Das Emissionsverhalten von bromierten Flammenschutzmitteln aus Kunststoffen von IT-Geräten in unterschiedlichen Nutzungs- und Deponierungssimulationen

P. Hawlik · A. Jandric · C. Zafiu · M. Huber-Humer · S. Salhofer

Angenommen: 17. Juni 2021 / Online publiziert: 9. Juli 2021
 © Der/die Autor(en) 2021

Zusammenfassung Bromierte Flammenschutzmittel (engl. brominated flame retardants, kurz BFR) werden häufig in Kunststoffen von Elektrogeräten eingesetzt, um mögliche Brände durch elektrische Kurzschlüsse zu verhindern. Da einige BFRs persistent, human- und ökotoxisch sind, wurde deren Anwendung in Produkten eingeschränkt. Mehrere Studien zeigen, dass in vielen Elektroaltgeräten hohe Mengen an BFRs eingesetzt wurden, da unbedenklichere Alternativen kaum existierten. Häufig handelt es sich dabei um Elektrogeräte, die vor der Beschränkung der BFRs hergestellt und erst mehrere Jahre später entsorgt wurden. BFRs werden in thermoplastischen Kunststoffen häufig als Additiv eingesetzt, das sich leicht auslaugen lässt und dadurch in die Umwelt gelangen kann. Solche Auslaugungen können sowohl während der Nutzungsphase als auch bei der weiteren Behandlung im abfallwirtschaftlichen System und global betrachtet unter anderem bei unsachgemäßer Ablagerung in Deponien stattfinden.

In dieser Studie haben wir die Auslaugung von bromhaltigen Kunststoffen aus Elektrogeräten für unterschiedliche Szenarien (Nutzungsphase, Deponierung) untersucht. Um die Emission von BFRs während der Nutzungsphase zu simulieren, wurden Lösungen verwen-

det, die Schweiß nachempfunden sind. Als End-of-Life-Szenario wurde auch das Auslaugverhalten bei simulierten Deponiebedingungen untersucht. Die verschiedenen Modelllösungen zeigten unterschiedliche Ergebnisse bei der Auslaugung, wobei die Kunstschweißlösung den stärksten und Methanol (Deponieszenario) keinen Effekt aufwies. Die Temperatur zeigte keinen Einfluss auf das Auslaugverhalten.

Schlüsselwörter Bromierte Flammhemmer · Auslaugung · POPs · EAG · Kunststoffe · RFA · Additive

The emission behavior of brominated flame retardants from IT-equipment plastics in different usage and disposal simulations

Abstract Brominated flame retardants (BFRs) are often used in plastics of electrical devices to prevent possible fires caused by electrical short circuits. However, the use of some BFRs in consumer products has been restricted after persistent, human, and ecotoxic properties have been found. Several studies show that high levels of BFRs have been used in Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), because safer alternatives did not chiefly exist. In most cases, such high levels of BFRs were found in WEEEs that were manufactured before the restriction of BFRs and were disposed of several years later. BFRs are often used in thermoplastics as an additive that can leach easily and thus be released into the environment. Such leaching can occur both during the use phase and during waste management processes, e.g., considered on a global perspective after their disposal in landfills.

In this study, we investigated the leaching of bromine-containing plastics from electrical appliances for different scenarios (usage, disposal). To simulate the emission of BFRs during the use

phase, solutions mimicking sweat were applied. As an end-of-life scenario, the leaching behaviour under conditions that are typical for landfills was also studied. The different model solutions showed different results on leaching, with the artificial sweat solution (usage) showing the strongest effect and methanol (disposal) showing no effect. Influences due to temperature showed no effect on leaching behaviour.

Keywords Brominated flame retardants · Leaching · POPs · WEEE · Plastics · XRF · Additives

1 Einleitung

Elektro- und Elektronikgeräte (engl. electrical and electronic equipment, kurz EEE) sind komplexe Produkte, die aus vielen Wert- und Schadstoffen bestehen und ihren Zweck mithilfe von Stromquellen erfüllen. Leicht entzündliche Bestandteile wie Kunststoffteile werden durch Flammenschutzmittel vor Bränden, die infolge von Kurzschlüssen entstehen können, geschützt (Buekens und Yang 2014). Seit den 1970er-Jahren kommen bromierte Flammenschutzmittel (engl. brominated flame retardants, kurz BFR), vor allem in IT-Geräten (Freegard et al. 2006), als additive oder reaktive Flammenschutzmittel zum Einsatz (Alaee et al. 2003). Additive Flammenschutzmittel gelten als weniger stabil und flüchtiger als die mit dem Kunststoff kovalente Bindungen eingehenden, reaktiven BFRs (Hutzinger und Thoma 1987). Die technisch wichtigsten BFRs sind Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Hexabromcyclododecan (HBCDD) und polybromierte Diphenylether (PBDE) (Birnbbaum und Staskal 2004). Einige BFRs sind als persistent, bioakkumulativ und toxisch eingestuft (Segev et al. 2009). So wurden BFRs bereits in Pflanzen, Tieren und menschlichem Gewebe sowie in Blut und Muttermilch nachgewiesen

Zusatzmaterial online Zusätzliche Informationen sind in der Online-Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1007/s00506-021-00784-y>) enthalten.

P. Hawlik, BSc. · DI A. Jandric ·
 Mag. Dr. C. Zafiu (✉) ·
 Univ.-Prof. DI Dr. M. Huber-Humer ·
 Ao. Univ.-Prof. DI Dr. S. Salhofer
 Department für
 Wasser-Atmosphäre-Umwelt, Institut
 für Abfallwirtschaft (ABF-BOKU),
 Universität für Bodenkultur Wien,
 Muthgasse 107, 1190 Wien, Österreich
christian.zafiu@boku.ac.at

