

Bromhaltige Flammschutzmittel - Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit

Ein wichtiger Einsatzbereich bromhaltiger organischer Verbindungen besteht heute im Flamm-
schutz von Materialien und Produkten. In den letzten Jahren sind diese bromierten Stoffe zu-
nehmend Gegenstand politischer Diskussion und wissenschaftlicher Forschungen. Sie wurden
in der Umwelt und im Menschen nachgewiesen. Die "Information Umwelt" zeigt Beispiele für
aktuelle Forschung in diesem Bereich und skizziert die Haupteinsatzgebiete bromhaltiger
Flammschutzmittel sowie wichtige Randbedingungen, die die Diskussion um diese Stoffe
kennzeichnen.

Die **Aufgabe von Flammschutzmitteln** ist es zu verhindern, dass Materialien oder Produkte
durch Hitze von außen leicht in Brand geraten. Doch auch Produkte, die Teile beinhalten, deren
Wärmeentwicklung das Gerät im Betrieb in Brand zu setzen droht und Kunststoffteile, die in
direktem Kontakt zu stromführenden Teilen stehen, müssen flammwidrig ausgerüstet sein.

Bromierte Flammschutzmittel werden hauptsächlich in Verbindungen mit Kunststoffen einge-
setzt. Beispiele für Anwendungen sind Leiterplatten, Kunststoffgehäuse von technischen Ge-
räten wie Kopierern, Computern oder Fernsehern, Textilfasern, die flammfest sein müssen oder
geschäumte Stoffe (Beispiel: Autositze).

Bromhaltige Flammschutzmittel machten 1992 nach Daten der OECD etwa ein Viertel der welt-
weit verbrauchten Flammhemmer aus. Insgesamt, so schätzt die OECD, sind etwa dreißig dieser
Stoffe von besonderer industrieller Bedeutung.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über **gängige Stoffe/Stoffgruppen** und ihre
Anwendungsbereiche.

Bromiertes Flammschutzmittel:	Einsatzbereiche:
Hexabromcyclododecan	u. a. in Polystyrol
Dibromneopentylglykol	in Polyurethan(schäumen), Poly- esterharzen und Polypropylen
Tetrabromphthalsäureanhydrid	in Polyester
Tetrabrombisphenol A (TBBA)	in Epoxyd- und Phenolharzen (Leiterplatten, elektronische Bauteile), in technischen Kunststoffen wie hoch schlagfestem Polystyrol (HIPS), Polycarbonat (PC), PBT und ABS (für Gehäuse, Spezialteile)
Polybromierte Biphenyle (PBB): Deca- brombiphenyl	Anwendungen in technischen Kunststoffen, vgl. auch TBBA
Polybromierte Diphenylether (PBDE): Deca, Okta- und Pentabromdiphenylether	ähnliche Anwendungen wie TBBA, auch in Textilien

Der in der informationstechnischen Industrie gängigste Stoff ist heute TBBA. Er wird vielfach für Zwecke eingesetzt, für die früher PBDE oder PBB verwendet wurden. Trotzdem sind vor allem die PBDE noch auf dem Markt. Zwar gibt es einen freiwilligen Verzicht der deutschen kunststofferzeugenden Industrie, PBB und PBDE nicht mehr als Flammschutzzusätze in Kunststoffen einzusetzen. Dies sagt jedoch nichts über ausländische Kunststoffe und importierte Produkte aus.

Bromhaltige Flammschutzmittel unterliegen bislang kaum nationalen oder internationalen **Restriktionen oder politischen Beschlüssen**. In der Bundesrepublik sind nach dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz zwei bromierte Chemikalien als Flammschutzausrüstung für Bedarfsgegenstände verboten: Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat (TRIS) und die polybromierten Biphenyle (PBB). Mitte der neunziger Jahre hat es einige Beschlüsse und Standards zur Vermeidung und Verminderung halogenhaltiger Flammhemmer gegeben:

- Übereinkunft führender Hersteller bromhaltiger Flammschutzmittel im Rahmen des OECD Risk Reduction Programme (1995): Beschränkung der Produktpalette der PBDE auf drei Stoffe (s. Tabelle), Erhöhung der Produktqualität und -reinheit.
- Vierte Nordseeschutzkonferenz (Esbjerg Declaration, 1995): Verringerung und Ersatz bromierter flammhemmender Stoffe bis zum Jahr 2000.
- Entschließung des Bundesrates zur Verminderung des Einsatzes bestimmter Flammschutzmittel in Textilien (1995): Der Bundesrat fordert darin die Bundesregierung auf, in der Europäischen Union ein Verbot der als gefährlich bewerteten Flammschutzmittel anzustreben.
- Danish Environmental Board (1998): Die dänische Behörde hat bromierte Flammschutzmittel auf die Liste der unerwünschten chemischen Substanzen gesetzt.
- Umweltzeichen im Bereich der Informationstechnik (seit 1994): Sie fordern durchgängig einen Verzicht brom- und chlorhaltiger Zusätze in Kunststoffen, die für Gerätegehäuse eingesetzt werden.

