

Flammschutzmittel

Beschaffenheit

Tetrabromphenol A, Dekabrom- bzw. Pentabromdiphenylether, Polybromiertes Polystyrol, Dioxine, Furane, Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)

Vorkommen/Verwendung

Pyrolyse flammgeschützter Kunststoffe, z.B. aus Computergehäusen, Fernsehapparaten, CD-Playern, Videogeräten (Phenolhartpapier, nicht Epoxydharzleiterplatten). Gehäusewand bzw. Leiterplatten sind zum Flammenschutz besprüht. Allein in der BRD wurden in einem Jahr (1988) mindestens 1250 t bromierter Flammenschutzmittel hergestellt und 10600 t Kunststoffe damit behandelt (UBA). Je Kilogramm bei 300 °C verbrannter Kunststoffe werden bis zu 13,3 g Furane, darunter 5,2 g Tetra-Polybromierte Dibenzofurane (PBDF), frei.

Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen

Fernsehgeräte, Drucker, Monitore und andere Elektrogeräte, deren Kunststoffgehäuse als Flammschutzmittel bromierte Diphenylether enthalten, können beim Betrieb bromierte Dioxine und Furane ausgasen. Die zusätzlichen Belastungen für den Menschen sind jedoch sehr gering und entsprechen etwa 0,4% der durchschnittlichen täglichen Dioxin-Aufnahme. Das sind Ergebnisse eines im Auftrag des Umweltbundesamtes durchgeführten Forschungsvorhabens der ERGO Forschungsgesellschaft mbH in Hamburg.

Neben dem Ausgasungsverhalten im Betriebszustand wurden die Gehalte an bromierten Dioxinen und Furanen der Kunststoffgehäuse bestimmt; sie lagen zwischen 7 und 4200 µg/kg. Für solche Geräte sieht der Entwurf der Dioxinverordnung in Deutschland ein Verkaufsverbot vor, da sie die festgelegten Höchstmengen (deutlich) überschreiten. Diese Verordnung, die Gehalte von Dioxinen und Furanen in Produkten begrenzt, ist am 20.1.1993 vom Bundeskabinett verabschiedet und dem Bundesrat zugeleitet worden.

Im Forschungsvorhaben wurden die Elektrogeräte abschließend unter realitätsnahen Bedingungen verbrannt und die Belastung der Brandrückstände, des Rußes an den Wänden und der Brandgase mit Dioxinen und Furanen bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen bisher durchgeführte Laborversuche, daß bei einem Brand von Elektrogeräten, deren Gehäuse bromierte Flammschutzmittel enthalten, in erheblichem Umfang Brom-Dioxine und -Furane gebildet werden können. Wischproben von den Wänden wiesen Gehalte zwischen 6 und 1600 µg/m² auf; eine Sanierung der Räume entsprechend den Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes ist somit anzuraten. Die Gehalte in den Rauchgasen lagen zwischen 10 und 1700 µg/m³, so daß am Brandherd hohe Belastungen auftreten können. Das Tragen eines Atemschutzes wird deshalb insbesondere für Feuerwehrmänner, die diesen Belastungen häufiger ausgesetzt sind, dringend empfohlen.

Der Benutzer von Geräten kann nicht erkennen, ob bromierte Diphenylether als Flammschutzmittel in den verwendeten Kunststoffen eingesetzt worden sind. Es ist deshalb im Brandfall aus Vorsorgegründen davon auszugehen, daß bromierte Diphenylether enthalten waren.

Die Ergebnisse des Vorhabens machen erneut deutlich, daß die Beendigung der Verwendung bromierter Diphenylether als Flammschutzmittel erforderlich ist. Die deutsche Industrie hat sich bereits 1989 in einer freiwilligen Erklärung gegenüber dem Bundesumweltminister verpflichtet, diese Stoffe nicht mehr einzusetzen. Eine Verbots-Regelung auf EG-Ebene wird derzeit vorbereitet; es ist erforderlich, daß sie möglichst bald verabschiedet wird, um Belastungen durch importierte Geräte entgegenzuwirken. Auch ist eine Deklarationspflicht für das in Kunststoffen verwendete Flammschutzmittel anzustreben.