(De Boer et al. 2003; De Wit et al. 2006; Law et al. 2008; Segev et al. 2009; Shaw et al. 2014; Sjödin et al. 2003). Studien zur Exposition des Menschen gegenüber BFRs wurden vor allem für die Situation an Arbeitsplätzen in der Behandlung von Elektro- und Elektronikgeräten (Thomsen et al. 2001; Bi et al. 2007; Frederiksen et al. 2009; Tue et al. 2013) durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass erhöhte PBDE-Konzentrationen im Blut der ArbeiterInnen festgestellt wurden. Neben der Exposition am Arbeitsplatz wurde auch Hausstaub als wichtigster Aufnahmepfad von BFRs identifiziert (Lorber 2008; Harrad et al. 2010; Shaw et al. 2014; Tang et al. 2016). Die Aufnahme erfolgt dabei primär durch Inhalation und Ingestion (Shaw et al. 2014), wobei die dermale Aufnahme unlängst auch als wichtiger Expositionspfad identifiziert wurde (Abdallah und Harrad 2018). PBDEs akkumulieren auf der Haut (Liu et al. 2017) und werden von ihr absorbiert (Abdallah und Harrad 2018; Staskal et al. 2005). Eine Korrelation von PBDE-Rückständen auf Händen und der PBDE-Konzentration im Blut wurde dabei auch beobachtet (Watkins et al. 2011). Die Auswirkungen von BFRs auf den Menschen sind aufgrund der Menge an unterschiedlichen BFRs selbst und den in vielen unterschiedlichen Produkten eingesetzten Mischungen an BFRs bislang nur wenig erforscht. Einige BFRs werden mit Karzinogenität, Teratogenität, Mutagenität, endokrinen Störungen, Reproduktions- und Entwicklungsstörungen, geno-, cyto-, immuno- und neurotoxischen Effekten kausal in Zusammenhang gebracht (Birnbaum und Staskal 2004; Segev et al. 2009; Shaw et al. 2014). Die Gefahren, die von BFRs ausgehen, haben zu nationalen und internationalen gesetzlichen Regulierungen des Einsatzes von und des Umgangs mit BFR enthaltenden Produkten bzw. Abfällen geführt. Das Inverkehrbringen von PentaBDE und OctaBDE ist durch die Richtlinie 2003/11/EG (2003) in der EU nicht zulässig. Herstellung, Umgang und Entsorgung von BFR-haltigen Produkten sind in der EU durch die REACH-Verordnung (EG) 1907/2006 (1907), die POP-Verordnung (EU) 2019/1021 (2019) und die RoHS-Richtlinie 2011/65/EU (2011) geregelt. Die EU-Regulieren beschränken die erlaubten Konzentrationen bestimmter BFRs (PBDE, HBCDD) in homogenen Werkstoffen auf 1000 ppm bzw. 100 ppm. Kunststoffabfälle mit Konzen-

trationen oberhalb dieser Grenzwerte sind als gefährlich einzustufen und dürfen nicht im Kreislauf gehalten, sprich recycelt werden. Die Beseitigung und Verwertung dieser Abfälle ist durch die Richtlinien 2008/98/EG (2008) (Abfallrahmenrichtlinie), 2012/19/EU (2012) (WEEE-Richtlinie) und die Verordnung (EU) 2019/1021 (2019) (POP-Verordnung) geregelt. Persistente organische Schadstoffe (POPs) müssen demnach unumkehrbar zerstört werden. Eine Verwertung, Rückgewinnung, Wiedergewinnung oder Wiederverwendung ist dort untersagt.

Da die Regulierungen betreffend BFRs erst nach der Jahrtausendwende in Kraft traten und sich viele Produkte, die davor produziert wurden, noch in der Nutzungsphase befinden, wird ein Teil der in EEEs enthaltenen BFRs erst in Zukunft entsorgt werden (Stubbings und Harrad 2016). Bei umfangreichen Untersuchungen von Elektroaltgeräten (EAG) und Kunststoffprodukten im Haushalt zeigt sich, dass immer wieder Geräte vorgefunden werden, die erhöhte Bromgehalte aufweisen (Aldrian et al. 2015; Hennebert und Filella 2018; Jandric et al. 2020a, b). Dabei wird vermutet, dass die teilweise hohen Bromkonzentrationen nicht von absichtlich zugefügten BFRs stammen, sondern mit dem Recycling von alten EAG-Kunststoffen weiterverschleppt werden.

Die Deponierung ist für solche Produkte in der EU zwar nicht mehr vorgesehen, jedoch wurde beispielsweise in Großbritannien und Nordamerika ein großer Teil von BFR enthaltenden Abfällen bereits deponiert (Alcock et al. 2003). Mögliche Emissionspfade für deponierte BFRs sind die Verflüchtigung und die Auslaugung aus Kunststoffen. PBDEs wurden im Deponiesickerwasser nachgewiesen (Osako et al. 2004) und auch die Extraktion von PBDEs aus EAGs durch destilliertes Wasser und Deponiesickerwasser konnte gezeigt werden (Danon-Schaffer et al. 2013). Auch die Simulation von Deponiebedingungen durch Huminsäure zeigte verstärkte Auslaugung von BFRs aus Kunststoffen (Choi et al. 2009; Kim et al. 2006). Weiters wurden ein alkalischer pH-Wert, erhöhte Temperatur und Umwälzung als die Löslichkeit erhöhende Faktoren identifiziert (Stubbings und Harrad 2016). In neueren Studien wurde die Migration diverser Flammenschutzmittel von Kunststoffprodukten bei Hautkontakt mit künstlichen Schweißlösungen

untersucht (Lounis et al. 2019). Abdallah und Harrad (2018) zeigten ex vivo eine erhöhte Absorption einiger BFRs durch die Applikation von Kunstschweiß auf menschliche Haut.

Hinsichtlich immer wieder vorkommender nicht ordnungsgemäßer Entsorgung von BFR-haltigen Produkten gibt es einen Untersuchungsbedarf bezüglich der Auslaugbarkeit von BFRs und den Eintritt dieser in die Umwelt. Auch die Exposition des Menschen durch in Hausstaub und auf der Haut akkumulierende BFRs ist betreffend der Aufklärung von Migrationsmechanismen von großer Bedeutung. In dieser Studie wurde das Augenmerk auf Computerkeyboards gelegt, um das Extraktionsverhalten von BFRs zu untersuchen, da viele Menschen sehr häufig Hautkontakt mit diesen Produkten haben. Zusätzlich wurde die allgemeine BFR-Belastung und Verteilung in diesen Produkten untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Tastaturen

Insgesamt wurden 19 Tastaturen (Tab. 1) vom gleichen Modell und Hersteller untersucht. Von diesen Tastaturen waren neun Stück bereits im mehrjährigen Gebrauch am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien (Abb. 1). Zusätzlich wurden zehn Tastaturen gleichzeitig neu angeschafft und hatten überwiegend das gleiche Produktionsdatum. Um die Produktionsprägung (Abb. 1c) und den Resin Identification Code (RIC, Abb. 1d), der Auskunft über den verwendeten Kunststofftyp gibt, zu ermitteln, mussten die Tastaturen geöffnet werden. Die älteste Tastatur wurde laut Produktionsprägung am 13.01.2010, sechs Tastaturen zwischen 2014 und 2018 und eine Tastatur zwischen 2017 und 2020 hergestellt. Bei einer Tastatur war das Produktionsdatum nicht erkennbar. Laut der Materialprägung handelte es sich meistens um High Impact Polystyrene (HIPS) und ansonsten um Acrylnitril-Butadien-Styrol/High Impact Polystyrene (ABS/HIPS). Da nicht klar war, ob sich die Angabe auf alle Kunststoffe einer Tastatur bezieht, wurden ATR-FTIR Untersuchungen von der oberen Seite, der unteren Seite sowie der Leertaste durchgeführt (Abb. S1 im zusätzlichen Online-Material). Vor allem war nicht klar, ob es sich bei ABS/HIPS um ein Compound handelt, das in allen Teilen

