



Bromierte Flammschutzmittel

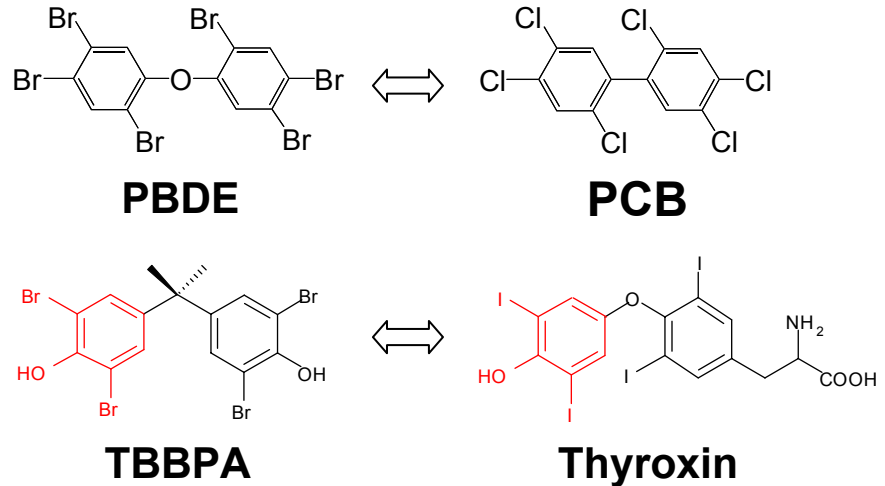
Vorkommen, Zeitliche Trends, Transformationsprozesse

Christian Bogdal, Andreas Gerecke, Peter Schmid

Empa, Abteilung für Analytische Chemie

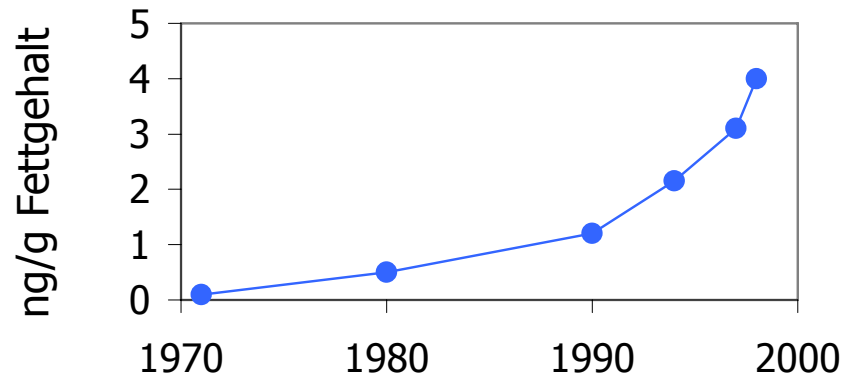
Kritische Punkte zu Beginn des NFP50

- Strukturelle Ähnlichkeiten ⇒
Mögliche toxische Effekte



- Steigende Konzentrationen

PentaBDE in Muttermilch (Schweden)¹

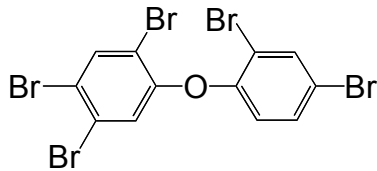


Bromierte Flammschutzmittel (BFR)

- ❖ BFR reduzieren die Flammbarkeit von Materialien (Kunststoffe, Textilien).
- ❖ Grosse Produktionsmengen (300,000 t/a).
- ❖ Mehr als 75 Einzelsubstanzen werden kommerziell als BFR verwendet.
- ❖ Vier Hauptvertreter (Beginn NFP50):

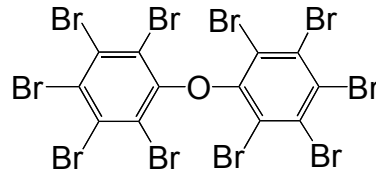
PentaBDE

(Pentabromdiphenylether)



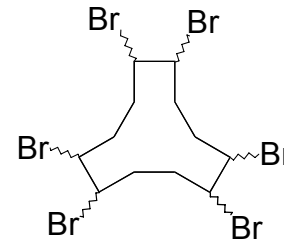
DecaBDE

(Decabromdiphenylether)



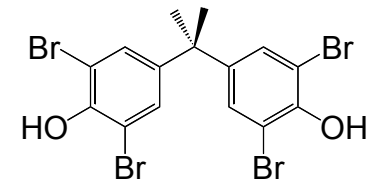
HBCD

(Hexabromcyclododecan)



TBBPA

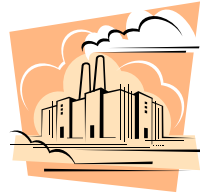
(Tetrabrombiphenol A)



Mögliche Emissionsquellen

OECD / Industrie

freiwillige Massnahmen
zur Emissionsreduktion



Produktion



Emissionen



Verarbeitung
(downstream users)



Emissionen



Gebrauchsphase



Emissionen



Entsorgung
(Verbrennung/Recycling/Deponie)

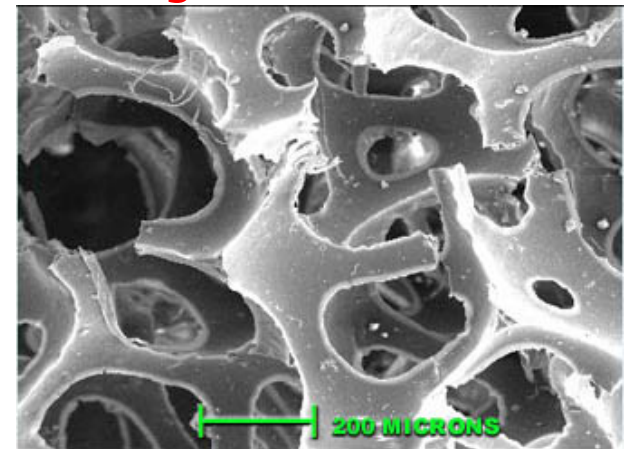


Emissionen

Eigenschaften und Emissionsprozesse

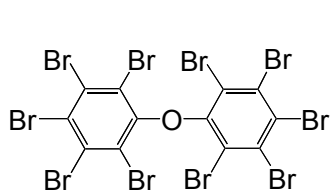
- ❖ Bromierte Flammschutzmittel
 - ❖ ... sind kaum wasserlöslich ($\mu\text{g/l-ng/l}$)
 - ❖ ... besitzen einen tiefen Dampfdruck (μPa)
- ❖ **wie gelangen sie in die Umwelt?**
- ❖ Mögliche Mechanismen
 - ❖ **Verdampfung**, vor allem bei erhöhten Temperaturen (Produktion, Verarbeitung, thermische Exposition)
 - ❖ **Materialalterung und -zersetzung** - Freisetzung von Partikeln
 - ❖ **Direkter Abrieb** des Materials durch mechanische Prozesse
 - ❖ **Waschprozesse** ermöglichen erleichterten Übertritt in die wässrige Phase

