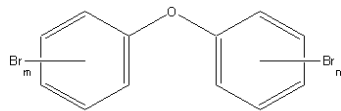


Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Bromierte Diphenylether



Übersicht

Die Stoffgruppe der polybromierten bromierten Diphenylether (PBDE) besteht aus einer Vielzahl von Einzelverbindungen, von denen jedoch nur Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether kommerziell bedeutsam waren bzw. sind. PentaBDE ist im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft, Octa- und DecaBDE als prioritär.

In Deutschland werden PBDE weder produziert noch verarbeitet, gelangen jedoch über importierte Produkte wie Kunststoffe, PU-Schäume, Textilien und in Textilhilfsmitteln nach Deutschland. Zu Emissionen in die Umwelt kommt es bei der Anwendung der Zubereitungen sowie bei Nutzung und Entsorgung der Produkte. Alle PBDE sind in der Umwelt persistent. Die niedriger bromierten Verbindungen weisen daneben eine hohe Bioakkumulation und Toxizität auf. Wesentliche Emissionsminderungsmaßnahmen liegen in der Substitution. Aufgrund der Risiken für Mensch und Umwelt wurden 2004 EU-weite Vermarktungs- und Verwendungsverbote für Penta- und OctaBDE wirksam.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt bromierte Diphenylether

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	3
2	Stoffspezifische Regelungen	4
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	4
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer	5
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft	5
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	5
3	Monitoring-Ergebnisse.....	6
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	6
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	6
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota	6
3.4	Monitoringprogramme	8
4	Produktion und Verwendung	8
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	8
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa.....	8
5	Emissionen in Gewässer	9
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen.....	11
7	Literatur.....	13

1 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 1-1: Stoffeigenschaften bromierte Diphenylether (BDE)

Hauptname:	PentaBDE ¹	OctaBDE ²	DecaBDE ³
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich	prioritär	prioritär
CAS- Nummer	32534-81-9	32536-52-0	1163-19-5
IUPAC- Name	Diphenylether, Penta-bromderivat	Diphenylether, Octa-bromderivat	Diphenylether, Deca-bromderivat
EINECS- Nummer	251-084-2	251-087-9	214-604-9
Summenformel	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	C ₁₂ Br ₁₀ O
Molekulargewicht	564,7	801,38	959,2
Aggregatzustand	flüssig (reines PentaBDE ist fest)	fest	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>			
Farbe	Als Feststoff weiße Kristalle		
Wasserlöslichkeit	13,3 µg/l ⁴	0,5 µg/l	< 0,1 µg/l
Dichte	2,25 – 2,28	2,9	3,0 (20°C)
Dampfdruck (21°C)	4,69 · 10 ⁻⁵ Pa	6,59 · 10 ⁻⁶ Pa	4,63 · 10 ⁻⁶ Pa
Schmelzpunkt	-7 bis -3 °C	70-257°C ⁵	300-310°C
Siedepunkt	Zersetzung ab 200°C	Zersetzung bei erhöhten Temperaturen	Zersetzung ab 320°C
Flammpunkt	Nicht brennbar	Nicht brennbar	Nicht brennbar
Explosivität	Nicht explosiv	Nicht explosiv	Nicht explosiv
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Nicht leicht abbaubar, unter Umweltbedingungen vermutlich hydrolytisch stabil	Biotisch und abiotisch nicht abbaubar	Biotisch und abiotisch nicht abbaubar (Photolyseeffekt ist sehr gering)
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	556 801	144 544	150 900
Bioakkumulation: logPow BCF (Fisch)	6,57 ~ 27 400	6,29 Keine Akkumulation in Fisch	6,27 Geringes Bioakkumulationspotential
aquatische Toxizität	NOEC _{Fisch} : 8,9 µg/l NOEC _{Daphnie} : 5,3 µg/l	8,8µg/l 2,8 µg/l	10,9 µg/l 3,5 µg/l

¹ Daten aus EU Riskassessment für PentaBDE (EU-RA PentaBDE, 2001); soweit nicht anders angegeben, gelten die Stoffeigenschaften für das kommerzielle Produkt, das bis zu 38 % Tetrabromdiphenylether sowie weitere bromierte Diphenylether enthält.