Tab. 1 Auflistung der Probenbezeichnungen, Produktionsdaten und Kunststoffe der untersuchten Tastaturen

ID	Produktionsdatum	Kunststoff laut RIC
K_1	24.04.2020	HIPS/ABS
K_2	08.05.2020	HIPS/ABS
K_3	24.04.2020	HIPS
K_4	24.04.2020	HIPS
K_5	24.04.2020	HIPS
K_6	24.04.2020	HIPS
K_7	24.04.2020	HIPS/ABS
K_8	24.04.2020	HIPS/ABS
K_9	24.04.2020	HIPS/ABS
K_10	24.04.2020	HIPS/ABS
KU_1	2015	HIPS
KU_2	17.01.2014	HIPS
KU_3	2015–2018	HIPS
KU_4	Nicht vorhanden	HIPS
KU_5	2017–2020	HIPS
KU_6	2015–2018	HIPS
KU_7	13.01.2010	HIPS
KU_8	2015–2018	HIPS
KU_9	30.04.2015	HIPS

Abb. 1 Obere Abdeckung mit Tasten (a), untere Abdeckung mit Aufstellhilfen (b), Produktionsdatum (c) und RIC (d) der neuen Tastaturen. Produktionsdatum und RIC befinden sich an der Innenseite der oberen Tastaturabdeckung

homogen eingesetzt wurde, oder ob verschiedene Tastaturteile aus anderen Polymeren bestehen. Die Untersuchungen zeigten ähnliche Spektren, womit zu erwarten wäre, dass die Polymere homogen verwendet worden sind. Lediglich bei den Leertasten gab es einen breiten Peak zwischen 1250 und 1050 cm^{-1} . Ein Unterschied zwischen HIPS und ABS/HIPS konnte in den FTIR-Spektren nicht erkannt werden (Abb. S1 im zusätzlichen Online-Material).

Da die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) aus Gründen des Strahlenschutzes in einer Messkammer durchgeführt werden musste, und die Tastaturen in weiterer Verwendung standen, konnten nur kleine und auf einfache, reversible Weise entfernbare Kunststoffteile untersucht werden. Dazu zählten die 105 Tasten (QWERTZ-Layout, Abb. 1a) und die einfach zu trennenden und ausklappbaren Aufstellhilfen (Abb. 1b) auf der Rückseite der Tastaturen. Die Tasten wurden dem Stecksystem der Tastaturen händisch unter Zuhilfenahme eines Schraubendrehers entnommen ohne irreversible Manipulationen an den Tastaturen zu verursachen.

2.2 Röntgenfluoreszenzanalytik

Die Bestimmung der $K\alpha$ -Peak-Höhe von Brom wurde mit dem tragbaren Röntgenfluoreszenzanalysegerät XL3T 950 (Thermo Scientific Portable Analytical Instruments Inc., Tewksbury, USA) durchgeführt. Der Elementgehalt verhält sich proportional zur $K\alpha$ -Peak-Höhe und kann anhand von Referenzmaterialien quantitativ bestimmt werden. Die Röntgenröhre des Geräts hatte eine Maximalspannung von 50 kV, eine maximale Stromstärke von 100 μA und bestand aus einer Silberanode (lt. Hersteller).

Alle vorgenommenen Messungen erfolgten im Batchmodus als Triplikat und wurden, aus Gründen des Strahlenschutzes, in einer geschlossenen Probenkammer durchgeführt. Die Messdauer einer einzelnen Messung betrug 30 s. Als Messeinstellung wurde „soils“ und als Filter „main-filter“ gewählt. Die Einzelmessungen des Triplikats erfolgten ohne Öffnen der Kammer und damit bei unveränderter Position der Proben. Da die Tasten Wölbungen auf der Auflagefläche aufwiesen wurde versucht, die Proben möglichst flach auf der Messöffnung zu positionieren.

Ermittelt wurde die $K\alpha$ -Peak-Höhe von Brom bei 11,925 keV. In seltenen Fällen ergab jeweils eine Einzelmessung der Triplikate Peak-Höhen von 0 counts per second im gesamten Spektrum. In diesen seltenen Fällen wurde aus zwei gültigen Messungen der Mittelwert ermittelt, anstatt aus dreien.

Die Umrechnung der $K\alpha$ -Peak-Höhe in die Bromkonzentration in ppm erfolgte anhand von sechs zertifizierten Referenzmaterialien (engl. Certified Reference Material, kurz CRM). Diese wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung produziert und werden als Referenzmaterialien für die RFA vertrieben. Die CRMs bestanden aus 1 mm starken ABS-Scheiben und enthielten bekannte Konzentrationen an RoHS relevanten Elementen (Tab. S1 im zusätzlichen Online-Material). Nach Bestimmung der Br $K\alpha$ -Peak-Höhe der CRMs wurde die Kalibrationsgerade mit den Parametern $5,03 \text{ cps} \cdot \text{ppm}^{-1}$ und $-25,39 \text{ cps}$ bei einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,97 bestimmt (Abb. S2 im zusätzlichen Online-Material).

2.3 Extraktionsversuche

Für die Extraktionsversuche wurden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet, welche die verschiedenen Szenarien simulierten. Tab. 2 gibt einen Überblick über die eingesetzten Lösungsmittel und untersuchten Szenarien.

Zur Herstellung der Auslaugelösungen wurden Natriumhydroxid-Plättchen (>99 % p.a. Carl Roth), Natriumchlorid (>99 %, p.a. ACS), Harnstoff (>99 %, p.a. Carl Roth), L(+)-Milchsäure-Calciumsalz-Pentahydrat (>98 % Carl Roth), Huminsäure (Fluka), Methanol (p.a. Fluka) sowie rauchende Salzsäure 37 % (ROTIPURAN p.a., Carl Roth) verwendet. Die Herstellung der Lösungen erfolgte jeweils separat. Die Huminsäurelösung wurde durch das Lösen von 1,035 g Humussäure mit einem TOC-Gehalt von 48 % in 500 ml ($1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ OC) deionisiertem Wasser hergestellt. Die Huminsäurelösung wurde

12 h vor dem Versuchsstart hergestellt und bei 4 °C gelagert.