brüchiger Schaum

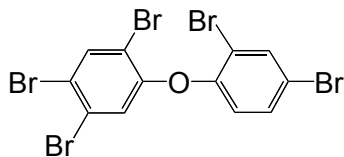


Toxikologie

DecaBDE: technisches Produkt
beinahe reines BDE-209



PentaBDE: technisches Produkt
Mischung von Congeneren,
z.B., **BDE-99**



- keine akute Toxizität¹
- geringe Effekte in Standard Toxtests¹
- keine Effekte beobachtet in *in vitro* Test bezüglich Hormonaktivität²
- Effekte auf die neuronale Entwicklung³
- relativ rasche Elimination¹

- keine akute Toxizität¹
- schwach lebertoxisch¹
- antiandrogene⁴ and östrogene⁵ Effekte *in vivo*
- Effekte auf die neuronale Entwicklung³
- starke Bioakkumulation¹

1 L.S. Birnbaum et al. Environ. Health Perspect. 112 (2004) 9-17.

2 T. Hamers et al. Toxicol. Sci. 92 (2006) 157-173.

3 H. Viberg et al. Toxicol. Sci. 76 (2003) 112-120.

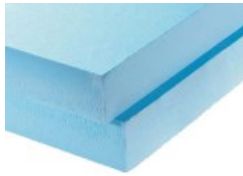
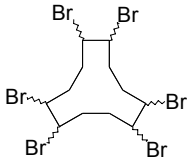
4 T.E. Stoker et al. Toxicol. Appl. Pharmacol. 207 (2005) 78.

5 R. Ceccatelli et al. Toxicology 220 (2006) 104-116.

6 P. Eriksson et al. Toxicol. Sci. 67 (2002) 98-103.

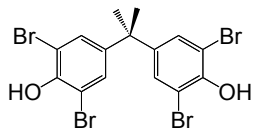
Toxikologie

HBCD



- keine akute Toxizität^{1,2}
- In-vitro* Beeinträchtigung der Schilddrüsenhormone festgestellt³
- Effekte auf die neuronal Entwicklung⁴
- abgeleiteter NOAEL: 0.9 mg/kg/d
- starke Bioakkumulation¹

TBBPA



- keine akute Toxizität^{2,5}
- In-vitro* Beeinträchtigung der Schilddrüsenhormone festgestellt³
- rasche Elimination - keine Bioakkumulation²

1 EU - Draft risk assessment report on HBCD.

2 L.S. Birnbaum et al. Environ. Health Perspect. 112 (2004) 9-17.

3 T. Hamers et al. Toxicol. Sci. 92 (2006) 157-173.

4 P. Eriksson et al. Env. Tox. and Pharm. 21 (2006) 317-322.

5 EU - Risk assessment report on TBBPA (2006).

Zulassungen und Verbote von BFR

PBB
(Poly-
bromierte-
biphenyle)

PentaBDE



OctaBDE

DecaBDE



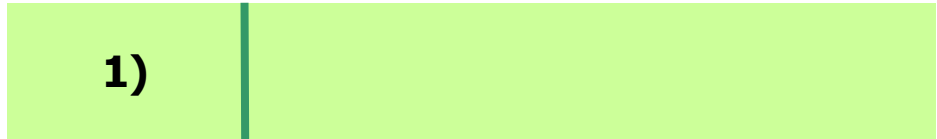
HBCD



TBBPA **Andere BFR**



CH



1)

