

Schnelltest zur Identifikation von HBCDD oder dessen Alternative PolyFR in Polystyrol-Hartschaumstoffabfällen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Martin Schlummer^{a*}, Jörg Vogelsang^b, Dominik Fiedler^a, Ludwig Gruber^a, Gerd Wolz^a

^a Fraunhofer Institute IVV, Recycling Plastics, 85354 Freising, Deutschland

^b BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Deutschland

* Korrespondierender Autor: martin.schlummer@ivv.fraunhofer.de

Highlights:

- Hexabromcyclododecan (HBCDD) wurde in den Anhang A der Liste der persistenten, organischen Schadstoffe (POP) der Stockholm-Konvention aufgenommen.
- Das Recycling von HBCDD-haltigen Polystyrol (PS)-Hartschaumstoffabfällen ist nicht mehr erlaubt.
- Eine Untersuchungsmethode zur Erkennung von HBCDD in PS-Hartschaumstoffen wird vorgestellt.
- HBCDD wird durch eine schnelle Lösungsmittelextraktion aus dem PS-Hartschaumstoff herausgelöst und mittels RFA-Analyse (Röntgenfluoreszenzanalyse) erkannt. Die Verwendung eines RFA-Handgeräts eignet sich als Vor-Ort-Untersuchungsmethode zur Einstufung von PS-Hartschaumstoffabfällen aus dem Abbruch für eine bestimmungsgemäße Abfallbehandlung.

Zusammenfassung:

Das bromierte Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCDD) wurde in den Anhang A der Liste der persistenten, organischen Schadstoffe (POP) der Stockholm-Konvention aufgenommen. Damit sind Produktion und Verwendung von HBCDD verboten und das Recycling von HBCDD-haltigen Hartschaumstoffabfällen unterliegt Restriktionen. Als Ersatzstoff für HBCDD in PS-Hartschaumstoffen für die Verwendung als Dämmstoff in Gebäuden wurde ein spezielles, polymeres bromiertes Flammschutzmittel (PolyFR) entwickelt. In Zukunft ist darüber zu entscheiden, ob PS-Hartschaumstoffabfälle zu verbrennen sind (mit HBCDD) oder recycelt werden können (ohne HBCDD). Dafür ist eine geeignete und schnelle Vor-Ort-Methode zur Unterscheidung zwischen HBCDD-haltigen und HBCDD-freien Hartschaumstoffen erforderlich. Hier stellen wir eine Untersuchungsmethode zur Erkennung von HBCDD-haltigem EPS oder XPS vor. Das Testverfahren basiert auf der Tatsache, dass PolyFR (ein bromiertes polymeres Makromolekül) im Gegensatz zu HBCDD (einer niedermolekularen Substanz) durch das verwendete Lösungsmittel nicht extrahierbar ist. Nach der schnellen Extraktion des HBCDD wird das bromierte Flammschutzmittel durch eine Bromanalyse unter Verwendung eines RFA-Handgeräts erkannt und quantifiziert. Die Methode wurde erfolgreich an 27 Polystyrol-Proben (PS-Hartschaumstoffe und EPS-Rohstoffperlen) angewendet, wobei die Proben ohne jegliche Informationen über das verwendete Flammschutzmittel bereitgestellt wurden. Das Vorhandensein von HBCDD wurde bei allen HBCDD-positiven Proben im Test bestätigt. Ein Robustheitstest ergab eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode: HBCDD-haltige und HBCDD-freie Proben wurden bei Standardabweichungen bezogen auf die quantitativen Ergebnisse von weniger als 14 % korrekt erkannt. Darüber hinaus stimmen die RFA-Testergebnisse gut mit den im Labor mittels GC-FID (Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor) durchgeführten HBCDD-Nachweisen überein.

Schlüsselworte: PS-Hartschaumstoff, EPS, XPS, HBCDD, PolyFR, Abbruchabfälle, Analyse, POP

Dieser Text basiert auf einer englischsprachigen Veröffentlichung in Waste Management & Research (DOI: 10.1177/0734242X15589783).

1 Einführung

Expandierte und extrudierte Polystyrol-Hartschaumstoffe (EPS und XPS, im Folgenden als PS-Hartschaumstoffe bezeichnet), die als Dämmstoffe in Gebäuden eingesetzt werden, werden gemäß den bauaufsichtlichen Anforderungen mit einem Flammschutzmittel additiviert. Das bromierte Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCDD) wurde hierzu ausgewählt und es ist seit mehr als 50 Jahren im Gebrauch (Alaee et al., 2003).

Im Jahr 2008 klassifizierte die Europäische Union HBCDD aufgrund seiner PBT-Eigenschaften (persistent, bioakkumulierbar und toxisch) als besonders besorgniserregenden Stoff (SVHC, Substances of Very High Concern) und 2011 wurde es in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen (EU, 2011). Nach dem 21. August 2015 sind Produktion und Anwendung von HBCDD in PS-Hartschaumstoffen innerhalb der EU nur noch möglich, wenn auf Antrag eine zeitlich befristete Genehmigung durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) und der Europäische Kommission gewährt wird. Dieser Antrag auf Genehmigung wurde im Februar 2014 gestellt, bis jetzt ist allerdings noch keine endgültige Entscheidung gefallen (ECHA, 2015).

Auf globaler Ebene wurde HBCDD am 9. Mai 2013 in den Anhang A (Beseitigung durch Zerstörung) in die Liste der langlebigen, organischen Schadstoffe (POP) der Stockholm-Konvention aufgenommen (UN, 2013). Diese Entscheidung bedeutet ein Verbot der Produktion und Verwendung von HBCDD und HBCDD-haltigen Produkten. Auf Antrag kann auch hier eine zeitlich begrenzte Ausnahmegenehmigung für die Produktion und Verwendung von HBCDD in PS-Hartschaumstoffen (EPS, XPS) in Gebäuden erteilt werden.

In Reaktion auf die absehbare Entwicklung der Gesetzgebung wurden Alternativen zu HBCDD entwickelt, um HBCDD in PS-Hartschaumstoffen für Anwendungen als Dämmstoffe in Gebäuden zu ersetzen (EPA, 2014). Das größte Marktpotential wird einem speziellen, polymeren bromierten Flammschutzmittel (PolyFR) zugeschrieben (Beach et al., 2013).

Um eine effiziente Entsorgung zukünftiger PS-Hartschaumstoffabfälle garantieren zu können, ist eine geeignete Testmethode erforderlich, die zwischen HBCDD-haltigen und HBCDD-freien Hartschaumstoffen unterscheiden kann. Abfälle werden als „HBCDD-frei“ angesehen, wenn der HBCDD-Gehalt unterhalb eines noch zu definierenden Grenzwertes („maximaler POP-Gehalt“, engl. „low POP content“), definiert und vereinbart durch die Stockholm- und Basel-Konventionen, liegt. Ansonsten sind derartige Abfälle in einer Weise zu entsorgen, die den POP-Gehalt zerstört oder irreversibel transformiert oder sie sind anderweitig umweltgerecht zu entsorgen. Die erforderliche Nachweisgrenze (LOD) einer Testmethode lässt sich aus den typischen HBCDD-Gehalten in normalen Dämmstoffen ableiten, die im Bereich zwischen 0,5 und 3,0 Gew.-% liegen (EXIBA, 2014). In Übereinstimmung mit den Stockholm- und Basel-Konventionen wird aktuell für HBCDD ein maximaler POP-Gehalt von 100 ppm oder 1000 ppm diskutiert. Daher wäre es sinnvoll, zur Sicherheit einen LOD unterhalb von 50 ppm zu erreichen. Diese Anforderungen werden mit Laborverfahren auf dem gegenwärtigen Stand der Technik erfüllt. Diese basieren auf GC-MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometer) oder LC-MS (Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometer) und erreichen LODs für den Nachweis von HBCDD in Wasser oder in Sedimenten im niedrigen ppb-Bereich (Eljarrat and Barcelo, 2004; Fromme et al., 2014; Kemmlin et al., 2009; Thuresson et al., 2012; Rani et al., 2014).