Beispiele sind der "Blauer Engel" (Computer, Drucker, Kopierer), "TCO'95", ein Label der schwedischen Angestelltengewerkschaft TCO (Computer) und der "EcoKreis" ein Prüfsiegel des TÜV-Rheinland (Computer).

Chlorierte organische Verbindungen, wie die polychlorierten Biphenyle (PCB), sind seit Jahren im Bewußtsein der Öffentlichkeit als umwelt- und gesundheitsschädigend verankert. Die bromierten Verbindungen sind chemisch eng verwandt. Untersuchungen der OECD, des Umweltbundesamtes und der WHO zeigen deutliche Wissenslücken bezüglich der **ökologischen und langfristigen gesundheitlichen Auswirkungen bromierter Flammhemmer** auf.

Deren Anreicherung in Umwelt, Tier und Mensch ist inzwischen vielfach nachgewiesen. So wurde TBBA in Fischen und Muscheln, PBDE etwa in Lachsen gefunden. PBDE entdeckten Forscher auch in Hautproben und - gezeigt in deutschen und schwedischen Studien - in der Muttermilch. PBDE können auch beim normalen Betrieb von Fernsehern, Druckern und Monitoren in die Raumluft gelangen. PBB wurde in verschiedenen Tieren, Muttermilch und im menschlichen Fettgewebe gefunden.

In Arbeiten des Instituts für Umweltchemie der Universität Stockholm in Schweden wird auf ein neues Risiko für die Menschen, halogenorganischen Verbindungen ausgesetzt zu sein, hingewiesen. Neuere Untersuchungen zeigen, dass auch das am meisten in der Elektronik eingesetzte bromhaltige Flammschutzmittel, TBBA, aus den Kunststoffen heraus in die Umwelt und den Menschen gelangt. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil diese Substanz von den

Anwendern gerne als "migrationsarm" und im Gegensatz zu PBDE als "saubere" Lösung herausgestellt wird.

Obwohl mehr und mehr Anreicherungswege für bromierte Flammschutzmittel in Menschen und Tieren gefunden werden, gibt es bislang kaum Informationen zu konkreten **Auswirkungen der Stoffe auf die Gesundheit**.

Die am häufigsten genannte Gesundheitsgefahr ist die Bildung bromierter Dioxine und Furane bei der Erhitzung und Verbrennung von Kunststoffen, die mit bromierten Flammhemmern ausgerüstet sind. Diese Gefahr wird insbesondere bei den PBB und PBDE als kritisch angesehen. Auch bei TBBA ist die Bildung dieser Stoffe nachgewiesen, wenn auch in deutlich geringeren Mengen. Dies ist ein wesentlicher Grund, weshalb die Umweltlabel für Computer diese Stoffe als Gehäusekunststoffe regelmäßig ausschließen.

Direkte Gesundheitsschäden durch diese Stoffe sind jedoch bislang noch kaum nachgewiesen. Einen Ansatzpunkt, die hormonelle Wirkung dieser Stoffe, untersuchen zur Zeit Wissenschaftler aus den Niederlanden, Großbritannien und Schweden im Rahmen eines Forschungsprojektes der EU (RENCO: Risk of Endocrine Contaminants). Bromierte Flammschutzmittel wie hydroxylierte PBDE und TBBA zeigten nach Ansicht der Forscher das Potential, aktiv in den Hormonhaushalt des Schilddrüsenhormons Thyroxin sowie der Sexualhormone einzugreifen. Das Umweltbundesamt (UBA) hat im September 1998 ein auf zwei Jahre angelegtes Forschungsvorhaben initiiert, das die Lücke der ökotoxikologischen und toxikologischen Bewertung im Vergleich zu den nicht halogenhaltigen Ersatzstoffen schließen soll. Vielfach fehlt bis heute die Einordnung bromierter Flammschutzmittel in gesetzliche Stoffkennzeichnungen, wie die Chemikalienverbotsverordnung. Die Bewertungsgrundlagen für ausgewählte Flammschutzmittel sollen im Rahmen des UBA-Projektes erarbeitet werden.

Diese Forschungen, insbesondere das UBA-Projekt, gewinnen im Hinblick auf eine Initiative der Generaldirektion XI (DG XI) der Europäischen Kommission in Brüssel an Bedeutung. In einem Vorschlag für eine EU-Richtlinie zum Elektronikschrott schlägt die DG XI ein "phase out" des Gebrauches halogenorganischer Flammschutzmittel vor. Die betroffene europäische Brom-Flammschutzmittelindustrie reagierte darauf mit der Forderung nach substantziellen Beweisen für die Bedenklichkeit dieser Stoffe. Eine "Risk Assessment" unter britischer Schirmherrschaft untersucht zur Zeit vier gängige bromierte Flammhemmer. Die Studie, durchgeführt im Auftrag der EU-Kommission, soll 1999 vorliegen.