EU



**Elektronik
1.7.08**

USA



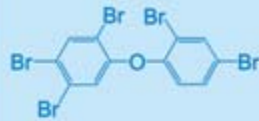
Einzelne Staaten

**2 Staaten:
Matratzen**

Fragestellungen

BFR-Umwelt- themen

PentaBDE



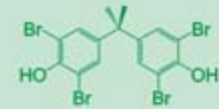
DecaBDE



HBDCD



TBBPA



Vorkommen

Zeitliche Trends

Transport

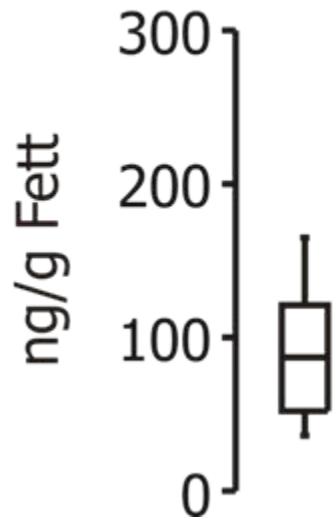
Transformation



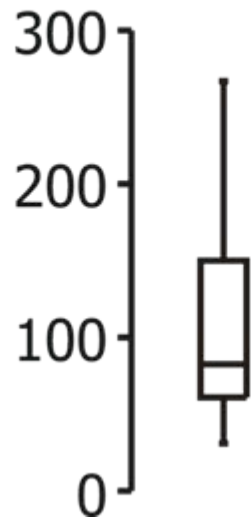
BFR in Felchen aus Mittellandseen



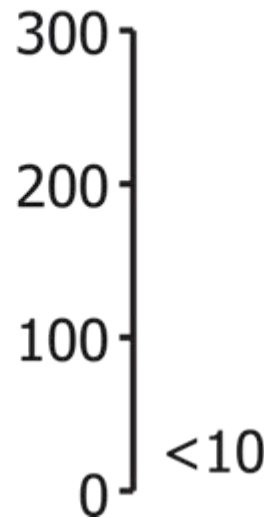
PentaBDE



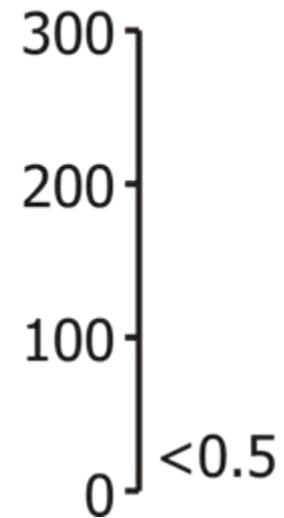
HBCD



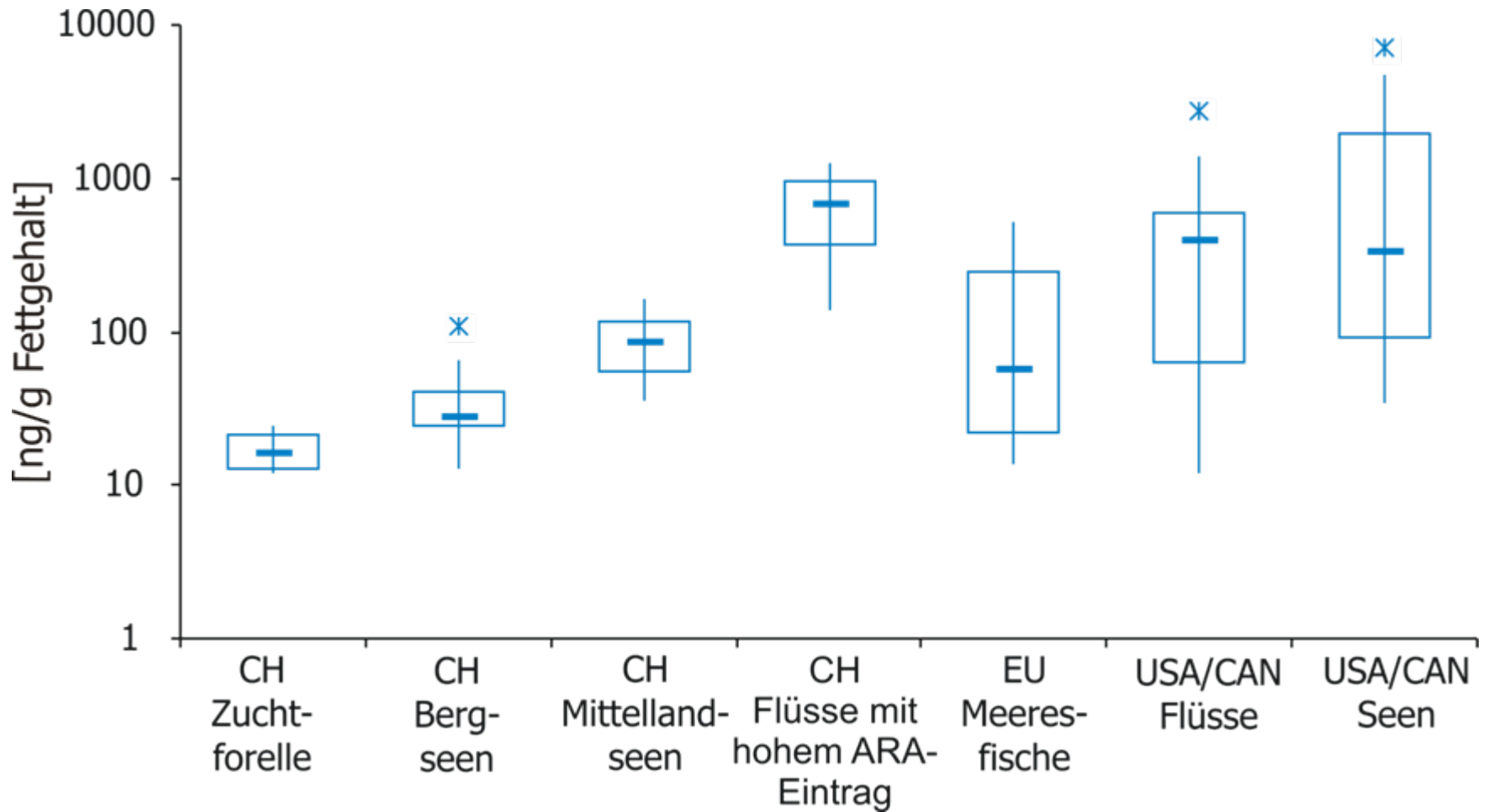
DecaBDE