² Daten aus EU Riskassessment für OctaBDE (EU-RA OctaBDE, 2003); Die Stoffeigenschaften wurden für eine Zusammensetzung von 5,5 % HexaBDE, 42,3 % HeptaBDE, 36,1 % OctaBDE, 13,9 % NonaBDE und 2,1 % DecaBDE ermittelt. Die kommerziellen Produkte variieren je nach Hersteller in ihrer Zusammensetzung (PentaBDE < 0,1 %).

³ Daten aus EU Riskassessment für DecaBDE (EU-RA DecaBDE, 2002); kommerzielle Produkte bestehen zu 97-98 % aus Decabromdiphenylether und zu 0,3 – 3,0 % aus anderen Bromdiphenylethern

⁴ EU-RA PentaBDE, 2001 : 2,4 µg/l PentaBDE-Komponente und 10,9 µg/l TetraBDE-Komponente des kommerziellen Produktes

⁵ je nach Zusammensetzung des kommerziellen Produktes variiert der Schmelzbereich

Hauptname:	PentaBDE ¹	OctaBDE ²	DecaBDE ³
Einstufung:			
Klassifizierung	Xn, R48/21/22 - R64 N, R50-53 ⁶	T, Repr. Cat. 2 R61 Repr. Cat. 3 R62	Gegenwärtig keine Einstufung
R+S Sätze	R48/21/22 -64-50-53 S1/2-36/37-45-6 -61 ⁶	R61-62 S53-45	

2 Stoffspezifische Regelungen

2.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Pentabromdiphenylether: prioritär gefährlich; Octa- und Decabromdiphenylether: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Es gibt keine spezifischen Vorgaben für bromierte Diphenylether; halogenorganische Stoffe werden in der Regel als Summenparameter begrenzt (AOX).
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von bromierten Diphenylethern in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr (Gesamtmenge Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether).
- Risikobewertung nach **EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG):** Für alle drei kommerziell genutzten bromierten Diphenylether liegen Risikobewertungsberichte vor (EU-RA PentaBDE (2001); EU-RA OctaBDE (2003); EU-RA DecaBDE (2002)). Für den Umweltteil über DecaBDE liegt mittlerweile eine überarbeitete Version vor (EU-RA DecaBDE (2004)).
- Polybromierte Diphenylether sind im Rahmen des Meeresschutzes auf der „**OSPAR List of Chemicals for Priority Action**“ aufgeführt und bewertet worden (OSPAR (2006)).

⁶ ESIS (European Substances Information System): Datenbank des European Chemicals Bureau, September 2006 ; <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

2.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden für deutsche Gewässer sowie im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet. Zum Vergleich ist in der Tabelle 2-1 auch der Schwellenwert der EU-Risikobewertung aufgeführt.

Tabelle 2-1: Qualitätsziele (QV) und Schwellenwerte für PentaBDE in Wasser

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	QV	A	0,53 µg/l	Empfehlung Frimmel et al.
	Richtwert PNEC	A	0,53 µg/l	EU-RA PentaBDE (2001)
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	0,0005 µg/l, kein ZHK	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“,

JD = Jahresdurchschnitt

UQN = Umweltqualitätsnorm

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 397 endgültig

Die vorliegenden Daten für OctaBDE und DecaBDE deuten auf eine geringe akute aquatische Toxizität hin. Unterhalb der Löslichkeit konnten keine Effekte beobachtet werden.

2.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- TA Luft (Ausgabe 2002): PentaBDE ist als schwer abbaubarer und akkumulierender Stoff als organischer Stoff der Klasse II nach Nummer 5.2.5. zuzuordnen. OctaBDE ist aufgrund der Einstufung als reproduktionstoxisch ebenfalls dieser Klasse zuzuordnen.