Die Herstellung der Kunstschweißlösung (Tab. 2, Szenario: Nutzung) erfolgte nach ÖNORM EN 1811:2015-10-15 (2015). Dafür wurden 1 g Harnstoff, 5 g Natriumchlorid und 1 g Milchsäure in 1 l deionisiertem Wasser, direkt vor Beginn des Versuchs, gelöst.

Die Methanol-Lösung (Tab. 2, Szenario: Deponie 1) wurde durch Mischen von 40 ml Methanol mit 160 ml deionisiertem Wasser direkt vor dem Versuchsbeginn hergestellt.

Mittels tropfenweiser Zugabe von 1 M bzw. 0,1 M Natriumhydroxid bzw. Salzsäure erfolgte die Einstellung des pH-Werts für die Huminsäure- und Kunstschweißlösungen.

Die Tasten wurden für alle Versuche einzeln mit Schrauben in PE-Bechern befestigt. In diese Becher wurden je 25 ml der jeweiligen Lösung eingefüllt, wobei die Tasten vollständig bedeckt wurden. Die Becher wurden mit Parafilm abgedeckt. Versuche bei erhöhter Temperatur wurden in einer Klimakammer bzw. einem Trockenschrank durchgeführt. Die Probengefäße des Szenarios Deponie 1 wurden zweimal täglich dreißig Sekunden geschwenkt.

Vor und nach der Extraktion wurde durch Röntgenfluoreszenzmessungen die $K\alpha$ -Peak-Höhe ermittelt. Die Proben wurden vor der Messung mit deionisiertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Messungen erfolgten nach einer bzw. maximal 48 h nach Beendigung der Extraktion. Für die Versuche des Szenarios Deponie 2 wurden die Proben nach sechs und 24 h dem Lösungsmittel entnommen, um die Bromkonzentration zu bestimmen und dann jeweils wieder in das Lösungsmittel eingebracht.

2.4 Statistik und Diagramme

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mittels der Softwareprodukte IBM SPSS Statistics (International Business Machines Corporation) und SigmaPlot (Systat Software Inc.). Die

Diagramme wurden mit Microsoft Excel erstellt, in Microsoft PowerPoint zusammengestellt und als TIF-Datei mit 600 dpi exportiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bromverteilung in Tastaturen

Mittels RFA wurde der Bromgehalt von jeweils 105 Tasten und zwei Aufstellhilfen von 19 Tastaturen vom selben Modell des gleichen Herstellers untersucht (Abb. 2). Jede Tastatur für sich wies eine sehr enge Bromverteilung auf, die sich sehr gut durch die Differenzen aus den 0,75- und 0,25- sowie den 0,9- und 0,1-Quantilen feststellen lässt (Tab. S2 im zusätzlichen Online-Material). So lag die maximale Differenz zwischen 0,75- und 0,25-Quantil, und somit 50 % aller Tasten, bei 24 ppm bzw. die maximale Differenz zwischen 0,9- und 0,1-Quantil, und damit 80 % aller Tasten, bei 61 ppm (KU_5).

Die medianen Bromkonzentrationen zeigen eine sehr enge Verteilung bei Tastaturen mit gleichem Produktionsdatum zwischen 439 und 451 ppm auf, welche den 0,75- bis 0,25-Quantilabständen (QA) innerhalb individueller Tastaturen entsprechen (Tab. S2 im zusätzlichen Online-Material). Daher ist davon auszugehen, dass die Tastaturen K_1 und K_3 bis K_10 aus der gleichen Kunststoffbatch hergestellt wurden. Die 14 Tage später hergestellte Tastatur (K_2) wies aber einen wesentlich niedrigeren Bromgehalt von 269 ppm (Median) auf, wobei der 0,75- bis 0,25-QA ebenfalls bei 12 ppm lag. Die QAs liegen auch bei älteren Tastaturen in einem ähnlichen Bereich mit 0,75- bis 0,25-QA bzw. 0,9- bis 0,1-QA von maximal 24 ppm bzw. 60 ppm (beides KU_5). Die Mediane der Tastaturen, die bereits seit mehreren Jahren in Gebrauch waren, befinden sich zwischen 26 und 816 ppm, wobei hier kein Trend zwischen Bromgehalt und dem Produktionsdatum erkennbar ist. Diese engen QAs weisen darauf hin, dass die meisten Tasten aller untersuchten

Tab. 2 Parameter der verschiedenen Extraktionsszenarien. Schrägstriche zeigen veränderte Parameter in gleichen Szenarien an

Szenario	Lösungsmittel	pH	Temp	Dauer	Bewegung	Proben
Nutzung 1	Kunstschweiß	6,5	RT ~ 23 °C	7/14/21 d	Nein	Je 3
Nutzung 2	Kunstschweiß	6,5	50 °C	7/14/21 d	Nein	Je 3
Deponie 1	Methanol 20 %	–	30 °C	5 d	Ja	6
Deponie 2	Huminsäure	8,5	50 °C	6/24/48 h	Nein	6
Deponie 3	Huminsäure	8,5	80 °C	6/24/48 h	Nein	6

Abb. 2 Box-Plot-Diagramme der Bromverteilung in Tasten und Aufstellhilfen. Pro Tastatur wurden 105 Tasten und 2 Aufstellhilfen von (a) neuen Tastaturen (K_1... K_10) und (b) bereits im Gebrauch befindlichen Tastaturen (KU_1... KU_9) gemessen. In der jeweiligen Legende in (b) wird das Produktionsdatum in Klammer angegeben, während alle Tastaturen in (a) am 24.04.2020 produziert wurden, mit Ausnahme von K_2 (08.05.2020). Die Boxen sind durch das untere Quartil (25 %), den Median (50 %) sowie das obere Quartil (75 %) aller Daten begrenzt. Die horizontale Linie innerhalb der Box stellt den Median dar, während die Antennen (Whiskers) den maximalen bzw. minimalen Wert innerhalb des eineinhalbfachen Interquartilsabstandes anzeigen. Oberhalb und unterhalb der Antennen befinden sich Ausreißer, die als Kreise dargestellt sind, wobei die beiden Aufstellhilfen als Quadrate dargestellt wurden. Der arithmetische Mittelwert ist mit einem x gekennzeichnet