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde in verschiedenen Studien zum Aufspüren bromierter Flammschutzmittel in der Raumluft und in Kunststoffabfällen eingesetzt (Allen et al., 2008; Allen et al., 2013; Kajiwara et al., 2009; Schlummer et al., 2007). Diese Analysetechnik ist schnell, einfach und ein geeignetes Mittel für den Nachweis von Brom mit LODs unter 5 ppm (z. B. Takigami et al., 2009). Allerdings kann die RFA nicht zwischen verschiedenen bromierten Flammschutzmitteln unterscheiden.

Im Gegensatz zu Hausstaub oder komplexen Kunststoffabfällen werden in PS-Hartschaumstoffen nur wenige Typen von bromierten Flammschutzmitteln eingesetzt. In der Vergangenheit enthielten mehr als 95% der flammgeschützten PS-Hartschaumstoffe HBCDD. Beim PolyFR ist zu erwarten, dass es in der Zukunft einen hohen Marktanteil bei PS-Hartschaumstoffen erreichen wird. Dies erleichtert die Aufgabe zur Unterscheidung der PS-Hartschaumstoffe mit HBCDD von denen, die zulässige Alternativen enthalten entscheidend. HBCDD und PolyFR unterscheiden sich im Molekulargewicht (642 Da gegenüber > 100000 Da), im Dampfdruck und in der Löslichkeit. Insbesondere der letztgenannte Aspekt gab einen Ansatzpunkt für die Entwicklung einer einfachen Testmethode, indem nämlich die niedrige Löslichkeit von PolyFR zu einer signifikant unterschiedlichen Extrahierbarkeit der beiden bromierten Flammschutzmittel aus PS-Hartschaumstoffen führt.

Daher war es das Ziel der aktuellen Studie, die Extrahierbarkeit von HBCDD und PolyFR aus PS-Hartschaumstoffen und zugehörigen Rohstoffen zu testen und den Bromanteil in diesen Extrakten zu quantifizieren. In Kombination mit dem gesicherten Wissen über den Typ des eingebrachten Flammschutzmittels wurde mit diesem Ansatz eine schnelle und kosteneffiziente Untersuchungsmethode zur HBCDD-Erkennung in PS-Hartschaumstoffen und zur sicheren Unterscheidung von PolyFR entwickelt.

2 Materialien und Methoden

2.1 Materialien

25 PS-Hartschaumstoffproben, 19 EPS und 6 XPS, wurden durch fünf europäische Produzenten von EPS und XPS bereitgestellt. Zusätzlich standen zwei Rohmaterialproben (EPS-Rohstoffperlen) von einem Rohstoffhersteller zur Verfügung. Als Probenbezeichnung für den Blindtest wurden Probencodes bestehend aus dem Materialtyp (EPS, XPS oder Rohstoffperlen) und einer fortlaufenden Nummer vergeben.

Aceton p. A. wurde von VWR (Darmstadt, Deutschland) bezogen. Als Referenz für die Kalibrierung diente das von einem PS-Hartschaumstoffhersteller in technischer Qualität zur Verfügung gestellte HBCDD. Von dem in Aceton gelösten HBCDD wurden fünf Kalibrierungsstandards mit Bromkonzentrationen von 5 bis 1000 ppm hergestellt.

2.2 Methoden

2.2.1 Allgemeiner Ansatz

Die vorgeschlagene Analysenmethode verwendet zur Feststellung, ob die Hartschaumstoff- oder EPS-Rohstoffproben ein bromiertes Flammschutzmittel enthalten oder nicht, ein Röntgenfluoreszenzanalyse-Handgerät (RFA). Für die Erkennung des HBCDD nutzt der Test die Tatsache, dass HBCDD eine niedermolekulare, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung ist, während PolyFR ein Polymer mit erheblich geringerer Löslichkeit ist. Daraus folgernd wurde angenommen, dass sich HBCDD aus PS-Hartschaumstoffen extrahieren lässt, aber PolyFR nicht.

Es ist bekannt, dass PS-Hartschaumstoffe in Aceton schrumpfen, aber das Polymer sich nicht vollständig auflöst (Wolf and Molinari, 1973). Stattdessen bildet sich ein Aceton-haltiges Polymergel und ein polymerfreier Aceton-Überstand. Extrahierbare Verbindungen wie HBCDD verteilen sich zwischen Aceton-Überstand und Polymergel, während das PolyFR sich nicht aus dem Polymergel löst.

2.2.2 Methoden zum Nachweis von Brom

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde mit einem Tischgerät (Spectrolab 2000) unter Verwendung der Standardmessmethode des Instrumentenherstellers (Spectro) durchgeführt. HBCDD-Standardlösungen mit Konzentrationen von 5 bis 100 ppm wurden in mit Prolene®-Folien verschlossene RFA-Probenküvetten und alternativ in vorgereinigte Preforms (7 ml, Höhe 40 mm) aus Polyethylenterephthalat (PET)

Übersetzung durch den IVH, Heidelberg (Freigegeben durch BASF)

gefüllt, die mit PP-Standarddeckeln (Durchmesser 32 mm) verschlossen wurden. Beide Probenformen wurden auf das RFA-Autosampler-Karussell gesetzt und die Bromanalyse erfolgte unter Verwendung dreier unterschiedlicher Targets, jeweils für 150 Sekunden, insgesamt also 450 Sekunden.

Um die Eignung der Methode für den Vor-Ort-Einsatz zu testen, wurde eine RFA-Handgerät (XL2 Air, Analyticon) eingesetzt. Beide bereits auf dem RFA-Tischgerät vermessenen HBCDD-Standardreihen (in Küvetten und Preforms) wurden auf den handgehaltenen-Analysator in einer Probenkammer aufgesetzt und für 5-10 Sekunden unter Verwendung einer für PVC-Proben entwickelten RFA-Kalibrierung gemessen.

Zusätzlich wurden drei weitere handgehaltene Analysatoren auf ihre Eignung für einen Bromnachweis getestet.

Die **Gleitfunkenpektroskopie** (SSS) wurde unter Verwendung des SSS2-Instrument (Iosys, Deutschland) zur Analyse von PS-Hartschaumstoff untersucht. Der SSS-Sensor wurde auf die PS-Hartschaumstoffoberfläche gesetzt und die Messung gestartet. Weiterhin wurden PS-Hartschaumstoffe mit einem **Raman-Spektroskopie-Handgerät** (FirstDefender RM, Analyticon) und einem Hand-**Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FTIR)** (TrueDefender FTX, Analyticon) untersucht.