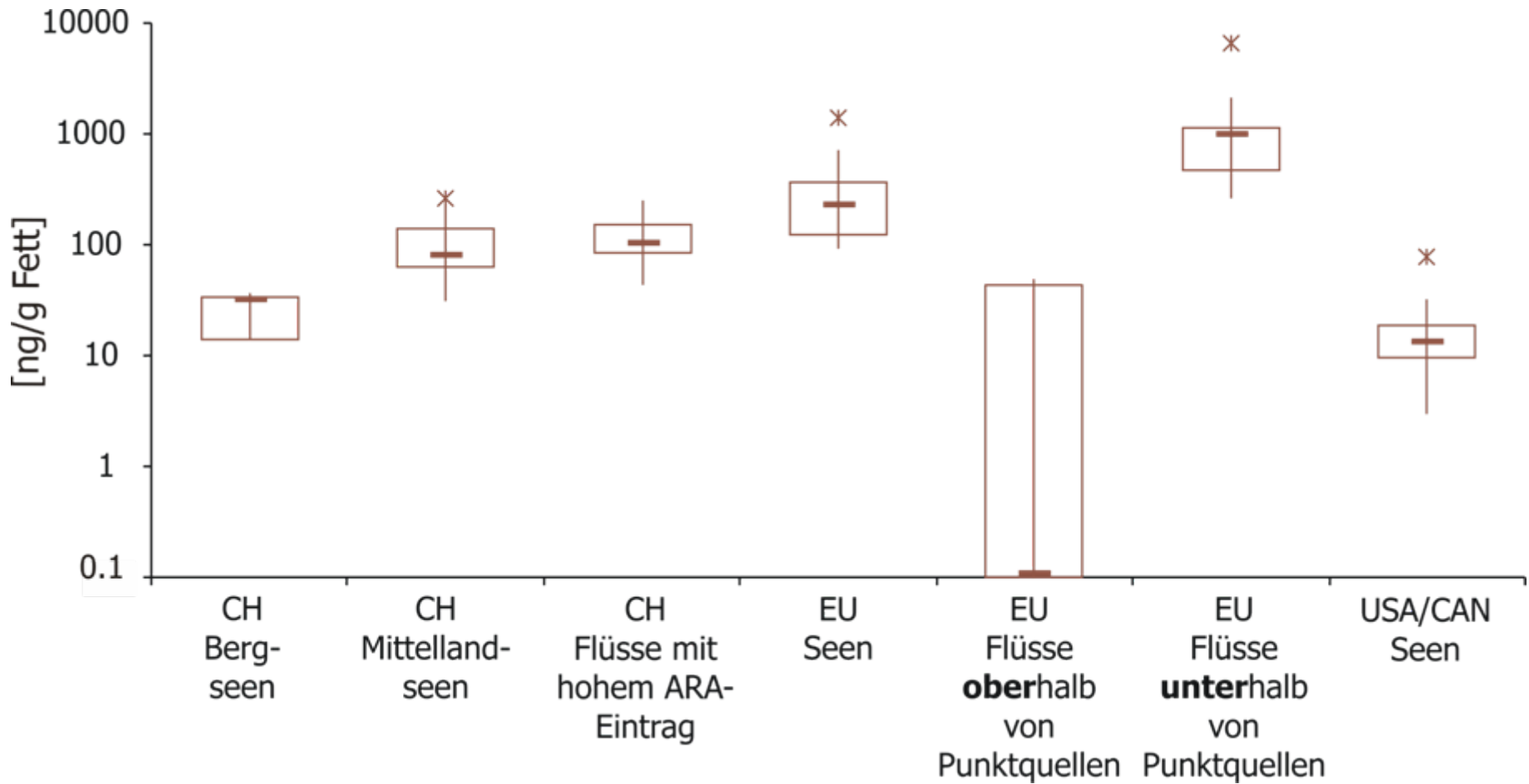
TBBPA



PentaBDE in Fischen



HBCD in Fischen



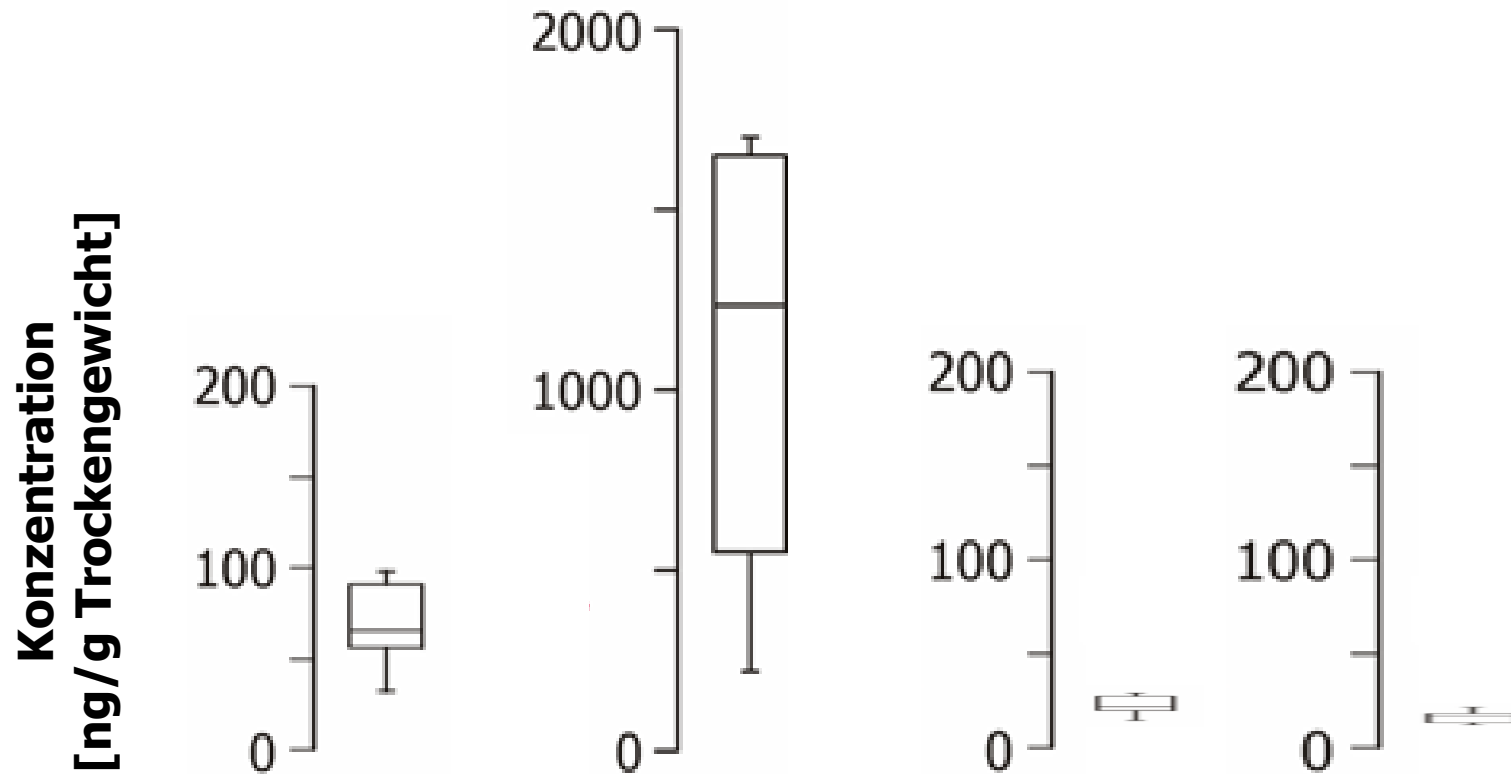
BFR in Klärschlamm

PentaBDE

DecaBDE

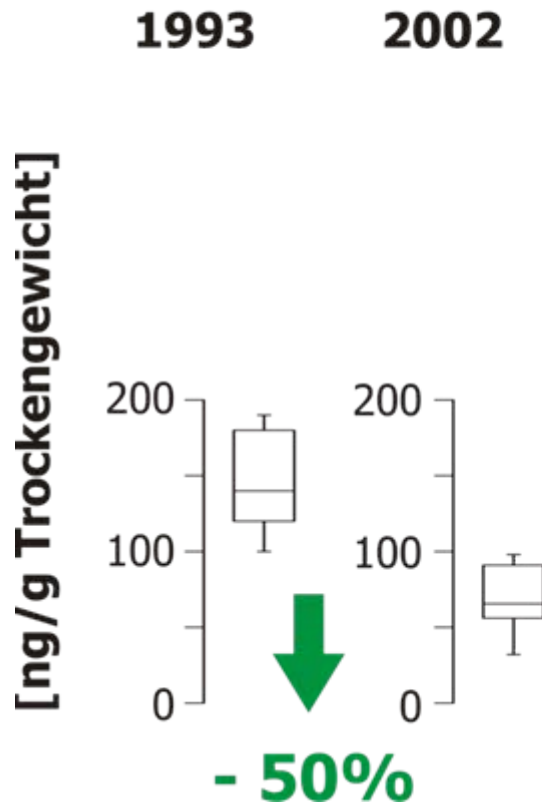
HBCD

TBBPA

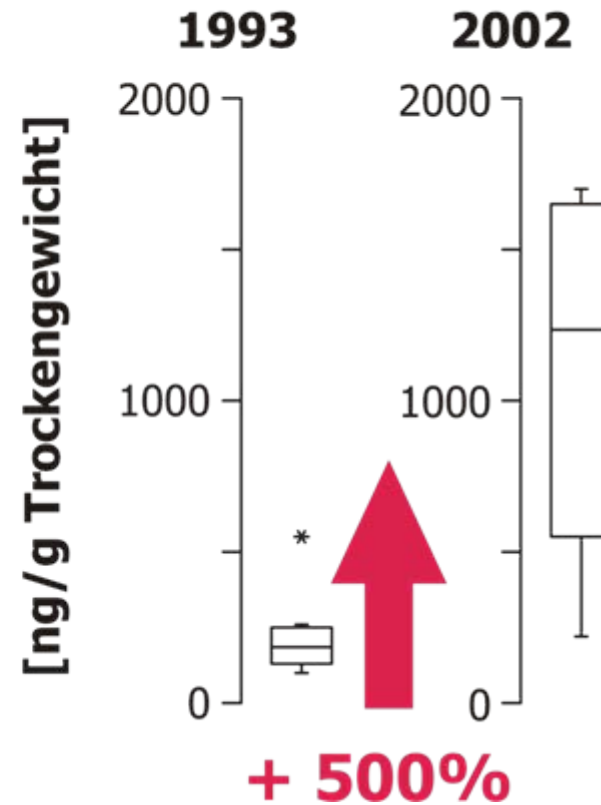


Zeitlicher Verlauf im Klärschlamm

PentaBDE