Tastaturen jeweils aus einem Kunststoffbatch hergestellt wurden. Unter den wenigen Tasten, die durch die Ausreißergrenze des eineinhalbfachen Interquartilsabstands (Whisker oder Antennen) angezeigt werden, fanden sich meistens unter den Aufstellhilfen, die in den meisten Fällen weniger Brom enthielten als die Mehrzahl der Tasten (Abb. 2, Quadrate). Mit Ausnahme von K_1, KU_1 und KU_9 lagen die Bromkonzentrationen sogar unterhalb

der Nachweisgrenze. Das deutet darauf hin, dass die Aufstellhilfen und somit vermutlich auch die bei neuen Tastaturen farblich unterschiedliche Unterseite aus einer anderen Kunststoffcharge hergestellt wurden. Unter den wenigen Ausreißern befanden sich auch Tasten, die in wenigen Fällen auch wesentlich höhere Bromkonzentrationen aufwiesen, wie bei KU_2 (Abb. 2b). Ob es sich bei diesen Ausreißern um Verunreinigungen im Werk oder einzelne stark

mit Brom belastete Granulate handelt, ist schwer einzuschätzen. Wesentlich wahrscheinlicher ist der Austausch einzelner Tasten aufgrund von Mängeln durch andere Tasten aus einer früheren Produktion.

3.2 Simulierte Deponiebedingungen

Um das Auslaugverhalten von Hausmülldeponien in der methanogenen Phase zu simulieren, wurden basische Lösungen nach Kim et al. (2006) und Stubbings und Harrad (2016) hergestellt. Der pH-Wert des Sickerwassers solcher Deponien liegt typischerweise zwischen 7,5 und 9 (Kjeldsen et al. 2002). Diese Lösungen bestanden aus Suspensionen von Huminsäuren ($1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ OC}$) in deionisiertem Wasser bei einem pH-Wert von 8,5, der mit NaOH eingestellt wurde (Tab. 2 Szenario: Deponie 1). Die Proben wurden bei 50 und 80 °C für einen Zeitraum von 6, 24 und 48 h der Extraktionslösung ausgesetzt (Abb. S3 im zusätzlichen Online-Material).

Typische In-situ-Temperaturen von Hausmülldeponien liegen als Resultat des anaeroben Abbaus zwischen 30 und 65 °C vor (Jafari et al. 2017). Die hohen Temperaturen des in dieser Studie durchgeführten Experiments simulierten Reaktordeponien mit großen Mengen an leicht abbaubaren organischen Abfällen. Solche Deponien sind in Österreich aufgrund der Deponieverordnung 2008 nicht mehr erlaubt (DVO 2008), kommen aber in Entwicklungs- und Schwellenländern immer noch als häufigste Abfallbehandlungsmaßnahme vor. Die höheren Temperaturen sollten in den Versuchen vor allem auch die Auslaugbarkeit beschleunigen, um das Potenzial und langfristige Verhalten der BFRs untersuchen zu können. In Abb. 3a wird die Änderung des Bromgehalts in der Huminsäurelösung dargestellt, wobei sich nur eine geringe Abnahme von 1 % bei 50 °C zeigt und keine bei 80 °C. Die in Abb. 3 abgebildeten Ergebnisse zeigen die finalen Analysen nach 48 h, die nach einem zweiten Waschvorgang (Spülung der Proben) vorgenommen wurden. Die Ergebnisse nach dem ersten Waschvorgang und innerhalb der ersten 6, 24 und 48 h sind in Abb. S3 (zusätzliches Online-Material) dargestellt und zeigen, dass vor allem bei 50 °C eine geringere Bromkonzentration festgestellt werden konnte. Diese Bromreduktionen waren aber auf augenscheinliche Ab-

lagerungen (vermutlich Huminsäure) zurückzuführen, die nach dem zweiten, intensiveren Waschen (Abb. 3a) entfernt wurden. Die zweite angewandte Extraktionslösung bestand aus 20 % Methanol in deionisiertem Wasser und soll Bedingungen in einer Reaktordeponie in der Übergangsphase von der sauren in die methanogene bzw. noch nicht stabile methanogene Phase simulieren. Die Extraktion wurde bei 30 °C durchgeführt und führte nur zu einer geringen und statistisch nicht signifikanten Reduktion des Broms im Kunststoff nach 5 Tagen (Abb. 3b).

3.3 Simulierte Auslaugbedingungen während der Nutzungsphase

Während der Nutzungsphase von Tastaturen werden die Tasten mechanisch betätigt, wodurch es zu einem Hautkontakt mit den Kunststoffen durch einen oder mehrere Finger kommt. Die Finger sondern geringe Mengen an Schweiß ab, die Additive, wie BFRs, aus dem Kunststoff lösen können. Als Modell für die Auslaugbarkeit von BFRs aus Kunststoffen diente in dieser Studie eine Extraktionslösung, die wesentliche Eigenschaften von Schweiß simuliert und der ÖNORM EN 1811:2015-10-15 (2015) entspricht (Zusammensetzung: Tab. 2, Nutzung 1 und 2). Die ÖNORM EN 1811:2015-10-15 (2015) dient der Bestimmung der Nickellöslichkeit (Freisetzung von Nickel durch Schweiß bei langanhaltenden Hautkontakt) von Erzeugnissen, die mit der Haut in Berührung kommen. Mittels RFA wurde der Bromgehalt von jeweils drei Tasten einer neuen Tastatur (K_9) vor und nach der Extraktion in der Kunstschweißlösung untersucht

(Abb. 4). Die Behandlung der Tasten mit der Kunstschweißlösung bei Raumtemperatur (RT, ~23 °C) zeigte, dass eine signifikante Abnahme des Bromgehalts erst ab 14 Tagen ($p=0,015$) zu beobachten war und sich dieser Trend nach 21 Tagen ($p=0,002$) Extraktionsdauer (Abb. 4a) fortsetzte. Bei einer Behandlungstemperatur von 50 °C (Abb. 4b) wurde bereits nach 7 Tagen Brom ausgelaut, wobei dieser Unterschied nicht signifikant war ($p=0,113$). Dieser Trend setzte sich für 14 Tage ($p=0,05$) fort und wurde spätestens nach 21 Tagen signifikant ($p<0,001$). In Abb. 4c sind auch die relativen Bromkonzentrationen, bezogen auf die jeweilige Konzentration vor der Behandlung (entspricht 100 %), dargestellt. Diese Darstellung verdeutlicht den eindeutig abnehmenden Trend der Bromkonzentration mit zunehmender Behandlungsdauer in Kunstschweißlösung. Nach 7 Tagen war kein Rückgang des Bromgehalts bei RT festzustellen, jedoch bei 50 °C, wobei diese Reduktion auf die starke Konzentrationsabnahme einer Einzelprobe zurückzuführen war. Interessanterweise fiel die Abnahme nach 14 Tagen bei 50 °C mit ca. 98,5 % etwas schwächer aus als bei RT mit 97,5 %, während es zu einer Abnahme bei beiden Temperaturen auf 95,5 % nach 21 Tagen kam. Statistisch wurde der Unterschied durch eine zweifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) untersucht, wobei kein signifikanter Unterschied bei den Faktoren Dauer und Temperatur nachgewiesen wurde. Der Grund für die nicht signifikanten Unterschiede liegt in der geringen Konzentrationsabnahme, die wahrscheinlich mit zunehmender Behandlungszeit zugenommen hätte.