2.2.3 Nachweis von Brom in PS-Hartschaumstoffen

Die PS-Hartschaumstoffe wurden in Stücke von 4 x 4 x 2 cm geschnitten und auf das Autosampler-Karussell des RFA-Tischgerätes gesetzt. Die RFA-Messung des Broms erfolgte unter Verwendung der internen Kalibrierung des RFA-Geräts.

2.2.4 Erkennung von HBCDD in PS-Hartschaumstoffen und EPS-Rohstoffperlen

Das folgende Vorgehen stellte sich als praktikabler Ansatz heraus und wurde zum Test der 25 PS-Hartschaumstoffproben und zwei Rohmaterialproben verwendet. 2 g PS-Hartschaumstoff wurden in ein 300 ml PP-Gefäß gegeben und 5 g Aceton hinzugefügt. Das Lösemittel bewirkte ein Schrumpfen des PS-Hartschaumstoffes zu einem Polymergel und dabei wird einen Überstand aus ca. 3 g klarem Acetonextrakt freigesetzt.

Die EPS-Rohstoffperlen wurden 5 Minuten mit Aceton behandelt, dies führte zu einem Quellen der Rohstoffperlen und zur Freisetzung von HBCDD in den Überstand.

Die Überstände wurden in PET-Preforms gegeben, die mit PP-Deckeln verschlossen wurden. Die Bromgehalte der Extrakte wurden der RFA-Messung unterzogen und die Bromgehalte wurden unter Verwendung der beim Messen der HBCDD-Standards ermittelten Kalibrierungskurve berechnet.

2.2.5 Robustheitstest der HBCDD-Untersuchungsmethode

Aus den zur Verfügung stehenden Proben wurden acht EPS- und XPS-Proben ausgewählt. Diese wurden anhand der oben beschriebenen Methode unter Verwendung von 2 g PS-Hartschaumstoff und 5 g Aceton pro Probe analysiert. Die vom PS-Gel separierten Extrakte wurden mit RFA-Hand- und Tischgeräten gemessen. Das Verfahren wurde von 10 verschiedenen Personen durchgeführt (7 Personen rekrutierten sich aus Laborfachkräften des Fraunhofer-Instituts IVV und 3 Personen aus dem Mitarbeiterstab ohne jegliche Laborerfahrungen). Jede Person analysierte sechs dieser acht PS-Hartschaumstoffe.

2.2.6 Quantifizierung von HBCDD

Zur Quantifizierung von HBCDD in den Proben, von denen man weiß, dass sie extrahierbares HBCDD enthalten, wird angenommen, dass sich der HBCDD-Gehalt aus dem Bromgehalt des Extrakts und dem

Verdünnungsfaktor der Extraktion berechnen lässt. Dies erscheint solange sinnvoll, wie der Verteilungskoeffizient, $K_{\text{ex,gel}}$, des HBCDD zwischen beiden Phasen, Extrakt und PS-Gel, gleich oder nahe 1 ist.

Zum Testen der Gültigkeit dieser Annahme wurde $K_{\text{ex,gel}}$ in HBCDD-positiven Proben durch Trennung von Gel und Extrakt und Messung beider Phasen mit einem RFA-Tischgerät ermittelt. Die Verteilungskoeffizienten wurden aus dem Verhältnis aus HBCDD-Konzentration im Extrakt ($C_{\text{HBCDD,ex}}$) und HBCDD-Konzentration im PS-Gel ($C_{\text{HBCDD,gel}}$) berechnet, das gleich dem entsprechenden Verhältnis der Bromkonzentrationen ist (Gleichung (1)).

$$\text{Gleichung (1)} \quad K_{\text{ex,gel}} = C_{\text{HBCDD,ex}} / C_{\text{HBCDD,gel}} = C_{\text{Br,ex}} / C_{\text{Br,gel}}$$

Dieser Quantifizierungsansatz wurde abschließend auf die im oben beschriebenen Robustheitstest gewonnenen Daten angewendet.

2.2.7 LC-MS-Untersuchung

In den Extrakten zweier Proben waren die Bromgehalte geringfügig erhöht. Diese Extrakte wurden mittels LC-MS-Analyse untersucht (Thermo Finnigan TSQ Quantum Ultra AM). Über ein T-Stück wurden die Extrakte mit 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ über eine Spritzenpumpe direkt in das System injiziert und vor dem Eintritt in die Sprühkammer mit 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ Eluent (Methanol/Wasser, 1:1) verdünnt. Die LC-MS-Analyse wurde im HESI-Modus betrieben (Streuspannung 3000 V, Verdampfungstemperatur 350 °C) und im Massebereich von 200 - 1000 Dalton wurden negative Ionen nachgewiesen.

2.2.8 GC-FID-Analyse

Die PS-Hartschaumstoffe wurden in Tetrahydrofuran (10 Gew.-%) gelöst und durch Zusatz der fünffachen Menge Ethanol (EtOH) ausgefällt. Die Überstände wurden von den PS-Gelen separiert und nach Durchlaufen eines 0,45- μm -PTFE-Spritzenfilters der GC-FID-Analyse unterzogen. Die GC-FID-Analyse wurde an einem Thermo-TraceGC, ausgestattet mit einer 15-m-GC-Säule (ZB-5HT inferno, 0,25 mm x 0,1 μm) unter Verwendung eines split/splitless Injektors bei 250 °C durchgeführt. Die GC-Temperatur begann bei 180 °C (4 Min) und wurde bis 270 °C (20 K/min, 4 min) in einer ersten Rampe und bis 320 °C (20 K/min, 6 Min) in einer zweiten Rampe erhöht.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Nachweis des Broms

Die Gleitfunken-spektroskopie (SSS) erwies sich für die Bromanalyse bei Konzentrationen von 0,5 - 3 Gew.-% als nicht effektiv, höchstwahrscheinlich wegen der geringen Materialdichte der PS-Hartschaumstoffproben. Für die Extrakte war SSS insgesamt kein geeigneter Ansatz.

Erst kürzlich beschrieben Ghosal und Fang (2015), dass bromierte Flammschutzmittel sich möglicherweise mit einem Raman-Spektroskopie-Handgerät in starren Kunststoffen und dichten PU-Schaumstoffen nachweisen lassen. Allerdings waren innerhalb dieser Studie die Tests mit dem Raman-Spektroskopie-Handgerät an PS-Hartschaumstoffproben nicht erfolgreich. Unterschiede zwischen HBCDD-positiven und -negativen Proben wurden nicht erzielt, höchstwahrscheinlich aufgrund des hohen in der PS-Hartschaumstoffmatrix vorhandenen Luftanteils.

Genau wie mit dem Raman-Messgerät ließen sich mit dem FTIR-Handgerät keine Unterschiede zwischen HBCDD-positiven und -negativen Proben nachweisen. Im Gegensatz dazu bewies das RFA-Tischgerät, dass es ein empfindliches und lineares Nachweiswerkzeug für Brom darstellt, wie in [Abbildung 1](#) dargestellt.

Die Nachweisgrenze (LOD, berechnet für den niedrigsten Kalibrierungsstandard) liegt bei 5 ppm.