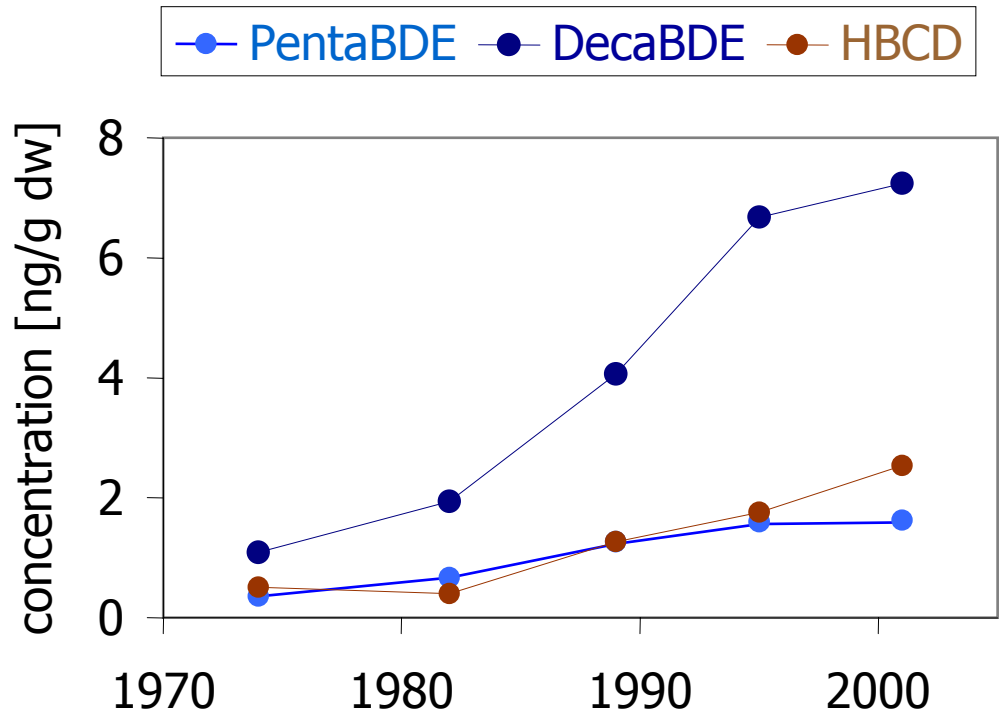
DecaBDE



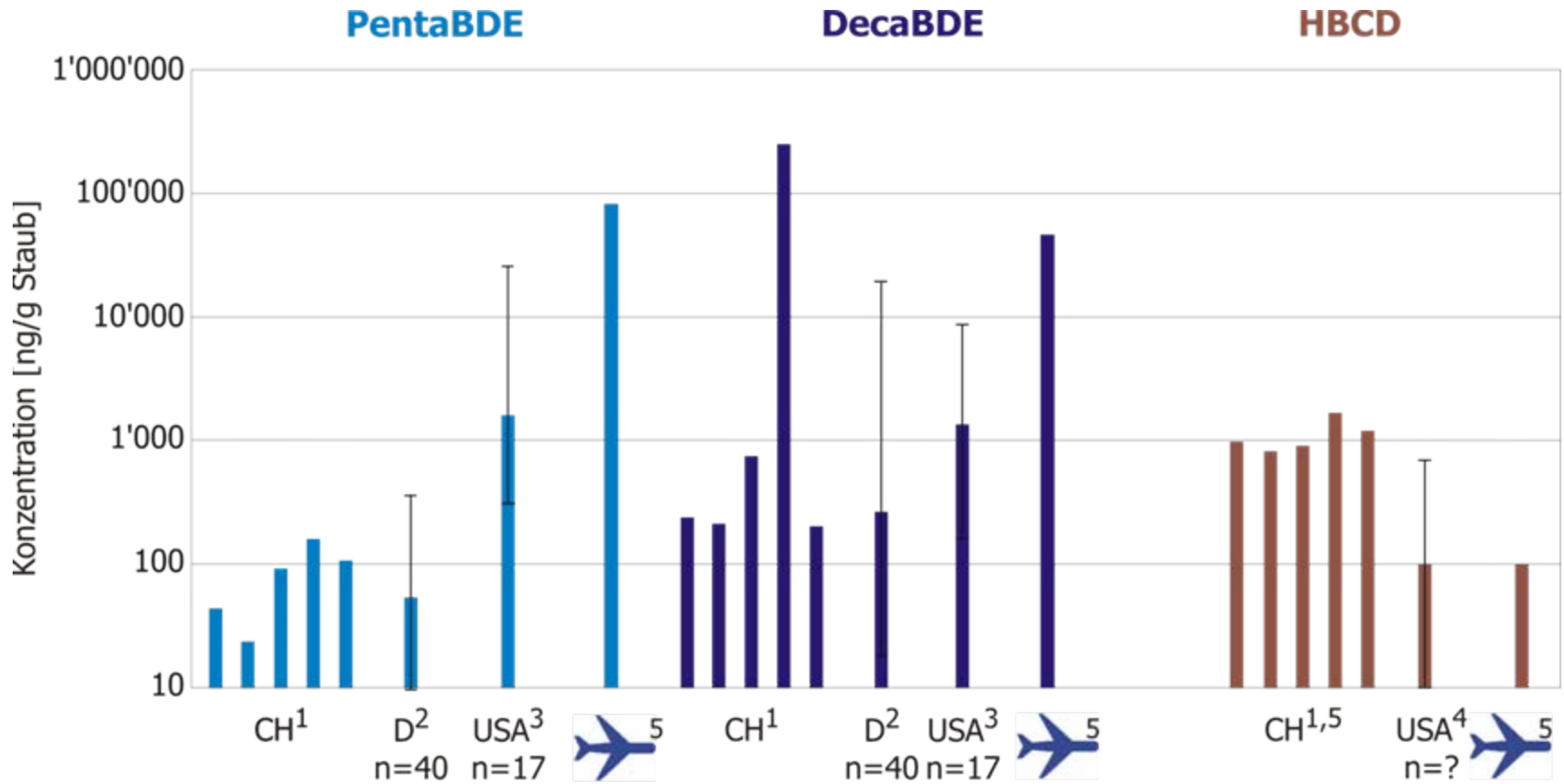
Zeitlicher Verlauf - Sedimentkern aus dem Greifensee



}1 Jahr



BFR im Staub



¹ Gerecke et al., Chimia 2008

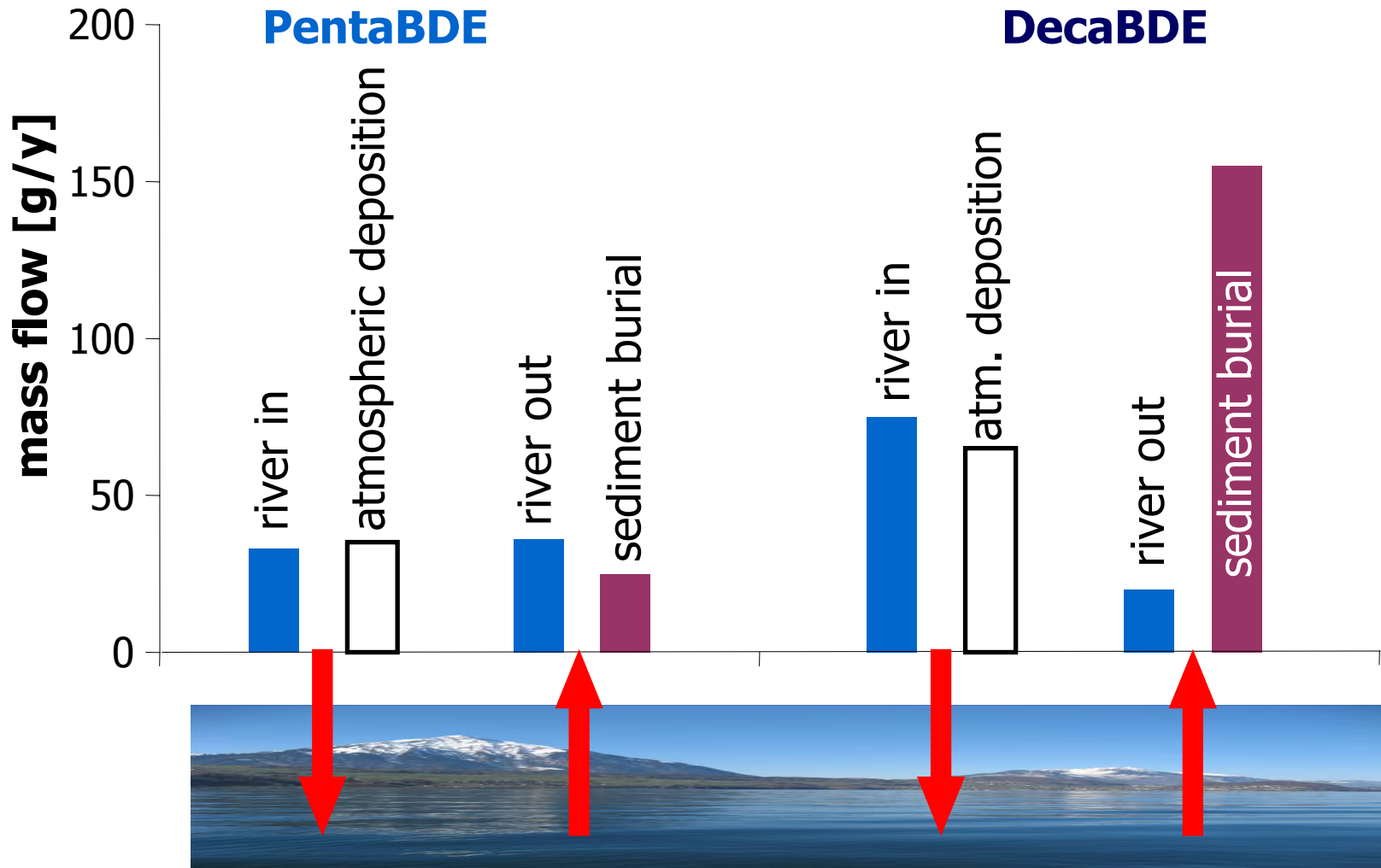
² Knoth et al., Organohalogen Compounds 2003