4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchung der Tasten und Aufstellhilfen von 19 Tastaturen vom gleichen Typ und Hersteller zeigte einen stark schwankenden Bromgehalt zwischen den Tastaturen mit einem Mediangehalt zwischen 26 und 816 ppm. Somit erfüllten alle Tastaturen den RoHS-Grenzwert von 1000 ppm. Neun Tastaturen wiesen das gleiche Produktionsdatum auf und hatten sehr ähnliche Bromgehalte, woraus sich schließen lässt, dass die eingesetzte Kunststoffcharge sehr homogen war. Innerhalb der einzelnen Tastaturen wurden jeweils alle 105 Tasten und beide Aufstellhilfen untersucht und wiesen einen maximalen Quantilabstand 0,1 bis 0,9, der 80 % der Tasten umfasst, von 61 ppm auf. Einzelne Tasten, vor allem aber die Aufstellhilfen, zeigten stark abweichende Bromkonzentrationen, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, dass diese Kunststoffe nicht aus der gleichen Kunststoffcharge stammten. Bei den unterschiedlichen Bromgehalten der einzelnen Tasten wird angenommen, dass einzelne Tasten aus anderen Chargen mit eventuell geringerer Qualität (bzw. höheren Bromgehalten) stammen könnten. Im Allgemeinen deutet das Vorkommen von unterschiedlichen Bromkonzentrationen auf die Verwendung von Recyclingkunststoffen in den Tastaturen hin. Solche geringen Bromkonzentrationen wurden bereits früher in EAG-Kunststoffen und Konsumgütern gefunden und mit BFR-Verunreinigungen aus EAG-Kunststoffen in Verbindung gebracht (Turner und Filella 2017). Die unterschiedlichen Bromkonzentrationen zeigen auch, dass keine einheitliche Rezeptur der BFRs in den Kunststoffen angewandt wurde und daher die flammhemmenden Eigenschaften durch andere, nicht auf BFRs basierende, Additive erreicht werden mussten, bzw. der Flammenschutz in den Tasten kein explizites Ziel darstellen könnte. Zudem sind die gefundenen Konzentrationen zu gering für eine effektive FlammSchutzwirkung (Alaee et al. 2003; Gallen et al. 2014). Diese Beobachtungen entsprechen zum Teil den Ergebnissen einer früheren Studie (Janđric et al. 2020a), die zeigt, dass EAG-Kunststoffe hinsichtlich BFRs überwiegend unterhalb des RoHS-Grenzwerts lagen. Die Untersuchung des RICs und die Bestätigung durch das FTIR zeigen,

Abb. 3 Simulierte Deponiebedingungen. Relative Bromkonzentration (vor der Extraktion entspricht 100 %) nach **a** 48 h in basischer Huminsäurelösung $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ OC bei 50 °C (hellblau) und 80 °C (dunkelgelb) und nach **b** 5 Tagen in 20 % Methanol-Lösung (hellgrün) bei 30 °C. Die Ergebnisse für die basische Huminsäurelösung wurden nach dem zweiten Waschvorgang erhalten. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 3 Proben

Abb. 4 Simulierte Nutzungsphase. Balkendiagramme der Bromkonzentration in Tasten vor und nach der Extraktion in Kunstschweißlösung bei jeweiliger Versuchsdauer und Temperatur. In **a** und **b** sind die absoluten Bromkonzentrationen vor (hellgrün) und nach (orange) der Behandlung mit Kunstschweißlösung bei **a** Raumtemperatur (~23 °C) und **b** 50 °C abgebildet. In **c** werden die relativen Veränderungen der Bromkonzentrationen bezogen auf vor der Extraktion (0 Tage entspricht 100 %) nach jeweiliger Extraktionsdauer und bei Raumtemperatur (RT, hellblau) und 50 °C (dunkelgelb) dargestellt. Die Balken entsprechen jeweils dem Mittelwert der Bromkonzentration aus jeweils drei Tasten vor und nach der jeweiligen Extraktionsdauer. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Statistische Signifikanz wurde mit zweiseitigem t-Test untersucht und mit * für $p < 0,05$, ** für $p < 0,01$ und *** für $p < 0,001$ gekennzeichnet

dass alle Keyboards aus demselben Polymertyp bzw. Compound hergestellt wurden und dasselbe Material an der Ober- und Unterseite der Tastaturen verwendet wurde.

In weiteren Experimenten wurde die Auslaugung der BFRs während der Nutzungsphase und bei der Deponierung simuliert. Deponiebedingungen wurden einerseits mit einer leicht basischen Lösung, die dispergierte Hu-

minsäure enthielt und andererseits mit einer 20 % Methanol-Lösung nachgeahmt. Die Ergebnisse der Extraktion in basischer Huminsäurelösung deuteten auf eine Störung der RFA-Messung hin, die offensichtlich durch die Ablagerung von Huminsäure auf den Kunststoffen entstand, aber durch ein verstärktes Waschen behoben werden konnte. Eine solche Störung der RFA durch oberflächliche Ablagerungen wurde bereits durch Aldrian et al. (2015) beschrieben, die die RFA als Methode zur Bestimmung des Bromgehalts in Kunststoffen validierten. Nach einem zweiten Waschvorgang konnte nach einer Extraktionsdauer von 48 h in der basischen Huminsäurelösung weder bei 50 °C noch bei 80 °C eine Reduktion der Bromkonzentration beobachtet werden. Die wenigen Studien, die den Einfluss von Temperatur und pH-Wert auf die Auslaugung von BFRs aus Kunststoffen durch Huminsäure untersucht haben, untersuchten im Gegensatz zu dieser Studie das Solvat und nicht den Kunststoff direkt und zeigten gegenläufige Ergebnisse. Dannon-Schaffer et al. (2013) konnten eine höhere PBDE-Extraktion bei pH 9 mit steigender Temperatur zeigen, während ein umgekehrter Trend bei pH 4,5 und 7 beobachtet wurde. Stubbings und Harrad (2016) beobachteten eine stärkere Extraktion bei 80 °C als bei 20 °C für BDE-209 und BDE-99. Beide Studien führten Teile der in den Lösungen gefundenen Konzentrationen auf feinste Partikel zurück, die durch mechanischen Abrieb entstanden waren und nicht durch die Lösung der BFRs. Ein solcher Mechanismus würde sich mit unserer Beobachtung decken, da es zu keiner signifikanten Reduktion des Bromgehalts im Kunststoff kam.