(Quelle: Umweltbundesamt, 1993)

Tab. 1: PBDF-Gehalte in Dekabromdiphenylether und Kunststoffen in ppb

Produkt	TBDF	PeBDF	HBDF	HPBDF	OBDF
Dekabromdiphenylether	–1	3,4	30	290	380
PBT/Deka	20 (4)	120	420	125	
PBT/Deka	7 (1)	20	220	18	
PBT/Deka	30 (11)	96	660	230	
PBT/Deka	91 (3)	160	280 (40)	140	
PBT/Deka	6 (2)	15	87 (16)	210	
PBT/Brompolystyrol	–	2	34	11	
PBT/Brompolystyrol	5 (1)	10	130 (29)	460	
PBT/Bis-tetrabromphthalimid	–	5	35 (5)	31	
PBT/Deka	501	920	65000	136000	2600
Polypropylen/Deka	53	191	10000	1370	2050
ABS/Okta	2100	24000	50000	3900	1700
Polyurethan/Penta	18000	57000	44000	–	–

() geschätzter Anteil 2.3.7.8-substituierter Verbindungen

Belastung von Innenräumen mit Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)

AnBUS e.V. (Fürth) hat 1997 in ca. 87% von 983 untersuchten Haushalten TCEP im Hausstaub nachgewiesen. TCEP gehört zu den Trialkylphosphaten (Phosphorsäureester) und wird hauptsächlich als Flammschutzmittel Polyurethanschäumen zugegeben. Es findet sich in Möbeln, Matratzen, in Hart-, Orts- oder Montageschäumen, in Textilien, Lacken, Farben und Tapeten. Der höchste gemessene Wert betrug 64 mg/kg TCEP, im Mittel fanden sich 0,674 mg/kg. Es liegen bislang keine epidemiologischen Untersuchungen zu TCEP vor, wohl aber Ergebnisse aus Tierversuchen. Hier ließen sich neurotoxische Effekte nachweisen. In einer Langzeitstudie an Ratten traten vermehrt Nierentumore auf.

Nach AnBUS ließen sich Gesundheitsstörungen bei Bewohnern „deutlich ab einer Konzentration in der Größenordnung von 10 ppm TCEP“ beobachten: Bei „umweltanalytischen Wohnrauminnspektionen“ habe man „dramatische Krankheitsbilder gesehen, die den Verdacht aufkommen ließen“, daß ursächlich „TCEP“ sein könnte.

(Quelle: Berufskrankheiten aktuell, 1998)

Flammschutzmittel sind in bundesdeutschen Haushalten offenbar weit verbreitet. Sie bewirken deutliche Konzentrationen von Trialkylphosphaten, die als Nervengifte bekannt sind. Dies hat die Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute in Springe-Eldagsen bekanntgegeben. Sie beruft sich auf eine Studie, bei der in 90% von 983 untersuchten Haushalten deutliche Konzentrationen der Nervengifte ermittelt worden seien. Die Stoffe werden als Flammschutzmittel und Weichmacher in Einrichtungs- und Baumaterialien verwendet. Häufig finden sich diese Stoffe in lackierten Holzdecken, Bodenversiegelungen, verlegten Teppichen, Wandfarben, Glasfasertapeten und Schaumstoffen. Zeichen einer gesundheitlichen Beeinträchtigung durch diese Substanzen können akute Reizerscheinungen von Haut und Schleimhäuten sein. Die Beschwerden äußern sich in Form von Augenbrennen, Halskratzen oder Hautausschlägen. Nach jahrelanger Einwirkung kann es auch zu Müdigkeit, Antriebslosigkeit oder erhöhter Infektanfälligkeit kommen.