2.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) legt ein Substitutionsgebot für CMR-Stoffe der Kategorie 1 und 2 fest (relevant für OctaBDE).
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** Richtlinie 2003/11/EG zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether). Verbieta die Vermarktung und Verwendung von Penta- und OctaBDE als Stoffe sowie die Vermarktung und Verwendung von Erzeugnissen, die diese Stoffe enthalten. In Deutschland finden diese Beschränkungen ihre Umsetzung in der Chemikalienverbotsverordnung.
- **EU-RoHS-Richtlinie 2002/95/EG:** Verbieta die Verwendung bromierter Diphenylether als Flammschutzadditive in Elektronikgeräten. Mittlerweile wurde jedoch DecaBDE von diesem Verbot wieder ausgenommen (Entscheidung 2005/717/EG der Kommission vom 13. Oktober 2005).

3 Monitoring-Ergebnisse

3.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Die Analyse bromierter Diphenylether ist kompliziert, da es sich bei den kommerziellen Produkten um Stoffgemische handelt und die einzelnen Komponenten schwer zu differenzieren sind. Die Konzentrationen in der wässrigen Phase sind in der Regel sehr gering und die Proben müssen aufkonzentriert werden, wobei eine hohe Blindwertproblematik besteht. Für PentaBDE liegt die geeignete Methode in der Extraktion und anschließenden GC/MS-Analytik, mit der die Substanz bis zu einer Grenze von < 0,2 ng/l nachweisbar ist (Kuch et al. (2001)). Schwieriger ist die Situation für die höher bromierten Verbindungen, für die derzeit keine ausreichende Analytik zur Verfügung steht (OSPAR 2004).

3.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁷.

Für bromierte Diphenylether kam die Länderabfrage zu dem Ergebnis, dass 7 von 14 Ländern kein oder kein ausreichend empfindliches Analyseverfahren zur Verfügung hatten. Insgesamt waren zu wenige Daten verfügbar um eine Aussage zur Relevanz dieser Stoffe für die deutschen Oberflächengewässer zu machen (Tabelle 3-1, die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 3-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage für bromierte Diphenylether

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
bromierte Diphenylether	7	k.A.	k.A.		unklar

3.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota

Für die EU-Risikobewertung lagen keine Monitoringwerte für die Wasserphase in Oberflächengewässern für bromierte Diphenylether vor. Dafür wurde über Ergebnisse mehrerer Sedimentuntersuchungen in EU-Ländern berichtet, in denen verschiedene Bestandteile von kommerziellem PentaBDE detektiert wurden.

Im Rahmen einer baden-württembergischen Studie ließen sich bromierte Diphenylether in 11 von 14 analysierten Vorfluterproben vor den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,11 ng/l und maximal 0,59 ng/l nachweisen und in 11 von 15

⁷ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Vorfluterproben nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von 0,09 ng/l bis maximal 0,71 ng/l (Kuch et al., 2001).

Im Rahmen eines Monitoring Programms wurde DecaBDE in Sedimenten in geringen, aber steigenden Konzentrationen nachgewiesen (EU RA DecaBDE 2002).

Bei Regenwasseruntersuchungen in den Niederlanden wurden in einigen der Proben verschiedene bromierte Derivate gefunden, die den Zusammensetzungen der kommerziellen Penta- und OctaBDE-Produkte entsprechen. Mittlere Konzentrationen lagen bei 2-5 ng/l je Derivat, die Höchstkonzentrationen bei bis zu 9 ng/l (Peters (2003)).