Übersetzung durch den IVH, Heidelberg (Freigegeben durch BASF)

Standardlösungen wurden in mit 4- μ m-PP-Folie abgedichteten Standardküvetten und in PET-Preforms mit PP-Deckel gemessen. Wie erwartet wurde das Fluoreszenzsignal durch die Absorption aufgrund der Dicke des PP-Deckels vermindert. Durch Vergleich von 40 Messungen berechneten wir eine gleichmäßige Minderung um den Faktor $0,64 \pm 0,02$ (Mittelwert \pm Standardabweichung).

Für die in den PET-Preforms gemessenen Bromgehalte ergibt sich damit immer eine Unterschätzung des wahren Bromgehaltes. Allerdings lassen sich die wahren Konzentrationen aufgrund der Stabilität des Minderungsfaktors berechnen. Zur Qualitätssicherung werden tägliche Messungen der Kontrollstandards empfohlen.

Das RFA-Handgerät wurde mit denselben Standards in Küvetten und Preforms, geprüft. Bei erheblich kürzerer Messdauer konnte nachgewiesen werden, dass so auch ein empfindlicher und linearer Nachweis für Brom möglich ist, wie in Abbildung 2 dargestellt.

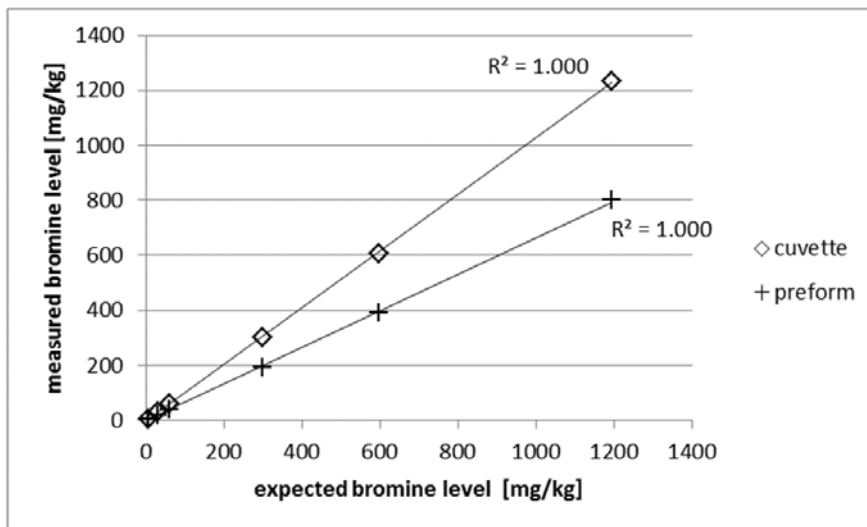


Abbildung 1: Kalibrierungskurven der gemessenen vs. der erwarteten Bromgehalte, nachgewiesen mit dem RFA-Tischgerät. Die obere Linie zeigt die in RFA-Küvetten erlangten Ergebnisse, die untere die in PET-Preforms gemessenen Ergebnisse.

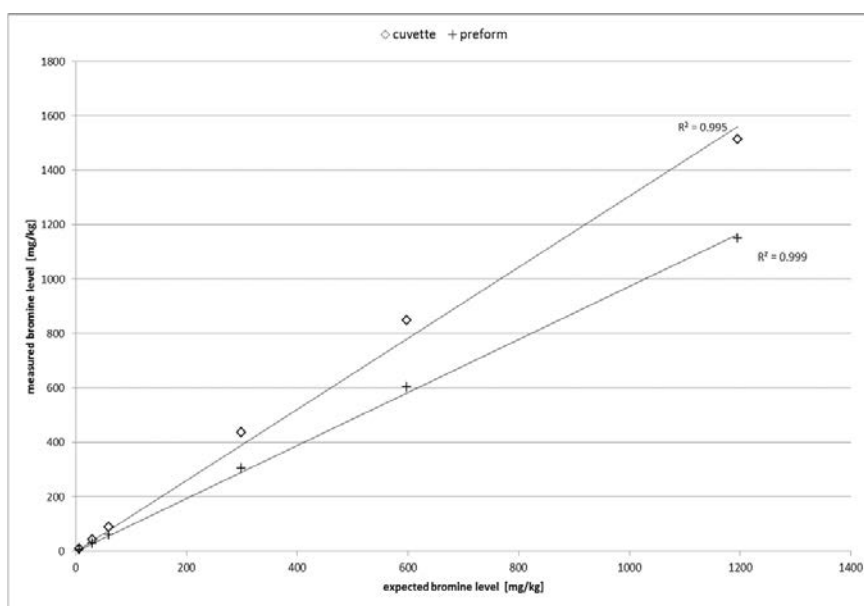


Abbildung 2: Gemessene vs. erwartete Bromgehalte, nachgewiesen mit dem RFA-Handgerät.

Bei einer gewählten Messdauer von 10 s lag die Nachweisgrenze allerdings verglichen mit dem Tischinstrument 2- bis 3-mal höher. Auch hier wurde bei der Verwendung von PET-Preforms für die Fluoreszenzsignale eine stabile, aber geringfügig niedrigere Minderung festgestellt und zwar um einen Faktor von $0,71 \pm 0,03$ (Mittelwert \pm Standardabweichung), der die Berechnung der realen Bromgehalte ermöglicht. Wie beim RFA-Tischgerät werden zur Qualitätssicherung tägliche Messungen der Kontrollstandards empfohlen, um diesen Faktor sicherzustellen.

3.2 Ergebnis der RFA-Analyse für PS-Hartschaumstoffproben und Extrakte

Mit dem RFA-Tischgerät wurden die Bromgehalte von den PS-Hartschaumstoffproben und den entsprechenden Extrakten gemessen.

Die Bromgehalte der Extrakte wurden unter Verwendung der Kalibrierungskurve der HBCDD-Standards in den Preforms zur Korrektur der gemessenen Daten durch die oben beschriebene RFA-Signalminderung berechnet. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der in den PS-Hartschaumstoffproben und zugehörigen Extrakten nachgewiesenen Bromgehalte als auch die Beurteilung der Testergebnisse.

Wie Tabelle 1 zeigt, haben die meisten PS-Hartschaumstoffe Bromgehalte über 1000 ppm, mit einer Ausnahme (Probe EPS-9), die keinen signifikanten Bromgehalt aufweist. Die Bromgehalte der zugehörigen Extrakte lassen sich allerdings in zwei Gruppen aufteilen. Eine Probengruppe enthält Anteile über 700 ppm, die das Vorhandensein signifikanter Anteile extrahierbarer bromierter Verbindungen anzeigen, höchstwahrscheinlich HBCDD. Die andere Probengruppe enthält nur minimale Bromgehalte (max. 50 ppm). Diese niedrigen Gehalte werden als extrahierbare Anteile von Oligomeren des PolyFR interpretiert, während der Hauptteil des bromierten Additives in der Polymermatrix verbleibt.