(Quelle: AZ 1997)

Textilien und Kunststoffe müssen keine umwelt- und gesundheitsschädigenden halogenierten Flammschutzmittel

enthalten. Es gibt Alternativen, zum Teil kann man beim Brandschutz durch konstruktive Veränderungen der Geräte ganz auf chemische Flammschutzmittel verzichten. Das haben auch viele Hersteller von Produkten erkannt. Doch es gibt unrühmliche Ausnahmen. Vereinzelt werden noch besonders bedenkliche Flammschutzmittel in großen Mengen eingesetzt, wie ein Forschungsprojekt der Öko-Recherche GmbH (Frankfurt/M.) in Verbindung mit dem Institut für Toxikologie der Universität Kiel und dem Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH (Frankfurt/M.) für das Umweltbundesamt ergeben hat. Ein besonders eklatantes Beispiel ist Decabromdiphenylether, kurz Deca genannt. Dieses bromierte Flammschutzmittel kann im Brandfall die höchst gesundheits- und umweltschädigenden Dioxine bilden. Decabromdiphenylether sind persistent, das heißt, sie bauen sich in der Umwelt nur sehr langsam ab. Lokal wurden sie in hohen Konzentrationen im Sediment von Gewässern gemessen. Auch in der Innenraumluft konnten sie nachgewiesen werden. Deca wird heute noch in einer Menge von etwa 1000 Tonnen in Deutschland in Produkten wie Gehäusekunststoffen, anderen technischen Kunststoffen für elektrische und elektronische Geräte und Textilrückenschichtungen verwendet – obwohl es Alternativen gibt. Eine bereits 1986 abgegebene freiwillige Selbstverpflichtung des Verbandes der kunststoffverarbeitenden Industrie und des Verbandes der Textilhilfsmittelhersteller, auf polybromierte Diphenylether zu verzichten, blieb ohne Erfolg. Der Grund: Der Import von Produkten, die diese Flammschutzmittel enthalten, untergräbt die Selbstverpflichtung. Experten schätzen, daß in Europa jährlich etwa 30000 Tonnen bromierte Flammschutzmittel verbraucht werden – davon etwa 8000 Tonnen polybromierte Diphenylether.

In dem Forschungsprojekt wurden 13 Flammschutzmittel (einschließlich des Synergisten Antimontrioxid) hinsichtlich ihrer umweltrelevanten Eigenschaften – im wesentlichen Giftigkeit für Mensch und Umwelt sowie Kreislauffähigkeit – überprüft. Ferner wurde untersucht, wo und wie diese Flammschutzmittel derzeit eingesetzt werden und von welchen Bedingungen dieser Einsatz heute abhängt.

Diese anwendungsbezogene Betrachtung sollte zugleich ermitteln, ob es Möglichkeiten gibt, die umweltbelastenden durch weniger problematische Flammschutzmittel zu ersetzen. Die ausgewählten Flammschutzmittel werden in Bereichen mit unterschiedlichen Brandschutzanforderungen eingesetzt, zum Beispiel in:

- Dämmstoffen und Montageschäumen aus Polyurethan-Hartschaum (Baubereich),
- als konstruktive und Verkleidungselemente aus ungesättigten, glasfaserverstärkten Polyesterharzen (Schienenfahrzeugbereich),
- als Leiterplatten (vornehmlich aus Epoxidharz),
- als Außengehäuse für Computer, Drucker, Geräte der Informationstechnologie sowie für TV-Geräte aus dem Elektro- und Elektronik-Bereich sowie
- in Textilien für Matratzen und Polstermöbel.