³ Stapleton et al., ES&T 2005

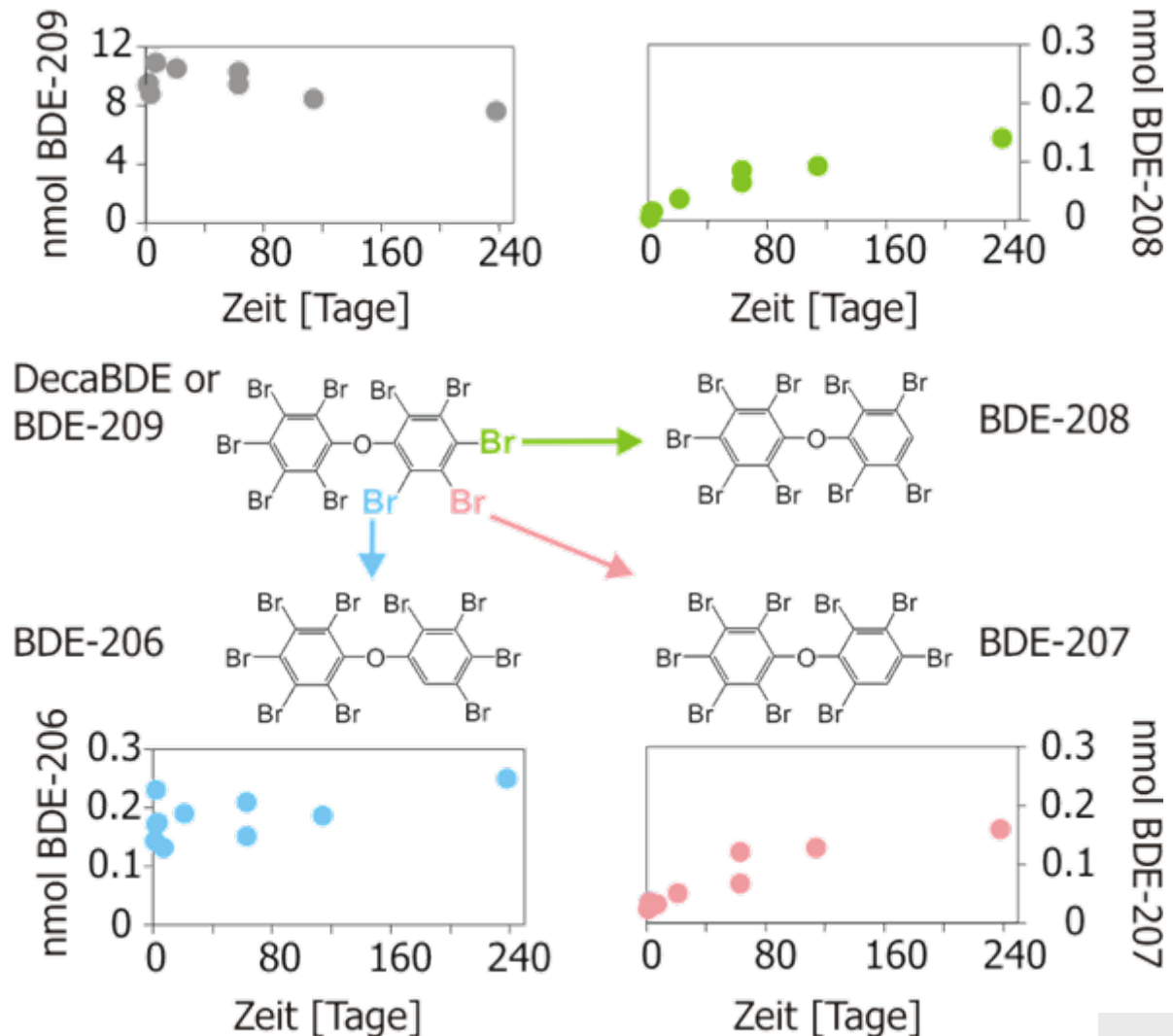
⁴ Stapleton et al., Organohalogen Compounds 2005

⁵ Gerecke, BFR2007 conference proceedings 2007

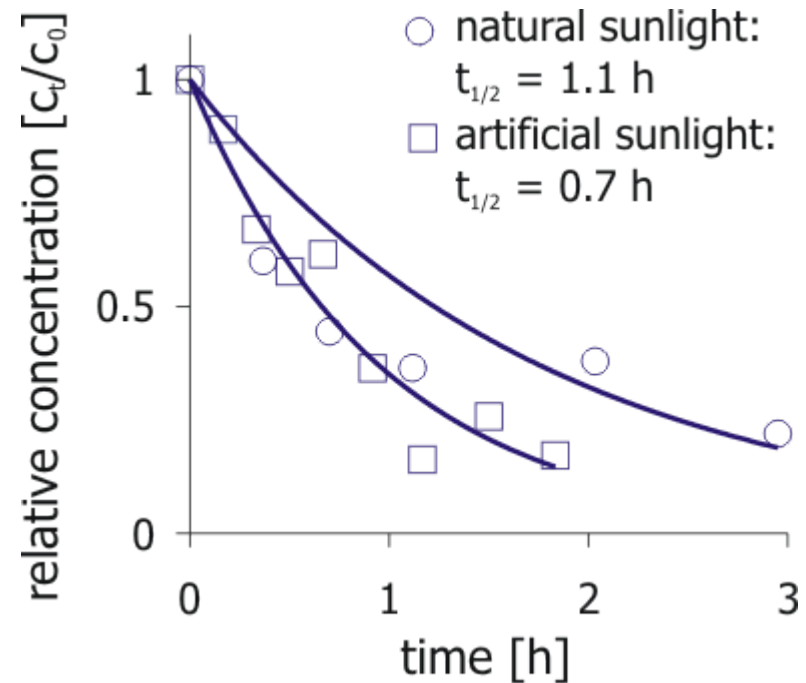
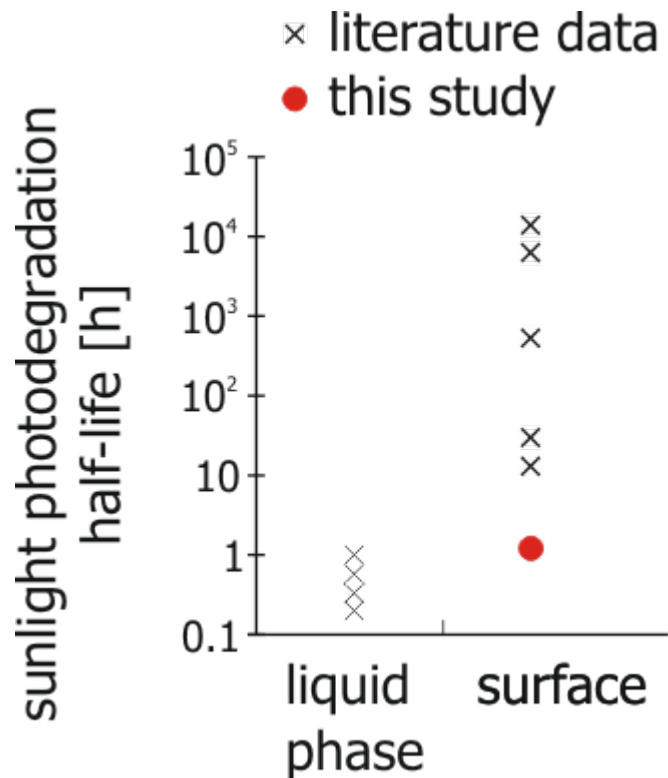
Massenbilanz im Thunersee