Zur Unterscheidung der Extraktgehalte des aus HBCDD stammenden Broms einerseits und aus PolyFR Oligomeren andererseits wurde ein Schwellenwert für den Bromgehalt festgelegt. Als pragmatischer Ansatz wurde definiert, dass der Bromgehalt im Extrakt für den Nachweis von HBCDD doppelt so hoch sein muss wie die höchste beim Nachweis in PolyFR-haltigen PS-Hartschaumstoffen gemessene Bromkonzentration, also 100 ppm. Wenn die Bromgehalte von Extrakten höher als 100 ppm lagen, wurden die untersuchten PS-Proben so eingestuft, dass sie HBCDD als extrahierbare, bromierte Verbindung enthalten, und als HBCDD-positiv gekennzeichnet (vergleiche Tabelle 1).

In Probe XPS-4 wurde im Extrakt ein Bromgehalt von 305 ppm gemessen, während der Gehalt im PS-Hartschaumstoff einer der höchsten war. Dieser Messwert ist hoch im Vergleich mit Proben mit PolyFR, aber niedrig verglichen mit eindeutig HBCDD-positiven Proben. Daher ist das Vorhandensein beider Flammenschutzmitteladditive, PolyFR und HBCDD, in der Probe sehr wahrscheinlich.

Der Untersuchungsmethode wurde auch auf expandierbare EPS-Rohstoffperlen angewendet, die jedoch mehr Zeit zur Bildung eines Polymergels benötigen. Tabelle 1 zeigt Bromgehalte in den EPS-Rohstoffperlen und in den zugehörigen, 5 Minuten nach der Zugabe von Aceton vom Polymergel separierten Extrakten. Die Bromgehalte in Extrakten von EPS-Rohstoffperlen sind geringer als die von PS-Hartschaumstoffen. Dies liegt höchstwahrscheinlich an einer niedrigen HBCDD-Diffusionsrate von einer EPS-Rohstoffperle in den Extrakt. Als ein Ergebnis sind niedrigere Extraktgehalte in HBCDD-positiven EPS-Rohstoffperlen gegenüber den Hartschaumstofftests zu erwarten. Allerdings erreichten Extrakte von HBCDD-positiven EPS-Rohstoffperlen noch Gehalte von > 500 ppm.

Tabelle 1: In PS-Hartschäumen und EPS-Perlen sowie in ihren entsprechenden Extrakten gemessene Bromgehalte (n.b.: Nicht bestimmt).

Probenbezeichn.	PS-Hartschaumstoff: Brom [mg/kg]	Extrakt: Brom [mg/kg]	Testergebnis	Testergebnis stimmt mit den Angaben des Herstellers überein	Bemerkung
EPS-1	8727	2372	HBCDD	Ja	
EPS-2	5245	1235	HBCDD	Ja	
EPS-3	6619	5	Kein HBCDD	Ja	
EPS-4	8491	24	Kein HBCDD	Ja	
EPS-5	3350	2528	HBCDD	Ja	
EPS-6	4747	42	Kein HBCDD	Ja	
EPS-7	1501	734	HBCDD	Ja	
EPS-8	2562	1108	HBCDD	Nein	Durch LC-MS-Analyse bestätigtes Vorhandensein von HBCDD
EPS-9	3	n.d.	Kein FR	Ja	
EPS-10	2786	1967	HBCDD	Ja	
EPS-11	3354	34	Kein HBCDD	Ja	
EPS-12	1960	970	HBCDD	Ja	
EPS-13	2121	8	Kein HBCDD	Ja	
EPS-14	4304	1745	HBCDD	Ja	
EPS-15	3814	25	Kein HBCDD	Ja	
EPS-16	3697	1437	HBCDD	Ja	
EPS-17	2717	20	Kein HBCDD	Ja	
EPS-18	1062	885	HBCDD	Ja	
EPS-19	3245	20	Kein HBCDD	Ja	
XPS-1	6599	1595	HBCDD	Ja	
XPS-2	14070	41	Kein HBCDD	Ja	
XPS-3	6217	2631	HBCDD	Ja	
XPS-4	10300	305	Geringe Anteile von HBCDD	Nein	Durch LC-MS-Analyse bestätigtes Vorhandensein von HBCDD, möglicherweise durch Verwendung von Recyclat
XPS-5	9122	4495	HBCDD	Ja	
XPS-6	8778	48	Kein HBCDD	Ja	
Perlen-1	6030	5	Kein HBCDD	Ja	
Perlen-2	5192	518	HBCDD	Ja	

3.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Angaben zum Flammschutzmittel der Probenlieferanten

Nach Durchführung der Tests wurden die Ergebnisse mit den Angaben der Probenlieferanten verglichen (Tabelle 1). Die Testergebnisse bestätigten die Angaben in allen Fällen. Für Probe EPS-9 wurde keinerlei Vorhandensein bromierter Additive angezeigt. Die analysierten geringen Gehalte scheinen auf einer analytische Störgröße zu beruhen oder die Untergrenze (Nachweisgrenze) des Detektors anzuzeigen.

Für Probe EPS-8 wurde das Nichtvorhandensein von HBCDD durch den Lieferanten angegeben. Allerdings stellte unser Test einen hohen Gehalt an extrahierbarem Brom fest. Eine LC-MS-Analyse des Extrakts bestätigte das Vorhandensein von HBCDD.

Wie oben diskutiert scheint Probe XPS-4 sowohl PolyFR als auch eine extrahierbare bromierte Verbindung zu enthalten. Die LC-MS-Analyse des Extrakts zeigte das Vorhandensein von HBCDD, allerdings im Vergleich mit der Probe EPS-8 mit wesentlich niedrigerem Anteil. Es wird davon ausgegangen, dass diese niedrigen HBCDD-Gehalte von älteren recycelten PS-Hartschaumstoffen stammen, die möglicherweise bei der Produktion dieser XPS-Probe verwendet wurden.

3.4 Halbquantitative HBCDD-Analyse

Die in PS-Hartschaumstoffextrakten gemessenen Bromgehalte können zur Ermittlung des in den PS-Hartschaumstoffen selbst vorhandenen HBCDD-Anteils verwendet werden. Dafür gelten zwei Voraussetzungen: a) die Kenntnis des Verteilungskoeffizienten von HBCDD zwischen Extrakt und PS-Gelphase, $K_{\text{ex,gel}}$, und b) die Richtigkeit der Annahme, dass das gesamte extrahierbare Brom vom HBCDD stammt. Die letztgenannte Annahme kann als realistisch angesehen werden, wenn man bedenkt, dass in fast allen in der Vergangenheit produzierten EPS- und XPS-Produkten HBCDD eingesetzt wurde. Der Verteilungskoeffizient ist allerdings nicht in der Literatur zu finden und wurde deshalb experimentell ermittelt. Acht HBCDD-positive Proben wurden untersucht und die berechneten Verteilungskoeffizienten in Tabelle 2 zusammengefasst.