Erfreulich ist der grundsätzliche Trend, in den Produkten auf halogenierte Flammschutzmittel zu verzichten, sie durch weniger problematische Flammschutzmittel zu ersetzen oder den Flammschutz durch eine andere Konstruktion der Produkte – etwa durch größere Abstände zu potentiellen Temperaturquellen – neu zu gestalten. Für Pentabromdiphenylether ist aufgrund seiner Schädlichkeit für aquatische Ökosysteme ein europaweites Verbot in Vorbereitung. Das ist ein wichtiger Schritt, um den Einsatz bromierter Flammschutzmittel zu verringern. Berücksichtigt man die in der Studie erarbeiteten toxikologischen und ökotoxikologischen Stoffcharakteristika ergibt sich folgende Bewertung der im Projekt untersuchten 13 Flammschutzmittel:

Tab. 2: Bewertungszusammenfassung zu Flammschutzmitteln

I auf Anwendung sollte verzichtet werden

- Decabromdiphenylether
- Tetrabrombisphenol A, additiv

II Minderung sinnvoll, Substitution anzustreben

- Tetrabrombisphenol A, reaktiv
- Tris(chlorpropyl)phosphat

III problematische Eigenschaften; Minderung sinnvoll

- Hexabromcyclododecan
- Natriumborat-decahydrat (Borax)
- Antimontrioxid

IV wegen Kenntnisdefiziten keine Empfehlung möglich

- Bis(pentabromphenyl)ethan
- Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat
- Pyrovatex CP neu
- Melamincyanurat

V Anwendung unproblematisch

- Roter Phosphor
- Ammoniumpolyphosphat
- Aluminiumtrihydroxid

(Quelle: Umweltbundesamt, 2001)

Markt und Anwendungsspektrum polybromdiphenyletherhaltiger Kunststoffe und Textilien:

Der Verband der Kunststoffherstellenden Industrie (VKE) führt seit 1985 bei seinen Mitgliedsfirmen Erhebungen über den Einsatz von polybromierten Diphenylethern im Bereich der Herstellung von Kunststoffen durch.

Über 50% der Produkte waren für den Export bestimmt. Weit über die Hälfte der produzierten Kunststoffe ging in die Ausstattung von Büro- und Wohnbereichen. Die Ausrüstung von Fernsehgehäusen/Rückwände, Computergehäusen und Elektro-Kleinteilen stand dabei im Vordergrund. Auch Kraftfahrzeuge wurden mit diesen Kunststoffen ausgerüstet. Aufgrund der Eigeninitiative der deutschen Kunststoffhersteller hat sich der Einsatz von polybromierten Diphenylethern reduziert. Der größte Teil wurde durch andere Flammenschutzmittel substituiert. Die Substitutionsbemühungen wurden durch ausländische Wettbewerber erschwert bzw. unterlaufen, so daß der geringere Einsatz dieser Verbindungen auch auf auslaufende Geschäfte infolge des Verlustes von Marktpositionen zurückzuführen ist.

Die genannten Zahlen beziehen sich allein auf die von Mitgliedsfirmen des VKE hergestellten Kunststoffe. Nicht bekannt ist, welche Mengen an flammgeschützten Kunststoffen von ausländischen Kunststoffherstellern in die Bundesrepublik Deutschland eingeführt und von der Vielzahl kunststoffverarbeitender Betriebe zu Fertigteilen verarbeitet werden.

Unbekannt ist weiterhin, wie viele flammgeschützte Fertigprodukte (z.B. elektronische Teile, Fernsehapparate, Computergehäuse) importiert werden. Da weltweit der größte Teil der polybromierten Diphenyl-ether in Japan und Südostasien verarbeitet werden ist davon auszugehen, daß beträchtliche Mengen aus diesen Bereichen importiert werden. Bei einem Import von über 2,2 Millionen Fernsehapparaten wird die in Fernsehapparat-Rückwänden importierte Menge an polybromierten Diphenylethern bei über 100 t liegen. Zusätzlich ist unbekannt, in welchen Mengen Flammenschutzmittel von kleineren Firmen (z.B. Handelshäuser, Compoundierer, Textilausrüster) direkt von ausländischen Flammenschutzmittelherstellern bezogen und beispielsweise in Spezialcompounds weitervertrieben werden.

