprechend ausgerüsteter Geräte insbesondere PBDF in sehr großer Menge gebildet werden können. Bei Anwendung der GefStoffV würden die Besorgniswerte um die Faktoren 4 bis  $2 \cdot 10^4$  überschritten werden. Je nach Brandverlauf kann es bei den anschließend notwendigen Sanierungsarbeiten erforderlich sein, sowohl auf den persönlichen Schutz als auch auf eine weitestgehende Reinigung zu achten.

### 2.3.2 Reale Brandschadensfälle

Daß in solchen Fällen sehr differenziert vorgegangen werden muß, zeigt die Untersuchung von 8 realen Fernsehaparatebränden. Die PBDD/F-Gesamtgehalte variieren zwischen 0,5 und 107.000 ppb. Nur bei einem der Brände, bei dem ein relativ neues Gerät involviert war, wurde für die Summe der 7 analogen 2,3,7,8-substituierten Br-Kongeneren nach GefStoffV mit 1.147,5 ppb ein besorgniserregendes Gefährdungspotential im Rückstand festgestellt. Der Besorgniswert analog GefStoffV von 5 ppb wird um den Faktor 230 überschritten.

**Tabelle 3** verdeutlicht, daß die im Brandhaus durchgeführten Abbrandversuche den „worst-case-Fall“ darstellen und

Tabelle 2: PBDD/F-Gesamtgehalte und PBDD/F-Grenzwertkonzentration analog GefStoffV in Brandrückständen und Flächenbelastung aus Abbrandversuchen

Probe	Brandrückstände		Flächenbelastung	
	Σ PBDD/F [ppb]	PBDD/F n. GefStoffV [ppb]	Σ PBDD/F [ng/m <sup>2</sup> ]	PBDD/F n. GefStoffV [ng/m <sup>2</sup> ]
Gehäuseteil 2	7.750.000	116.540	1.610.000	26.310
Gehäusekunststoff Elektrogerät 1	8.700.000	98.470	177.000	1.670
Elektrogerät 3	364.000	3.110	90.000	540
Elektrogerät 4	40.800	1.450	187.000	1.380
Elektrogerät 5	18.000	180	396.000	5.020
Elektrogerät 6	1.930.000	14.950	234.000	1.190
Elektrogerät 7	1.300	20	6.000	60
Elektrogerät 8	23.700	220	323.000	1.220

Tabelle 3: Extremwerte der PBDD/F-Gesamtgehalte und der PBDD/F-Grenzwertkonzentrationen analog GefStoffV in den Brandrückständen aus Abbrandversuchen und Realbränden

	Brandrückstände		Flächenbelastung	
	Σ PBDD/F [ppb]	PBDD/F n. GefStoffV [ppb]	Σ PBDD/F [ng/m <sup>2</sup> ]	PBDD/F n. GefStoffV [ng/m <sup>2</sup> ]
Brandhaus	1.310	22	6.220	64
	8.700.000	116.540	1.610.000	26.310
Realbrand	1	1	134	17
	107.000	1.148	13.100	149

die PBDD/F-Gehalte in den Brandrückständen und die durch das Rauchkondensat hervorgerufenen Belastungen der Flächen im Nahbereich des Brandherdes um den Faktor ca.  $10^3$  über den Ergebnissen aus den realen Brand-schadensfällen liegen. Der prozentuale Anteil aller 2,3,7,8-substituierten PBDD/F liegt in den Brandrückständen aus den Abbrandversuchen zwischen 3,1 und 8,7 %, in den durch Rauchkondensat verursachten Flächenbelastungen 2,6 bis 5,2 %. Der Gehalt im Rauchgas selbst variiert zwischen 5,7 und 9,5 %. Die Anteile der 2,3,7,8-substituierten Kongenere liegen bei den Realbränden mit 5,4 % für die Brandrückstände bzw. 8,7 bis 19,9 % für die Flächenbelastung geringfügig höher.

Letztendlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß Rauchgas, das während der Abbrandversuche gesammelt wurde, mit 10–1.700 µg Mono- bis HexaBDDF pro m<sup>3</sup> belastet war. Unter Berücksichtigung der darin enthaltenen 2,3,7,8-Isomere würde sich beispielsweise für Feuerwehrmänner am Brandort ohne Atemschutz eine ausgesprochene hohe Expositionsbelastung ergeben.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Reihe TEXTE des Umweltbundesamtes (TEXTE 45/92) veröffentlicht worden und können bei Vorauszahlung von 15,- DM auf das Konto Nummer 432765-104 beim Postgiroamt Berlin West, Fa. Ahorn Werbung und Vertrieb, Ahornstraße 1-2, D-10787 Berlin unter Nennung der TEXTE-Nummer sowie des Namens und der Anschrift des Bestellers bezogen werden.

### 3 Literatur

- [1] H. POHLE: Polybromierte Diphenylether – Verbot als Flammschutzmittel. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 3, 148–150 (1990)
- [2] O. HUTZINGER: Untersuchung der möglichen Freisetzung von polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen beim Brand flammgeschützter Kunststoffe. Forschungsbericht 104 03 362. Umweltbundesamt, Berlin (1990)
- [3] M. BALL; O. PAPKE; A. LIS: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien. Forschungsbericht 104 03 364/01. Umweltbundesamt, Berlin (1991), veröffentlicht in TEXTE 45/92
- [4] J. THEISEN: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien. Forschungsbericht 104 03 364/02. Umweltbundesamt, Berlin (1991), veröffentlicht in TEXTE 45/92