Weil die meisten berechneten Verteilungskoeffizienten nahe bei 1,0 liegen (Mittelwert 0,96, relative Standardabweichung 21 %), wurde beschlossen, für die halbquantitative HBCDD-Analyse einen Wert von 1,0 zu verwenden. In diesem Fall lassen sich die HBCDD-Gehalte in PS-Hartschaumstoffen ($C_{\text{(HBCDD, PS-Hartschaumstoff)}}$) wie folgt berechnen: Multiplikation der Bromkonzentration der Extrakte mit der Massensumme ($m_T = m_{\text{Aceton}} + m_{\text{PS-Hartschaumstoff}}$) und Division der Ergebnisse durch die der Analyse zugeführte PS-Hartschaumstoffmasse und durch den Bromanteil im HBCDD (d.h. 75 Gew.-%) (Gleichung (2)).

$$\text{Gleichung (2)} \quad C_{\text{(HBCDD, PS-Hartschaumstoff)}} = C_{\text{(Br, ex.)}} * m_T / (0.75 * m_{\text{PS-Hartschaumstoff}})$$

Diese Halbquantifizierung wurde mit zehn Proben mit hohen Bromextrakten durchgeführt. Die berechneten HBCDD-Gehalte sind in Abbildung 3 dargestellt und mit den aus direkten Brombestimmungen von PS-Hartschaumstoffen berechneten HBCDD-Gehalten verglichen (die Bromgehalte wurden durch 0,75 geteilt, dem HBCDD-Bromanteil). Vergleichbare HBCDD-Gehalte ergaben sich nur für drei von zehn Proben. In den anderen sieben Fällen sind die aus den Extrakten errechneten HBCDD-Gehalte wesentlich höher als die der direkten Messungen. Die direkten Messungen der Hartschaumgehalte sind allerdings unerwartet niedrig und liegen außerhalb des normalen Bereichs der von den Produzenten angegebenen HBCDD-Gehalte. Diese ist damit begründbar, dass die Röntgenstrahleneindringtiefe in die Polymermatrix im niedrigen mm-Bereich liegt. Beim Messen von PS-Hartschaumstoffen durchdringen die Röntgenstrahlen sowohl die PS-Matrix als auch die in den Proben eingeschlossene Luft, wodurch sich eine Reihe von Phasenschnittstellen ergeben. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl von Reflektionen der fluoreszierenden Röntgenstrahlen, die im Ergebnis nicht die Detektormesszelle des Röntgengerätes erreichen.

Tabelle 2: Experimentell ermittelte HBCDD-Verteilungskoeffizienten zwischen Extrakt und PS-Gelphase, $K_{\text{ex,gel}}$

Proben-code	Bromkonzentration im PS-Gel [mg/kg]	Bromkonzentration im Extrakt [mg/kg]	Verteilungs-koeffizient
EPS-1	2729	3020	1,11
EPS-5	3198	2325	0,73
EPS-10	2966	1820	0,61
EPS-12	1180	1101	0,93
EPS-14	2662	2496	0,94
EPS-16	1361	1593	1,17
XPS-3	3128	3557	1,14
XPS-5	5385	5745	1,07
		Mittelwert	0,96
		RSD (%)	21%

Die Proben EPS-1, EPS-5, EPS-10 und EPS-16 weisen vergleichbare Gehalte auf, während die berechnete HBCDD-Konzentration von Probe EPS-2 nahezu der von Probe EPS-12 liegt. Im Vergleich zu EPS weisen die Proben XPS-3 und XPS-5 höhere HBCDD-Gehalte auf. Dies war zu erwarten, weil XPS für seine höheren HBCDD-Gehalte gegenüber EPS bekannt ist. Allerdings wies die HBCDD-haltige XPS-1 eine HBCDD-Konzentration unter 10000 ppm HBCDD auf. Dies erscheint realistisch unter Berücksichtigung der durch die direkte Messung des PS-Hartschaumstoffes ermittelten niedrigen Bromgehalts für diese Probe.

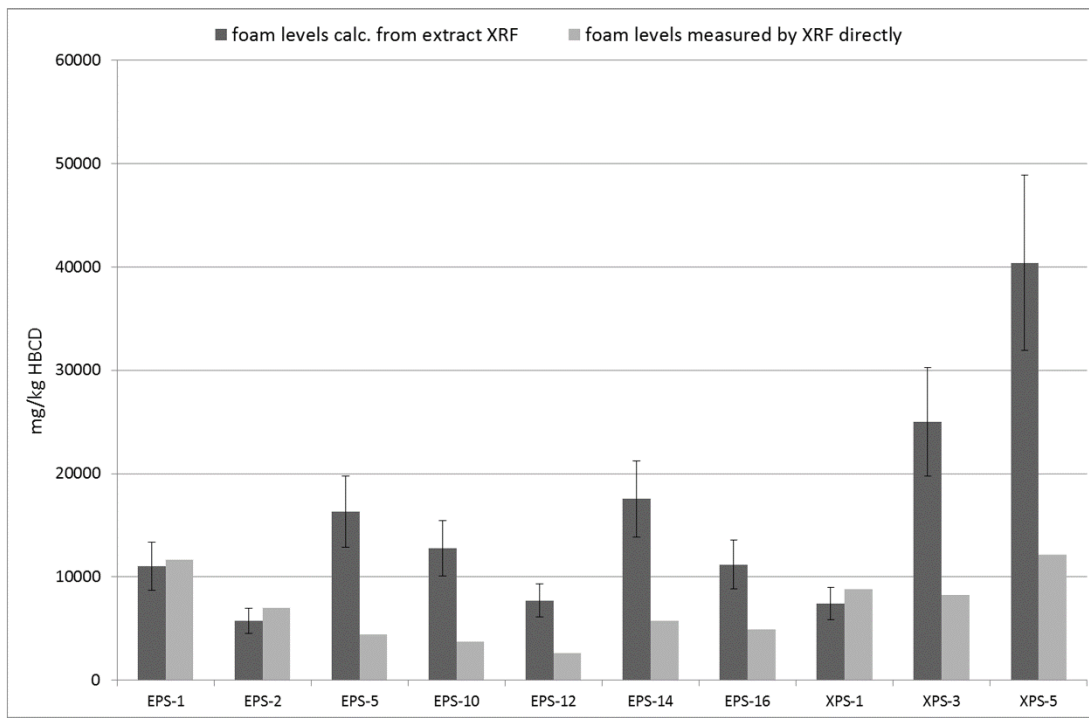


Abbildung 3: HBCDD-Gehalte von zehn PS-Hartschaumproben, berechnet aus RFA-Messungen der Extrakte (dunkle Balken) und direkt ermittelt durch RFA-Analyse in PS-Hartschäumen (helle Balken)

3.5 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Abschließend führten zehn Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts IVV den Test nach Vorschrift eigenständig durch, sieben Personen waren Laborfachkräfte und drei Personen ohne jegliche Laborerfahrungen. Jede Testperson analysierte sechs von acht Proben und stellte Extrakte von 2 g PS-Hartschaumstoffproben in PET-Preforms her. Dies ergab einen Datensatz von 60 RFA-Handgerätedaten sowie errechneten

Gehalte in den Hartschaumstoffen. Zusätzlich wurden die Extrakte mit einem RFA-Tischgerät gemessen. Beide Datensätze werden in [Abbildung 4](#) dargestellt und identifizieren EPS-1, EPS-2, EPS-5, EPS-10 und XPS-1 eindeutig als HBCDD-positive Proben und EPS-11, EPS 15 und XPS-2 als HBCDD-negativ. Die RFA-Ergebnisse stimmen gut mit denen der GC-FID-Daten überein und – sofern verfügbar – mit den Herstellerinformationen über die HBCDD-Gehalte. Alle Hartschaumstofftests wurden als Blindtests durchgeführt. Die 100%-Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den Herstellerdaten (vergleiche [Tabelle 1](#)) zeigt eine hohe Genauigkeit des in dieser Publikation vorgeschlagenen Schnelltestverfahrens.