Biomonitoring:

Bromierte Diphenylether sind in der Umwelt in der Muttermilch und im menschlichen Blut nachweisbar. Nach schwedischen Untersuchungen hat sich die Konzentration von bromierten Diphenylethern in Muttermilch zwischen 1972 und 1997 ca. alle fünf Jahre verdoppelt, von <0,1 µg/kg auf 4 µg/kg (Schröter-Kermani (2000)). Für Deutschland ergaben Blutuntersuchungen der Umweltprobenbank des Bundes einen signifikanten Anstieg der PBDE-Gehalte im Blut. Die Konzentration bei nicht spezifisch belasteten Testpersonen stieg im Zeitraum 1985 bis 1999 von ~3,1 auf 4,7 µg/kg (Median), das Blut von Männern war dabei signifikant höher belastet als das Blut von Frauen (Schröter-Kermani (2000)). Bei einer Muttermilchstudie in Deutschland wurden 143 Proben untersucht. Die Summe von 9 PBDE lag im Mittel bei 2,2 ng/g Fett, womit die PBDE-Gehalte in Muttermilch in Deutschland im Vergleich zu anderen europäischen Ländern im unteren Bereich liegen. Vegetarierinnen wiesen mit 1,65 ng/g Milchfett allerdings eine niedrigere Konzentration in der Muttermilch auf als Mischköstlerinnen mit 2,47 ng/g Milchfett, was darauf hindeutet, dass Lebensmittel tierischer Herkunft eine wesentliche Belastungsquelle darstellen (Vieth et al. (2005)).

Im Fettgewebe von Meerestieren (u. a. Pottwale) wurden bis zu 100 µg/kg PBDE gefunden (SZ (1998); Ahrens/Krautter (1999)).

Kommerzielles PentaBDE wird in Süßwasserfischen in der Regel in etwas höheren Konzentrationen nachgewiesen als in Salzwasserfischen. Im Leberfettgewebe schwedischer Flussfische wurden bis zu 88 mg/kg des für PentaBDE typischen Gemisches gefunden. Analysen mehrerer PBDE-Kongeniere (BDE-47, BDE-99, BDE-100) im Leber- und Muskelgewebe von Fundern des Schelde Ästuariens in 2000 zeigten Konzentrationen von < 0,2-260 und 0,4-7,8 µg/kg (ww) (OSPAR (2004)). OctaBDE wurde in Klieschen, Flundern, Schollen und Muscheln nachgewiesen. Die Monitoringdaten deuten jedoch darauf hin, dass kommerzielles OctaBDE in messbaren Konzentrationen nur in Industriearealen gefunden wird (OSPAR (2004)).

DecaBDE wurde in der EU bisher kaum in Fischen, Muscheln oder Walgewebe in Konzentrationen über 0,001 mg/kg (ww) nachgewiesen (OSPAR (2004)). Allerdings wurde DecaBDE in den Eiern von in Schweden brütenden Wanderfalken gefunden, was darauf hindeutet, dass der Stoff bioakkumulieren kann (Sellström (2001)). Die Feststellung, dass auch in Organismen der Arktis, die weit entfernt von möglichen Emissionsquellen leben, DecaBDE nachgewiesen wird, spricht für einen weit reichenden atmosphärischen Transport auch dieses Kongeners (de Wit et al. (2004)).

3.4 Monitoringprogramme

Insbesondere die offenen Fragen in Hinblick auf DecaBDE haben zur Initiierung von internationalen Programmen geführt, die nicht nur ein verbessertes Monitoring zum Ziel haben, sondern auch Ansätze zur Emissionsminimierung beinhalten:

- Im Rahmen eines „Deca-Monitor“-Programms werden Sedimente in Großbritannien, den Niederlanden, Frankreich und Irland sowie Klärschlämme in Großbritannien und den Niederlanden untersucht. Auch Vogeleier in Großbritannien und der norwegischen Arktik sollen gemessen werden. Über 10 Jahre wird dazu alle 2 Jahre ein Bericht an die Fachbehörden der Mitgliedstaaten geschickt. Parallel dazu sollen im Rahmen eines freiwilligen Reduktionsprogramms industrielle Emissionen minimiert werden (RIVO (2005)).
- Ein 10-jähriges Biomonitoring-Programm, gefördert durch die Bromine Science and Environmental Forum, soll Konzentrationen im Blut der europäischen Bevölkerung messen. Dazu werden zunächst Blutkonzentrationen in 4 unterschiedlichen Ländern untersucht (Niederlande, Norwegen, UK und Spanien), um ggf. regionale Unterschiede festzustellen. Auf dieser Basis wird ein Land für die 10-jährige Studie ausgewählt (IRAS (2005)).