Die Abnahme der Bromkonzentration bei Auslaugung durch Methanol war, wie bereits die Extraktion mit Huminsäure, nicht signifikant. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Studie von Kim et al. (2006), in der die Auslaugbarkeit von Kunststoffen durch Huminsäurelösung ($1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ OC}$), 20 % Methanol-Lösung und destilliertem Wasser verglichen wurde. Diese fanden die höchsten Konzentrationen an BFRs in der Methanol-Lösung gefolgt von der Huminsäurelösung. Diese erhöhte BFR-Konzentration in der Lösung wurde auf Komplexbildung der BFRs mit den Huminsäuren zurückgeführt.

Die Auslaugung mittels Kunstschweißlösung zeigte eine von der Behandlungsdauer abhängige Abnahme der Bromkonzentration, wobei nach 7 Tagen keine signifikante Abnahme verzeichnet wurde. Danon-Schaffer et al. (2013) zeigten, dass bei der Extraktion von BFRs aus Kunststoffen in den ersten 24 h der Behandlung die größte Menge an BFRs in das Lösungsmittel übergeht, wobei die Ablösung von feinsten Partikeln für den raschen Anstieg der Konzentration im Solvat verantwortlich gemacht wurde. Die meisten der von den Autoren untersuchten BDE-Kongenere wurden dabei aber nur langsam extrahiert und erreichten die Sättigung nicht. Diese Ergebnisse zeigten sich konsistent mit der in dieser Studie beobachteten langsamen Abnahme der Bromkonzentration der Tasten.

Lounis et al. (2019) untersuchten die Auslaugbarkeit von Flammenschutzmitteln aus Textilien mit derselben Kunstschweiß-Lösung wie in der vorliegenden Studie. BFRs konnten im Gegensatz zu weniger hydrophoben Flammenschutzmitteln nicht mobilisiert werden. Die Paarung Matrix/Flammenschutzmittel wurde als wichtiger Faktor für die Migration erkannt und die Möglichkeit der Auslaugung weniger hydrophiler Substanzen kann nicht ausgeschlossen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die verwendete Kunstschweißlösung keine Talgkomponenten enthielt, die von Abdallah und Harrad (2018) für eine mögliche Ursache einer erhöhten Hautabsorption von BFRs gehalten wurde.

Zusammenfassend zeigt diese Studie, dass es in allen untersuchten Szenarien zu einer, meist nicht signifikanten, geringen Extraktion von BFRs kommen kann, von der aber nur eine geringe Gefahr für die Umwelt ausgeht. Offen bleibt die Hypothese der sich vom Kunststoff ablösenden kleinen Partikel, die BFRs transportieren können. Die Klärung dieser Hypothese war auf Basis des experimentellen Designs dieser Studie nicht möglich, wurde aber durch die Ergebnisse indirekt unterstützt. Unabhängig vom Transportmechanismus der BFRs in die Umwelt wurde die auslaugbare Menge bereits durch die gesetzlichen Restriktionen reduziert. Daneben sind die Entsorgung und die Behandlungsmöglichkeiten für EAG-Kunststoffe in der EU weitgehend vorgegeben und die direkte Deponierung solcher Kunststoffe (Richtlinie 2012/19/EU) verboten. Die Behandlung mit Kunstschweißlösungen zeigt, dass geringe, aber signifikante Mengen an BFRs aus den Kunststoffen in einer kurzen Zeit abgegeben werden, die zur Bioakkumulation im Menschen führen könnten. Da viele Kunststoffe nach wie vor BFRs enthalten und es nicht ersichtlich ist, welche Produkte aus BFR-haltigen Recyclingkunststoffen bestehen, die zum Teil, wie Tastaturen, täglich im Hautkontakt stehen, ist eine weitere Erforschung des Extraktionsverhaltens während der Nutzungsphase notwendig. Aus den gewonnenen Daten würden die Exposition und die daraus resultierenden Folgen für die Benutzer ermittelt werden, die zu einer Einschränkung des Einsatzes von BFR-haltigen, rezyklir-

ten Kunststoffen führen könnte, wie zum Beispiel dem Einsatz in Produkten, die keinen Hautkontakt haben, oder zur Einführung neuer Grenzwerte für Kunststoffprodukte, die für den Hautkontakt vorgesehen sind.

Funding Open access funding provided by University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU).

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden.

Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen.

Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.

Literatur

- Abdallah, M.A.-E., Harrad, S. (2018): Dermal contact with furniture fabrics is a significant pathway of human exposure to brominated flame retardants. *Environment international* 118:26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.05.027>
- Alaee, M., Arias P., Sjödin A., Bergman A. (2003): An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment international* 29:683–689. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1)
- Alcock, R. E., Sweetman A. J., Prevedouros K., Jones K. C. (2003): Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs. *Environment international* 29:691–698. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00120-X)
- Aldrian, A., Ledersteger, A., Pomberger, R. (2015): Monitoring of WEEE plastics in regards

- to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste management* (New York, N.Y.) 36:297–304. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.025>
- Bi, X., Thomas, G.O., Jones, K.C., Qu, W., Sheng, G., Martin, E.L., Fu, J. (2007): Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in South China. *Environmental science & technology* 41:5647–5653. <https://doi.org/10.1021/es070346a>
- Birnbaum, L.S., Staskal, D.F. (2004): Brominated flame retardants: cause for concern? *Environmental health perspectives* 112:9–17. <https://doi.org/10.1289/ehp.6559>
- Boer, J. de, Wester, P.G., van der Horst, A., Leonards, P.E.G. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122:63–74. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00280-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00280-4)

- Buekens, A., Yang, J. (2014): Recycling of WEEE plastics: a review. *J Mater Cycles Waste Manag* 16:415–434. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0241-2>
- Choi, K.-I., Lee, S.-H., Osako, M. (2009): Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter. *Chemosphere* 74:460–466. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.030>
- Danon-Schaffer, M.N., Mahecha-Botero, A., Grace, J.R., Ikononou, M. (2013): Transfer of PBDEs from e-waste to aqueous media. *The Science of the total environment* 447:458–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.015>
- DVO (2008): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008 – DVO 2008).
- Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M., Knudsen, L.E. (2009): Human internal and external exposure to PBDEs—a review of levels and sources. *International journal of hygiene*