Weiterhin zeigen die RFA-Daten in [Abbildung 4](#) eine geringe Standardabweichung (RSD) der Daten der einzelnen PS-Hartschaumstoffproben mit RSD 7-14 % mit dem RFA-Handgerät und RSD 7-16 % mit dem RFA-Tischgerät gemessen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Daten durch 10 verschiedene Personen erhoben wurden und 60 unabhängig präparierte Proben und RFA-Messungen beinhalten, zeigt die vorgeschlagene Methode eine hohe Reproduzierbarkeit und Robustheit.

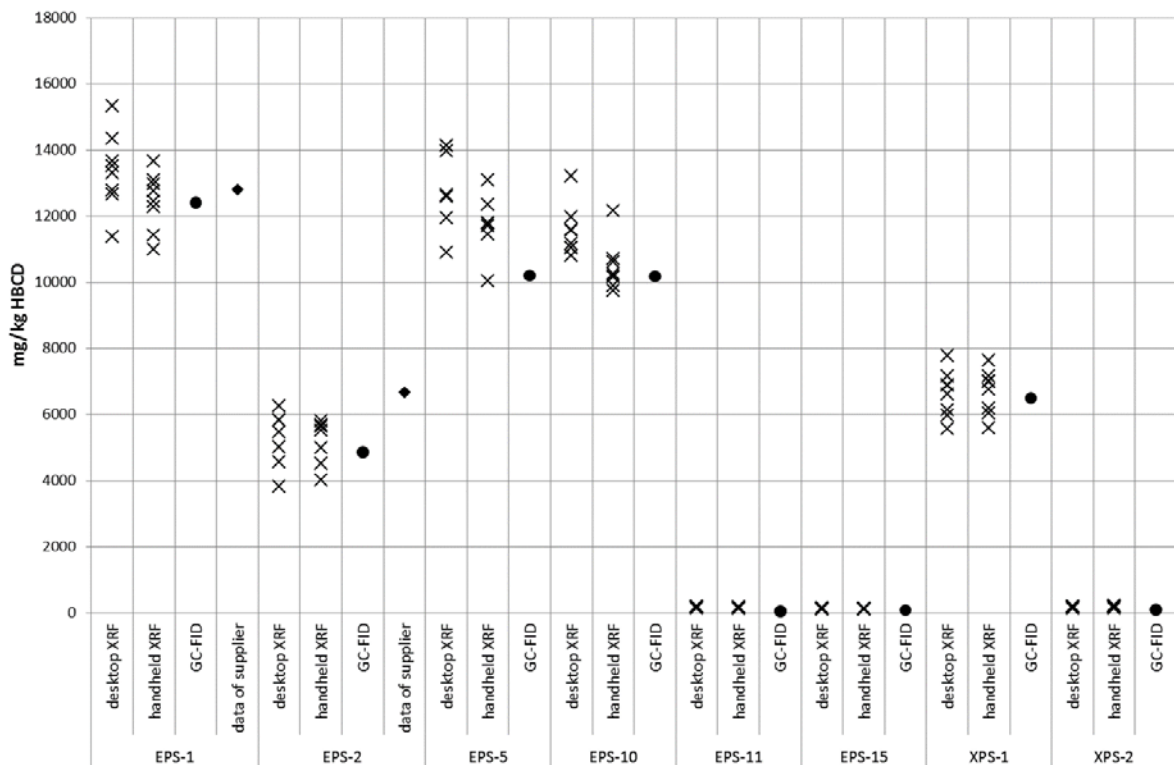


Abbildung 4: HBCDD-Daten von 8 ausgewählten PS-Hartschaumstoffproben, errechnet aus RFA-Handgerät- und RFA-Tischgerätmessungen der Extrakte (X, 6-8 Datenpunkte pro Probe), verglichen mit durch GC-FID (schwarzer Punkt) ermittelten HBCDD-Gehalten und Herstellerdaten von Proben EPS 1 und EPS 2 (schwarze Raute).

4 Ausblick

4.1 Anwendbarkeit einer Extraktionsmethode als Vor-Ort-Test

Für eine kommerzielle Anwendung der Methode sind eine einfache Handhabung und geeignete Gefäße auszuwählen, die aus einem Material bestehen müssen, das nicht durch Aceton gelöst bzw. geschädigt wird. Die Messungen der Extrakte lassen sich einfach in PET-Preforms mit PP-Deckel durchführen. Die Extraktion selbst lässt sich in jedem Gefäß mit einem Mindestvolumen von 250 ml durchführen. Vorzugsweise besitzt das Gefäß eine breite Öffnung zum Einfüllen des PS-Hartschaumstoffes und einen Deckel mit Tülle zum sicheren Abgießen des Extrakts. Solche Gefäße sind bei Anbietern von Laborausstattungen erhältlich.

Als Vor-Ort-Methode wäre folgendes Vorgehen sinnvoll: Der PS-Hartschaumstoff wird in ein geeignetes Gefäß gefüllt und das in den PET-Preforms bereitgehaltene Aceton über den PS-Hartschaumstoff gegossen. Nach dem Lösungsvorgang gießt man den Extrakt zurück in die PET-Preform. Nach dem Verschließen mit dem PP-Deckel ist der Extrakt für die Messung mit dem RFA-Handgerät bereit.

Basierend auf der Annahme, dass a) die Nachweisgrenze (LOD) für Brom mit RFA-Handgeräten bei 10 ± 2 ppm liegt und b) die vorgeschlagene Extraktion (2 g Hartschaum und 5 g Aceton) das Brom um einem Faktor von 3,5 verdünnt, lässt sich die LOD der Methode zu 35 ± 7 ppm Brom, entsprechend 47 ± 9 ppm HBCDD, berechnen.

4.2 Behandlung von PS-Hartschaumstoffabfällen durch Anwendung des vorgeschlagenen HBCDD-Schnelltests

Der HBCDD-Schnelltest lässt sich auf PS-Hartschaumstoffabfälle anwenden, die im Zuge eines Abbruchs, der Entkernung oder der Sanierung alter Gebäude anfallen. Unter der Voraussetzung, dass die PS-Hartschaumstoffdämmung normalerweise nur von einem Hersteller stammt, kann der HBCDD-Gehalt im Abfall eines bestimmten Gebäudes durch einen einfachen Vor-Ort-Test, wie in Kapitel 4.1 vorgeschlagen, analysiert werden. Zur Verbesserung der Gültigkeit einer solchen Methode wird empfohlen, für jede Etage des Gebäudes einen Test durchzuführen. HBCDD-freier Abfall kann dem Recycling zugeführt werden. Bei einem positiven HBCDD-Nachweis ist die zu wählende Behandlungsoption die Zerstörung in einer Müllverbrennungsanlage mit Energierückgewinnung (Mark et al., 2015). Alternativ könnte die CreaSolv®-Technologie zur Anwendung gelangen, die nachweislich bromierte Flammenschutzmittel von Styrol-Kunststoffen separieren kann (Schlummer et al., 2006). Allerdings ist diese noch nicht im industriellen Maßstab verfügbar und daher bis jetzt nicht als eine Methode zur HBCDD-Zerstörung oder zur Bromrückgewinnung durch die Basel-Konvention anerkannt.