4 Produktion und Verwendung

4.1 Produktion in Deutschland und Europa

In der EU wird seit 1998 keines der drei kommerziellen Produkte mehr hergestellt (EU-RA OctaBDE 2003).

4.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

In der deutschen chemischen Industrie⁸ werden polybromierte Diphenylether aufgrund einer seit 1986 geltenden freiwilligen Verzichtserklärung nicht mehr hergestellt oder verwendet (Detzel et al. (1998)). Auf Anwenderebene wird DecaBDE dagegen weiterhin in importierten Flammenschutzmittelformulierungen z. B. zur Textilveredlung bei technischen Textilien eingesetzt. Ersatzstoffe sind verfügbar, besitzen aber teilweise wie zum Beispiel HBCD⁹ ebenfalls problematische toxische, ökotoxische und oder persistente Eigenschaften. Anorganische Flammenschutzmittelalternativen sind technisch nur bedingt geeignet, insbesondere im Bereich der Textilveredlung kann eine ausreichende Haftung des Flammenschutzmittels nur mit halogenorganischen Verbindungen erreicht werden (TEGEWA (2006)).

Bromierte Diphenylether kommen als additive Flammenschutzmittel in Kunststoffen und technischen Textilien zum Einsatz. In der EU gelten für Penta- und OctaBDE seit 2004

⁸ Verband der chemischen Industrie (VCI), Verband der Kunststoffherzeugenden Industrie (VKE), Verbandes der Hersteller von Textilhilfsmitteln (TEGEWA).

⁹ HBCD: Hexabromcyclododekan, wird derzeit im Rahmen eines EU-Risk Assessments bewertet.

Verwendungsverbote, die auch den Import von Erzeugnissen mit einschließen, die diese Flammschutzmittel enthalten. Je nach Lebensdauer der Produkte werden aber die Erzeugnisse mit diesen Stoffen noch einige Zeit verwendet werden.

Für DecaBDE bestehen derzeit keine regulativen Beschränkungen. Nach Einschätzung von EBFRI¹⁰ (2003) liegt der EU-Verbrauch von DecaBDE in Textilien bei etwa 2500 t/a (2002), wovon die Hälfte im vereinigten Königreich verwendet wird. Der Anteil der Verwendung in Textilien wird mit 30 % angegeben und ist weitgehend stabil. Darauf basierend kann der Gesamtverbrauch von DecaBDE in der EU mit 8300 t/a abgeschätzt werden, wovon 5800 t/a in Kunststoffen eingesetzt werden. Der Gesamtverbrauch an DecaBDE ist leicht ansteigend, wobei ein Großteil im vereinigten Königreich zur Flammschutzbeschichtung von Möbeln eingesetzt wird, um die dort geltenden Anforderungen an den Brandschutz zu erfüllen (EU-RA DecaBDE 2004).

Der Import von DecaBDE über Erzeugnisse wird in der Risikobewertung mit 1300 t/a abgeschätzt. Davon kommen etwa 900 t/a über Elektronikgeräte für Verbraucher aus Asien, 400 Tonnen davon in TV-Geräten, sowie 400 t/a in flammgeschütztem Polystyren.