Über die Anwendung von polybromierten Diphenylethern im Textilbereich liegen nur wenige Informationen vor. Geringe Mengen sollen im militärischen Bereich für persönliche Schutzausrüstungen und Zeltbahnen verarbeitet werden.

Erkenntnislücken in den Bereichen Import und Spezialanwendungen können zur Zeit nicht geschlossen werden, da weder die eingeführten Flammenschutzmittel noch flammgeschützten Kunststoffe oder entsprechende Fertigprodukte gekennzeichnet und registriert werden. Da die weiterverarbeitenden Kunststoffbetriebe und textilen Ausrüstungsbetriebe weder dem VKE noch dem Textilverband TEGEWA angeschlossen sind, werden diese Anwendungsbereiche im Hinblick auf Verbrauchsmengenerhebungen und Selbstbeschränkungserklärungen dieser Verbände nicht erfaßt.

Wirkungscharakter

Bei der Betriebstemperatur (40 °C Computer, 80 °C Videorecorder) entstehen bromierte Furane.

Es wurden 11 pg/m³ in 1 m Entfernung nach einer Stunde Betriebsdauer gemessen. Ein Erwachsener kann bei 5 Std. Fernsehen bis 5 pg Furane aufnehmen. Die Wirkgruppe zählt zu den stärksten Immungiften und Kanzerogenen, die es gibt. Die Latenzzeit beträgt 5–30 Jahre. Die Halbwertszeit ist nicht bekannt (Dioxine 11,4 Jahre!). Bildungsraten von 100 Mio. ppb (g/kg) (UBA, 1989) zeigen die enorme Freisetzungsrate bei Kunststoffbränden. Schon in den Kunststoffgranulaten wurden PBDF im 100-ppb-Bereich nachgewiesen, ebenso in der Luft am Arbeitsplatz. Solche Produkte dürfen nach der GefStoffV nicht in den Handel gebracht und auf keinen Fall in Müllverbrennungsanlagen verbrannt werden. Kunststoffbrände (allein in der BRD gab es 1988 ca. 1750 Fernsehbrände) sind gefährlicher als PCB-Transformatorenbrände. Auch am Arbeitsplatz der Kunststoffverarbeitung muß mit schweren chronischen Vergiftungen mit diesen Flammenschutzmitteln gerechnet werden.

Toxizität

Im Vergleich zu den entsprechenden Chlorverbindungen liegen nur wenige toxikologische Untersuchungen von PBDD/PBDF vor. Die Ergebnisse akuter und subakuter Toxizitätsuntersuchungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Ergebnisse stützen sich vor allem auf Untersuchungen des amerikanischen Bromflammschutzmittelherstellers und der BAYER AG. Danach besitzt 2,3,7,8-TBDD eine um den Faktor 3–10 geringere akute und subakute Toxizität als 2,3,7,8-TCDD. 2,3,7,8-TBDF und 2,3,7,8-TCDF werden im Hinblick auf ihre akute Toxizität ähnlich eingestuft.

Die toxische Wirkung von PCDD/PCDF wird in einer Vielzahl von Spezies von einer Induktion bestimmter Enzyme (z.B. AHH, EROD) begleitet. Die nächste Tabelle zeigt auf, daß bromierte und chlorierte Dioxine/Furane in ähnlicher/gleicher Weise mit dem biologischen System reagieren. Das Bindungsverhalten von 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TBDD mit einem cytosolischen Rezeptorprotein, eine für wichtig erachtete Voraussetzung zur Induzierung der biologischen und möglicherweise auch toxischen Wirkung dieser Substanzgruppe, ist nahezu identisch.