Durch den stetig stärker werdenden Einsatz informationstechnischer Geräte steigt wahrscheinlich auch der Verbrauch und die Produktion bromierter Flammhemmer. Denn aufgrund des ebenfalls zunehmenden Preisdruckes in dieser Branche wird das jeweils preiswertere Material eingesetzt. Das sind im Bereich der Gehäusekunststoffe die halogenhaltig flammgeschützten Materialien. Die halogenfreien, auf Phosphorbasis entwickelten Alternativmaterialien konnten sich deshalb bisher nicht durchsetzen. Aus Sicht des Umwelt- und Verbraucherschutzes sind deswegen vermehrt wissenschaftliche Untersuchungen bromierter Flammschutzmittel nötig, um die Wirkmechanismen dieser Chemikalien in Mensch und Tier zu klären.

Stand: Dezember 1998

Autor: Stephan W. Eder, Redaktion: Gertrud Aßmann, Information Umwelt

Sie brauchen kompetente Ansprechpartner? Rufen Sie an, Tel.: 089 / 3187 2710

Literatur:

- Atuma, S.; Aune, M., Cnattingius, S., Darnerud, P. O., Wernroth, M.-L. und Wicklund-Glynn, A.: Polybrominated Diphenyl Ethers in Breast Milk from Primiparous Woman in Uppsala county, Sweden. *Organohalogen Compounds*, Vol. 35, 1998
- Ball, M., Pöpke, O. und Lis, A.: Weiterführende Untersuchungen zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien. UBA-Texte 45/92, 1992
- Bergman, Å., Brouwer, A., Ghosh, M., Hagmar, L., Jakobsson, E., Johnson, L., Klasson Wehler, E., Meerts, I., Sauer, P. und Weisglas-Kuperus, N.: Risk of Endocrine Contaminants (RENCO) - Aims and a Summary of Initial Results. *Organohalogen Compounds*, Vol. 34, 1997
- Bergman, Å., Ostman, C., Nybom, R., Sjödin, A., Carlsson, H., Nilsson, U. und Wachtmeister, C. A.: Flame retardants and Plasticisers on Particulate in the Modern Computerized Indoor Environment. *Organohalogen Compounds*, Vol. 33, 1997
- Boer, J. de, Robertson, L. W., Dettmer, F., Wichmann, H. und Bahadir, M.: Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television - a case study. *Organohalogen Compounds*, Vol 35, 1998
- European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBRFIP): EBRFIP Statement regarding recent studies on flame retardants. <http://www.ebrfip.org/frstudies.html>, 1998
- Eriksson, P., Jakobsson, E. und Fredriksson, A.: Developmental neurotoxicity of brominated flame-retardants, polybrominated diphenyl ethers and tetrabromo-bis-phenol-A. *Organohalogen compounds*, Vol35, 1998
- Gareiß, B.: Halogenfreier Flammenschutz für technische Kunststoffe, in: *Polymere*. Hrsg.: BASF, 1995
- Jørgensen, L.: Lawsuite against flame retardants. Ingeniøren. <http://www.ing.dk/arkiv/0898/flamme.html>. 1998
- Klasson Wehler, E., Hovander, L. und Bergmann, Å.: New organohalogenes in human plasma - Identification and quantification. *Organohalogen Compounds*, Vol. 33, 1997
- Lenoir, D. und Kampke-Thiel, K.: Formation of Polybrominated Dibenzodioxins and Dibenzofuranms in Laboratory Combustion Processes of Brominated Flame Retardants. in: *Fire and Polymers II*, American Chemical Society, 1995
- Nordmann, Rassmann GmbH & Co.: Flammenschutzmittel & Brandschutzadditive, Kurzliefersprogramm. Hamburg.
- OECD: Risk Reduction Monograph No. 3: Selected Brominated Flame Retardants. Paris, 1994.
- Schramm, E., Buchert, M., Bunke, D., Lehmann S., Reifenhöuser, I., Steinfeldt, M., Strubel,

V., Weller, I. und Zundel, S.: Stoffflüsse ausgewählter umweltrelevanter chemischer Stoffe: Beispiele für ein Produktliniencontrolling. UBA-Texte 80/96, 1996

- Umweltbundesamt: Forschungsvorhaben: "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel". Projektskizze, 1998

- Vierte Internationale Nordseeschutzkonferenz: Esbjerg Declaration. Anlage 2, 1995

- Voluntary Industry Commitment by the US and European Producers of Selected Brominated Flame retardants covered under OECD's Risk Reduction Programme, 1995

- Weltgesundheitsorganisation WHO: Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers. WHO, Genf, 1994

- Weltgesundheitsorganisation WHO: Environmental Health Criteria 172: Tetrabromobisphenol A and Derivatives. WHO, Genf, 1995

- Weltgesundheitsorganisation WHO: Environmental Health Criteria 173: Tris(2,3-dibromopropyl)phosphat and Bis(2,3-dibromopropyl) phosphate. WHO, Genf, 1995

- Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie (ZVEI): Kunststoffe in der Elektronik. Aspekte des Brandschutzes. 1998

Quelle: „Information Umwelt“ des GSF - Forschungszentrums, Ingolstädter Landstr. 1
D-85764 Neuherberg, Tel.: 089/3187 0, Telefax: 089/3187-3324
http://www.gsf.de/aktuelles/info_umw.html

Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der GSF