Anaerober Abbau von DecaBDE im Klärschlamm



Photoabbau von DecaBDE



- Söderström, G. et al., *Environ. Sci. Technol.* **2004**
- Ahn, M. Y. et al., *Environ. Sci. Technol.* **2006**
- Eriksson, J. et al., *Environ. Sci. Technol.* **2004**
- Palm, W.-U. et al., Fraunhofer-Institute Report **2003**

Resultate Übersicht

BFR-Umwelt- themen

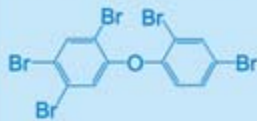
Vorkommen

Zeitliche Trends

Transport

Transformation

PentaBDE



Biota: **ppb**
KS: **ppb**
Sed.: **low ppb**



Transport in
Atmosphäre
und Wasser

Bioakkumulativ
und persistent

DecaBDE



Biota: **<ppb**
KS: **ppm**
Sed.: **ppb**



Transport in
Atmosphäre
und Wasser

Persistent;
Toxische
Transformati-
onsprodukte

HBCD



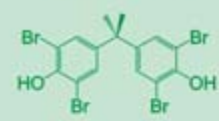
Biota: **ppb**
KS: **ppb**
Sed.: **low ppb**



Transport in
Atmosphäre
und Wasser

Bioakkumulativ
und persistent

TBBPA



Biota: **<ppb**
KS: **low ppb**
Sed.: **no data**

Keine Daten

Keine Daten

Umweltrelevanz

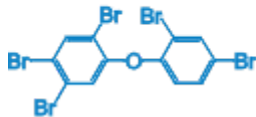
- ❖ Zur Zeit **kein bekanntes Gesundheitsrisiko** für Mensch und Tiere durch bromierte Flammschutzmittel in der Schweiz.

ABER!

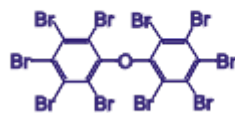
- ❖ Steigende Konzentrationen von DecaBDE und HBCD
⇒ Potentielle Risiken in der Zukunft.
 - ❖ Persistenz von DecaBDE und HBCD
 - ❖ Toxizität von HBCD
 - ❖ Toxische Transformationsprodukte von DecaBDE

Implikationen der Befunde - Statements der Konsensplattform

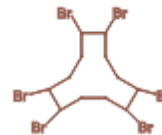
PentaBDE



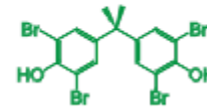
DecaBDE



HBCD



TBBPA



«PentaBDE ist eine hormonaktive Substanz, da antiandrogene und oestrogene Effekte sowohl in vitro als auch in vivo festgestellt wurden. Ebenfalls wurden in mehreren Studien Beeinträchtigungen des Schilddrüsenhormonsystems beobachtet.»

«DecaBDE, HBCD: Die Industrie prüft im Rahmen der Selbstverantwortung, in welchen Anwendungsbereichen sich DecaBDE und HBCD durch andere Flammenschutzsysteme mit günstigerem Risikoprofil ersetzen lassen.»

«TBBPA: Das als Copolymer gebundene Tetrabrombisphenol-A (z.B. Epoxydharze in Leiterplatten) wird nach heutigem Kenntnisstand in der Anwendungsphase als unbedenklich angesehen.»

Handlungsbedarf?!

Mögliche Diskussionspunkte für Nachmittagsworkshop

❖ **Umweltforschung**

- ❖ Abbaupfade von DecaBDE
- ❖ Vorkommen anderer BFR in der Umwelt
- ❖ Detailliertere Kenntnisse über die menschlichen Expositionswege

❖ **Produkteentwicklung**

- ❖ Alternativen zu DecaBDE und HBCD mit besserem Umweltprofil
- ❖ Emissionsfreie/emissionsarme Lebenszyklen von BFR

❖ **Gesetzgebung**

- ❖ CH: Nachvollzug der EU-Regulierung für DecaBDE?!
- ❖ Auf globaler Ebene: Lösung der E-Waste Massenströme durch Vollzug der bestehenden Abkommen!
- ❖ PBT-Regulierung - Umgang mit reinen "P-Substanzen"

Vielen Dank

NFPNR 50

Miriam Bergman (Empa)
Norbert Heeb (Empa)
Martin Kohler (Empa)
Michael Naef (Empa)
Daniela Wenger (Empa)
Markus Zennegg (Empa)

Konrad Hungerbühler (ETHZ)
Martin Scheringer (ETHZ)
Markus Bläuenstein (ETHZ)
Fabian Soltermann (ETHZ)

Kai-Uwe Goss (ETHZ)

Hanspeter Nägeli (UniZH)

Daniel Bernet (Uni Bern)
David Bittner (Uni Bern)
Helmut Segner (Uni Bern)

Alfred Lück (Eawag)
Anja Liedtke (Eawag)
Christiane Vögeli (Eawag)
Erwin Grieder (Eawag)
Etienne Vermeirssen (Eawag)
Hans-Peter Kohler (Eawag)
Michael Sturm (Eawag)
Rik Eggen (Eawag)
Thomas Kupper (Eawag)
Walter Giger (Eawag)

Anna Sobek (Agroscope)
Thomas Bucheli (Agroscope)

Patricia Holm (Uni Basel)

Daniel Scheidegger (Kanton Bern)
Markus Zeh (Kanton Bern)
Ueli Ochsenbein (Kanton Bern)
Seepolizei Thunersee (Kanton Bern)

Andreas Buser (GEO Partner)
Leo Morf (GEO Partner)

Christian Braun (BMG)
René Gälli (BMG)