5 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 5-1: Relevante Emissionspfade für bromierte Diphenylether – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			PBDE	Anmerkungen
diffuse Quellen	S1	atm. Deposition	1	
Punktquellen	S7	Bauten in kanalisiertem Siedlungsgebieten	1	
	S8	Haushaltsabwässer	1	
	S9	S9.1: Industrie: KMUs S9.2: große Einleitungen (IVU)	1 1	Verarbeitung in Polymeren Raffinerien (Ergebnis EPER-Bericht 2003) Oberflächenbehandlung unter Verwendung organischer Lösemittel.
	S10	Abfallbehandlung	1	
Emissionen in die Atmosphäre	A4	Von Verbrauchsgütern	1	
	A5	Industrie – IVU	1	
	A6	Industrie – nicht IVU	1	
	A7	Aus Abfallbehandlung	1	

¹⁰ European Brominated Flame Retardant Industry Panel

Relevante Emissionen von DecaBDE stammen aus der industriellen Verwendung des Stoffes. Die EU-Gesamtemissionen aus industriellen Anwendungen sind in Tabelle 5-2 angegeben. In Deutschland sind Einträge über den Einsatz importierter Textilhilfsmittel zu erwarten.

Tabelle 5-2: Einträge von DecaBDE in EU-Gewässer aus industriellen Anwendungen (EU-RA DecaBDE 2004)

Industrial sector	Estimated total EU emission	
	Emission to air (kg/year)	Emission to water ^a (kg/year)
Textile formulation production	1.7	81.8
Textile backcoating activities	2.1	84.5
Foamed rubber insulation production	24.4	0.002
Masterbatch and polymer production	56.6	6.6
Total	84.8	172.9

Für die Emissionen von DecaBDE aus Produkten wurden in der Risikobewertung die in Tabelle 5-3 angegebenen Werte berechnet. Im Rahmen einer Studie des Umweltbundesamtes zu Flammschutzmittel in Bauprodukten und Konsumgütern konnten für DecaBDE nur geringe nicht quantifizierbare Emissionen nachgewiesen werden (UBA (2003)).

Tabelle 5-3: Einträge von DecaBDE in EU-Gewässer aus Produkten (EU-RA DecaBDE 2004)

Pfad	Emissionen EU-weit
Verdampfen aus Polymerprodukten	0,26-0,95 kg pro Jahr
Auswaschen aus Polymerprodukten	gering
Verlust von Polymer-Partikeln in die Umwelt	0,13 kg pro Jahr in die Luft 31,8 kg pro Jahr in Oberflächengewässer 95,9 kg pro Jahr in Böden (urban/industriell)
Emissionen aus Deponien	gering
Recycling elektronischer Geräte	0,099-7,9 kg pro Jahr in die Luft
Gebrauch von Textilien, Emissionen durch Auswaschen	18 kg pro Jahr in Oberflächengewässer
Entsorgung von Textilien	37,5 kg pro Jahr in die Luft 9340 kg pro Jahr in Oberflächengewässer 28125 kg/pro Jahr in Böden (urban/industriell)

Weiterhin sind durch ältere Produkte noch Emissionen von Penta- und OctaBDE zu erwarten. Niedrigbromierte PBDE, die im Brandfall auch vermehrt zur Bildung bromierter Dibenzodioxine und -furane beitragen (Meyer et al. (1995)), können aber auch als Beiprodukte von DecaBDE emittiert werden.

Als Ergebnisse der Risikobewertungen auf EU-Ebene wurde ein Bedarf für Risikominierungsmaßnahmen für PentaBDE im Hinblick auf die Anreicherung in der Nahrungskette identifiziert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen die Bewerter von OctaBDE hier jedoch aufgrund des Anteils von Hexabromdiphenylether im kommerziellen Produkt. Darüber hinaus wurde zusätzlicher Informationsbedarf in Hinblick auf die Toxizität und

Expositionsbewertung von OctaBDE identifiziert. Bei der hochbromierten Verbindung DecaBDE wurde kein eindeutiger Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen identifiziert. Allerdings sind auch hier einige Bewertungsfragen noch offen, insbesondere was den Abbau zu niedrigbromierten toxischeren Derivaten angeht. Außerdem wird DecaBDE trotz geringen Bioakkumulationspotenzials häufig in Raubtieren sowie in arktischen Gebieten nachgewiesen.