- and environmental health 212:109–134. <https://doi.org/10.1016/j.jbeh.2008.04.005>
- Freegard, K., Coggings, C., Froes, D., Alger, M., Cracknell, P., Maeurer, A., Freer, E., Studts, P., Huisman, J., Morton, R. (2006): Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers; Final Report. The Waste & Resources Action Programme.
- Gallen, C., Banks, A., Brandsma, S., Baduel, C., Thai, P., Eaglesham, G., Heffernan, A., Leonards, P., Bainton, P., Mueller, J.F. (2014): Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products. The Science of the total environment 491–492:255–265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.074>
- Harrad, S., Wit, C.A. de, Abdallah, M.A.-E., Bergh, C., Björklund, J.A., Covaci, A., Darnerud, P.O., Boer, J. de, Diamond, M., Huber, S., Leonards, P., Mandalakis, M., Ostman, C., Haug, L.S., Thomsen, C., Webster, T.F. (2010): Indoor contamination with hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and perfluoroalkyl compounds: an important exposure pathway for people? Environmental science & technology 44:3221–3231. <https://doi.org/10.1021/es903476t>
- Hennebert, P., Filella, M. (2018): WEEE plastic sorting for bromine essential to enforce EU regulation. Waste management (New York, N.Y.) 71:390–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.031>
- Hutzing, O., Thoma, H. (1987): Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: the flame retardant issue. Chemosphere 16:1877–1880. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90181-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90181-0)
- Jafari, N.H., Stark, T.D., Thalhamer, T. (2017): Spatial and temporal characteristics of elevated temperatures in municipal solid waste landfills. Waste management (New York, N.Y.) 59:286–301. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.052>
- Jandric, A., Part, E., Fink, N., Cocco, V., Mouillard, F., Huber-Humer, M., Salhofer, S., Zafiu, C. (2020a): Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability. Journal of hazardous materials 390:121899. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121899>
- Jandric, A., Part, E., Fink, N., Huber-Humer, M., Salhofer, S., Zafiu, C. (2020b): Bromierte Flammenschutzmittel in Elektroaltgeräten: Untersuchung der Brom-Konzentration nach Kunststofftypen und Gerätekategorien mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Österr Wasser- und Abfallw 72:68–76. <https://doi.org/10.1007/s00506-019-00639-7>
- Kim, Y.-J., Osako, M., Sakai, S.-I. (2006): Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics. Chemosphere 65:506–513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.019>
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H. (2002): Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 32:297–336. <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>
- Law, R.J., Herzke, D., Harrad, S., Morris, S., Bersuder, P., Allchin, C.R. (2008): Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. Chemosphere 73:223–241. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.066>
- Liu, X., Yu, G., Cao, Z., Wang, B., Huang, J., Deng, S., Wang, Y., Shen, H., Peng, X. (2017): Estimation of human exposure to halogenated flame retardants through dermal adsorption by skin wipe. Chemosphere 168:272–278. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.015>
- Lorber, M. (2008): Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers // Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers. Journal of exposure science & environmental epidemiology 18:2–19. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500572>
- Lounis, M., Leconte, S., Rousselle, C., Belzunces, L.P., Desauziers, V., Lopez-Cuesta, J.-M., Julien, J.M., Guenot, D., Bourgeois, D. (2019): Fireproofing of domestic upholstered furniture: Migration of flame retardants and potential risks. Journal of hazardous materials 366:556–562. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.110>
- ÖNORM EN 1811:2015-10-15 Referenzprüfung zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen.
- Osako, M., Kim, Y.-J., Sakai, S.-I. (2004): Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. Chemosphere 57:1571–1579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.076>
- Richtlinie 2003/11/EG, Richtlinie 2003/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether).
- Richtlinie 2008/98/EG, Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien.
- Richtlinie 2011/65/EU, Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Neufassung).
- Richtlinie 2012/19/EU, Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (Neufassung).
- Segev, O., Kushmaro, A., Brenner, A. (2009): Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). International journal of environmental research and public health 6:478–491. <https://doi.org/10.3390/ijerph6020478>
- Shaw, S.D., Harris, J.H., Berger, M.L., Subedi, B., Kannan, K. (2014): Brominated Flame Retardants and Their Replacements in Food Packaging and Household Products: Uses, Human Exposure, and Health Effects. In: Snedeker SM (Hrsg) Toxicants in Food Packaging and Household Plastics. Springer London, London, S 61–93
- Sjödin, A., Patterson D. G., Bergman A. (2003): A review on human exposure to brominated flame retardants? particularly polybrominated diphenyl ethers. Environment international 29:829–839. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00108-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00108-9)
- Staskal, D.F., Diliberto, J.J., DeVito, M.J., Birnbaum, L.S. (2005): Toxicokinetics of BDE 47 in female mice: effect of dose, route of exposure, and time. Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology 83:215–223. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfi018>
- Stubbings, W.A., Harrad, S. (2016): Factors influencing leaching of PBDEs from waste cathode ray tube plastic housings. The Science of the total environment 569–570:1004–1012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.107>
- Tang, Z., Huang, Q., Yang, Y., Nie, Z., Cheng, J., Yang, J., Wang, Y., Chai, M. (2016): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and heavy metals in road dusts from a plastic waste recycling area in north China: implications for human health. Environmental science and pollution research international 23:625–637. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5296-7>
- Thomsen, C., Lundanes, E., Becher, G. (2001): Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway. Journal of environmental monitoring : JEM 3:366–370. <https://doi.org/10.1039/b104304h>
- Tue, N.M., Takahashi, S., Subramanian, A., Sakai, S., Tanabe, S. (2013): Environmental contamination and human exposure to dioxin-related compounds in e-waste recycling sites of developing countries. Environmental science. Processes & impacts 15:1326–1331. <https://doi.org/10.1039/c3em00086a>
- Turner, A., Filella, M. (2017): Bromine in plastic consumer products—Evidence for the widespread recycling of electronic waste. The Science of the total environment 601–602: 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.173>
- Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission.
- Verordnung (EU) 2019/1021 Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung).
- Watkins, D.J., McClean, M.D., Fraser, A.J., Weinberg, J., Stapleton, H.M., Sjödin, A., Webster, T.F. (2011): Exposure to PBDEs in the office environment: evaluating the relationships between dust, handwipes, and serum. Environmental health perspectives 119:1247–1252. <https://doi.org/10.1289/ehp.1003271>
- Wit, C.A. de, Alace, M., Muir, D.C.G. (2006): Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. Chemosphere 64:209–233. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.029>

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.