Tab.3: Biologische Aktivität von Chlor- und Bromdioxinen/Furanen relativ zum 2,3,7,8-TCDD (AHH- und EROD-Enzyme)

Verbindung	AHH Ratte Leber	AHH Huhn Embryo Leber	AHH Huhn Embryo Leber	AHH Ratte Leber Zelle	AHH Ratte Leber Zelle	EROD Ratte Leber Zelle
2,3,7,8-TCDD	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,3,7,8-TBDD	0,8	1,08	1,0	0,4–0,5	0,14	0,34
2,3-DC-7,8-DBDD		1,49	1,1		1,84	1,45
2,8-DB-3,7-DCDD					0,11	0,15
2-B-3,7,8-TCDD					0,09	0,10
1,3-DC-7,8-DBDD		0,43				
1,3,7,8-TBDD		0,63		0,002	0,001	
1,3,6,8/1,3,7,8-TBDD		0,0078				
2,4,6,8/1,3,7,9-TBDD					0,01	0,001
1,2,3,7,8-PeBDD					0,12	0,12
1,2,4,7,8-PeBDD			0,02	0,01		
2,3,7-TriBDD			0,6		0,02	0,02
2,3-DiBDD			0			
2,7/2,8-DiBDD					0,018	0,002
2-MonoBDD					0,00003	

Enzyminduktionsuntersuchungen wurden auch mit Pyrolysekondensaten technischer Flammschutzmittel durchgeführt, um die Konzentration toxischer Komponenten in den Kondensaten in Form sogenannter „2,3,7,8-TCDD-Äquivalente“ abzuschätzen. In Kondensaten, in denen auf analytischem Wege beispielsweise 270000000 ppb PBDD/PBDF bestimmt wurden, konnten mit dieser Methode „2,3,7,8-TCDD-Äquivalente“ bis 9000000 ppb ermittelt werden.

Bei der Untersuchung der akuten Toxizität von Pyrolysekondensaten wurden bei oraler Verabreichung bei Ratten dagegen erst bei relativ hohen Dosen toxische Wirkungen beobachtet. Organuntersuchungen bei den Tieren zeigten jedoch, daß nur geringe Mengen TBDF aus den Pyrolysekondensaten aufgenommen wurden. Aufgrund der hohen analytisch ermittelten TBDF-Konzentrationen im Kondensat wären akut toxische Wirkungen jedoch bei weit geringeren Konzentrationen zu erwarten gewesen, wenn man die in anderen Versuchen mit reinem TBDD ermittelten akuten Toxizitätswerte als vergleichbar ansieht. Inwieweit diese gravierenden Unterschiede durch die Verwendung unterschiedlicher Trägersubstanzen (Poly-ethylenglykol beim Kondensat bzw. Erdnußöl bei reinem TBDD) bedingt sind, kann derzeit nicht entschieden werden, da Untersuchungen zur Resorptionsrate aus den

unterschiedlichen Trägersubstanzen derzeit nicht vorliegen.

Symptome

Toxische Leberfunktionsstörungen (Gamma-GT-, GPT-Veränderungen), Schilddrüsenfunktionsstörungen, Fettstoffwechselstörungen, Herz-Kreislauf-Erkrankungen, Immunschäden (T-Helferzell-Depression), Hirnstoffwechselstörungen (HMPAO-Spect).

Therapie

Nur Expositionsstopp möglich.

Gefahrabwehr:

Verbot von bromierten Flammschutzmitteln. Eidesstattliche Versicherung des Herstellers von Elektrogeräten, daß keine bromierten Flammschutzmittel eingesetzt werden, andernfalls Strafanzeige wegen Körperverletzung und Übergabe des Gerätes an Polizei zur Beweissicherung.

Kasuistik

1. Fall:

Ein Arzt stellte fest, daß er stets, wenn er in der Nähe eines Video-Markengerätes gesessen hatte, toxische Leberwerte bekam. Neben einer Reihe abdampfender Kohlenwasserstoffe, die in dem betreffenden Gerät von der Herstellerfirma nachgewiesen wurden (Phenole, Xylol, Toluol) bzw. Ammoniak u.a., wurden ursächlich die bromierten Furane hierfür verantwortlich gemacht.

Literatur

UBA (Umweltbundesamt): Polybromierte Dibenzodioxine (PBDD), Polybromierte Dibenzofurane (PBDF), Sachstand Februar 1989.