6 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen wie Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

Für Penta- und OctaBDE stellt das Vermarktungsverbot die weitreichendste Maßnahme dar. Im Hinblick auf aktuelle Verwendungen sind daher nur Maßnahmen für DecaBDE relevant.

• **urbane Flächen**

➤ *zusätzliche Ansatzpunkte:*

- Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser;
- Ansatzpunkt in Deutschland: Erarbeitung eines neuen Anhangs "Niederschlagswasser" zur Abwasserverordnung sowie
- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);

• **kommunale Kläranlagen**

➤ *zusätzliche Ansatzpunkte:*

- weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration);
- Einschränkung der Verwendung des Klärschlammes in der Landwirtschaft sowie
- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);

• **Industrie**

➤ *wichtige laufende Maßnahmen:*

- Umsetzung **IVU-Richtlinie** (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben);
- **BREF für Raffinerien** (February 2003);

- **BREF für Oberflächenbehandlung** von Metallen und Kunststoffen (Lösemittelanwendungen) (September 2005);
 - **BREFs für Abfallverbrennung** (Entwurf März 2001) und **Abfallbehandlung** (August 2005);
 - freiwillige **Verzichtserklärung** (1986) der deutschen chemischen Industrie (Detzel et al. (1998);
 - In einer freiwilligen Selbstverpflichtung unter OECD11 haben sich die Produzenten von DecaBDE im Juni 1995 u. a. darauf verpflichtet, den Reinheitsgrad von technischem DecaBDE zu erhöhen (> 97 %) und damit den Gehalt an OctaBDE-Verunreinigungen zu minimieren.
 - Gemeinsame Definition und Umsetzung einer Best Practise durch Hersteller und Anwender von DecaBDE (z. B. VECAP¹²);
 - **freiwilliges Reduktionsprogramm** der Industrie zur Verminderung von Emissionen bei der industriellen Verarbeitung von DecaBDE (RIVO (2005), siehe auch Monitoringprogramme 0);
- **zusätzliche Ansatzpunkte:**
- bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
 - bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
 - in Deutschland ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen über die Anhänge zur Abwasserverordnung;
- **Produkte:**
- **Wichtige laufende Maßnahmen**
- Vermarktungsverbote für Penta- und OctaBDE-haltige Produkte;
 - Verbot von Penta- und OctaBDE in Elektronikgeräten;

¹¹ Voluntary Industry Commitment by the US and European Producers of Selected Brominated Flame Retardants covered under OECD's Risk Reduction Programme , JUNE 30, 1995

¹² VECAP-Initiative BSEF:

http://www.bsef.com/product_stew/vecap/index.php?/product_stew/vecap/vecap.php

- Rücknahme und Verwertung von Elektronikaltgeräten (Elektro- und Elektronikaltgeräterichtlinie) einschließlich Konzentrationsgrenzen für Penta- und OctaBDE;
- Überwachung der Einhaltung der Beschränkungen beim Import von Erzeugnissen und Zubereitungen;
- **Wichtige laufende Maßnahmen Industrie:**
 - Freiwillige Substitution von bromierten Flammschutzmitteln;
 - Konstruktion von Bauteilen in einer Weise, dass der Bedarf an Flammschutzmitteln minimiert werden kann;
 - F&E für alternative Flammschutzmittel und nicht brennbare Materialien;
- **zusätzliche Ansatzpunkte EU:**
 - Einschränkung der Verwendung in Außenanwendungen;
 - Vorgaben für die Verbrennung und Deponierung von Abfällen, die bromierte Flammschutzmittel enthalten und/oder
 - zusätzliche Rücknahme- und Verwertungssysteme für flammgeschützte Altprodukte;
 - Differenzierte Abwägung von Brandschutzanforderungen für Produkte.
- **atmosphärische Deposition/Luftemissionen:**
 - **Wichtige laufende Maßnahmen Industrie:**
 - Freiwilliges Reduktionsprogramm der Industrie.
 - **zusätzliche Maßnahmen:**
 - Best Practise bei der Verwendung von DecaBDPE;
 - Qualitätskriterien für die Reinheit verwendeten DecaBDEs;
 - Verminderung der Emissionen aus Produkten und Altprodukten (siehe oben).

7 Literatur

Ahrens/Krautter (1999): Ahrens, R.; Krautter, M. (1999): Dauergifte - Die Globale Bedrohung. Greenpeace, Hamburg

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

- Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Stoffband C, Umweltbundesamt, Berlin
- de Wit C, Alae M, Muir D (2004): ID-Nr. 632, 3811–3816, Tagungsbericht 'Organohalogen Compounds – Vol. 66, 2004'
- EBFRIP (2003): EBFRIP Submission to RPA for the risk reduction strategy
- EQS Penta (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5a) Pentabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- EQS Octa (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5b) Octabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- EQS Deca (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5c) Decabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU-RA PentaBDE (2001): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl ether, pentabromo derivative, final report, August 2001, Rapporteur: United Kingdom
- EU-RA OctaBDE (2003): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl ether, octabromo derivative, final report, 2003, Rapporteur: France and United Kingdom
- EU-RA DecaBDE (2002): European Union Risk Assessment Report: BIS(PENTABROMOPHENYL) ETHER (DECABROMODIPHENYL ETHER), final report, 2002, Rapporteur: France and United Kingdom
- EU-RA DecaBDE (2004): UPDATE OF THE RISK ASSESSMENT OF BIS(PENTABROMOPHENYL) ETHER (DECABROMODIPHENYL ETHER), Rapporteur: United Kingdom
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- IRAS (2005): A suitable human bio-monitoring programme to assess levels and trends of DecaBDE, Institute for Risk Assessment Sciences (IRAS), short description of the project
- Kuch, B.; Körner, W.; Hagemaijer, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg.
- H. Meyer, M. Neupert, W. Pump, B. Willenberg (1995): Flame retardants determine recyclability". *Kunststoffe* 83 (1995) 253-257.
- OSPAR (2006): List of Chemicals for Priority Action (Update 2006): OSPAR CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTH EAST ATLANTIC; www.ospar.org
- OSPAR (2004): OSPAR Priority Substances Series (2004): Certain Brominated Flame Retardants – Polybrominated Diphenylethers, Polybrominated Biphenyls, Hexabromo Cyclododecane; OSPAR Commission 2001 (2004 Update).
- Peters, R.J.B. (2003): Hazardous Chemicals in Precipitation, TNO-report, May 2003
- PRTR-Verordnung (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 166/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates
- RIVO (2005): Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO), press release no. 01.05

- Sellström, U., Lindberg, P., Häggberg, L. And de Wit, C. (2001): Bromerade flamskyddsmedel funna i ägg av pilgrimsfalkar (*Falco peregrinus*) häckande i sverige, Rapport utgiven av Svenska Naturskyddsföreningen I samarbete med TCO-Utveckling AB, 2001.
- Schröter-Kermani, C. (2000): Untersuchung von Humanblutproben der Umweltprobenbank des Bundes auf Polybromierte Diphenylether. UBA: II 1.4 – 93062/8, HR: 2243, Berlin, 7.4.00
- SZ (1998), Süddeutsche Zeitung: Flammenschutz in der Muttermilch, 25.8.
- TEGEWA (2006): persönliche Mitteilungen, Dr. Volker Schröder, 2006
- UBA (2003): Sabine Kemmlein, Oliver Hahn, Oliver Jann: Emissionen von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern, Forschungsbericht 299 65 321, UBA-FB 000475, 2003
- Vieth, Bärbel, Thomas Rüdiger, Barbara Ostermann, Hans Mielke (2005): Rückstände von Flamm-
schutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybro-
mierten Diphenylethern (PBDE), Abschlussbericht, Bundesinstitut für Risikobewertung, Mai 2005