Die Entsorgung der Testbehältnisse kann in den Hausmüll erfolgen, dies gilt sowohl für das Gefäß mit dem gequollenen PS-Gel als auch für die den Acetonextrakt enthaltende PET-Preform.

4.3 Eingangskontrolle für Recyclinganlagen oder die EPS-Hartschaumstoffproduktion

Der Test lässt sich auch für die Eingangskontrolle in Recyclinganlagen oder bei der EPS-Hartschaumstoffproduktion einsetzen. In beiden Fällen ist das PS-Hartschaumstoffmaterial meist wesentlich dichter als normaler PS-Hartschaumstoff. In Recyclinganlagen wird häufig aus Kostengründen für den Transport zusammengepresster (kompaktierter) PS-Hartschaumstoff eingesetzt. Für die Produktion von EPS-Hartschaumstoff werden EPS-Rohstoffperlen verwendet, die eine hohe Dichte besitzen.

Ungeachtet dessen kann das Extraktionsverfahren auch auf zusammengepresste PS-Hartschaumstoffe oder EPS-Rohstoffperlen angewendet werden; auch wenn die Lösung länger dauert (> 5 Minuten).

Für Recyclinganlagen ist in jedem Fall ein RFA-Handgerät zu empfehlen, weil es sich als schnelles Werkzeug zur Unterscheidung zwischen Proben mit und ohne bromierte Additive einsetzen lässt. Nur Brompositive Proben erfordern den speziellen HBCDD-Extraktionstest.

4.4 Nachweis von PolyFR

Zu guter Letzt lässt sich das vorgeschlagene Untersuchungsverfahren als eine Methode zum Nachweis des Flammenschutzmittels PolyFR einsetzen. Es kann zu einem wichtigen Analysewerkzeug für die Eingangskontrolle und Qualitätssicherung für die EPS-Rohstoffperlen bei der EPS-Hartschaumstoffproduktion werden.

Alternative quantitative Ansätze einer spezifischen Analyse polymerer Additive sind außerordentlich kompliziert. Sie können Größenausschluss-Chromatographie und eine anschließende massenspektrometrische Erkennung (LC-MS) umfassen. Wie auch immer, PolyFR ist keine Einzelverbindung, sondern ein

aus unterschiedlich langen Ketten bestehendes Polymer. Zur Entwicklung und Harmonisierung einer leistungsfähigen Analyseverfahren für PolyFR sind molekulare Mindestgrößen, geeignete Detektoren und Massenbereiche festzulegen und zu akzeptieren. Der vorgeschlagene Ansatz ist wesentlich einfacher, schneller und erfordert nicht derart spezifische Informationen.

5 Danksagung

Die Finanzierung dieser Studie erfolgte zu einem großen Teil durch die BASF SE, Deutschland, der für diese finanzielle Unterstützung Dank ausgesprochen wird.

6 Literaturzitate

Alaee, M., Arias, P., Sjodin, 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.

Allen, J.G., McClean, M.D., Stapleton, H.M., Webster, T.F., 2008.

Linking PBDEs in house dust to consumer products using X-ray fluorescence. Environmental Science & Technology 42, 4222-4228.

Allen, J.G., Stapleton, H.M., Vallarino, J., McNeely, E., McClean, M.D., Harrad, S.J., Rauert, C.B., Spengler, J.D., 2013.

Exposure to flame retardant chemicals on commercial airplanes. Environ Health-Glob 12.

Beach, M.W., Beaudoin, D.A., Beulich, I., Bloom, J.C., Davis, J.W., Hollnagel, H.M., Hull, J.W., King, B., Kram, S., Lukas, C., Matteucci, M., Morgan, T., Stobby, B., 2013.

New Class Of Brominated Polymeric Flame Retardants for use in Polystyrene Foams. Cell Polym 32, 229-236.

ECHA, 2015:

Opinion on an Application for Authorisation for Hexabromocyclododecane (HBCDD), alpha-hexabromocyclododecane, beta-hexabromocyclododecane, gamma-hexabromocyclododecane.

Use: Manufacture of flame retarded expanded polystyrene (EPS) articles for use in building applications.

ECHA/RAC/SEAC: AFA-O-0000004949-56-12/D.

From: ECHA (2015):

<http://echa.europa.eu/documents/10162/0144eda8-0377-4cc6-aa94-c0de9a5a9456>
(accessed April 17, 2015)

Eljarrat, E., Barcelo, D., 2004.

Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples. Trac-Trend Anal Chem 23, 727-736.

EPA, 2014:

Flame retardant alternatives for hexabromocyclododecane (HBCD). Final Report.

EPA Publication 740R14001. From EPA (2014):

http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-06/documents/hbcd_report.pdf
(assessed April 17, 2015)

EU, 2011:

Commission Regulation (EU) No

143/2011 of 17 February 2011 amending Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 of the

European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals ('REACH'). Official Journal of the European Union L 44/2, 18.2.2011.

EXIBA, 2014:

Environmental Product Declaration on Extruded Polystyrene (XPS) Foam Insulation with HBCD flame retardant.

Declaration No. EPDEXI-20140154-IBE1-EN. Date of issue 12.11.2014.

Fromme, H., Hilger, B., Kopp, E., Miserok, M., Volkel, W., 2014.

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCDD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany.

Environment International 64, 61-68.

Ghosal S, Fang H, 2015.

Raman spectroscopy based identification of flame retardants in consumer products using an acquired reference spectral library.

Talanta 132, 635-40

Kajiwara, N., Sueoka, M., Ohiwa, T., Takigami, H., 2009.

Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles.

Chemosphere 74, 1485-1489.

Kemmlin, S., Herzke, D., Law, R.J., 2009.

Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-Regulation and determination in materials.

J Chromatogr A 1216, 320-333.

Mark FE, Vehlow J, Dresch H, Dima B, Grüttner W, Horn J, 2015.

Destruction of the flame retardant hexabromocyclododecane in a full-scale municipal solid waste incinerator.

Waste Management & Research 33, 165-174

Rani, M., Shim, W.J., Han, G.M., Jang, M., Song, Y.K., Hong, S.H., 2014.

Hexabromocyclododecane in polystyrene based consumer products: An evidence of unregulated use.

Chemosphere 110, 111-119.

Schlummer, M., Gruber, L., Maurer, A., Woiz, G., van Eldik, R., 2007.

Characterisation of polymer-fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management.

Chemosphere 67, 1866-1876.

Schlummer, M., Maurer, A., Leitner, T., Spruzina, W., 2006.

Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). Waste Management & Research 24, 573-583.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S., 2009.

Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan.

Chemosphere 76, 270-277.

Thuresson, K., Bjorklund, J.A., de Wit, C.A., 2012.

Tri-decabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 1: Levels and profiles.

Science of the Total Environment 414, 713-721.

UN, 2013

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

Depositary notifications: C.N.934.2013.TREATIES-XXVII.15 (Amendment to Annex A:

<https://treaties.un.org/doc/Publication/CN/2013/CN.934.2013-Eng.pdf>).

Weil, E.D., Levchik, S.V., 2007.

Flame retardants for polystyrenes in commercial use or development.

J Fire Sci 25, 241-265.

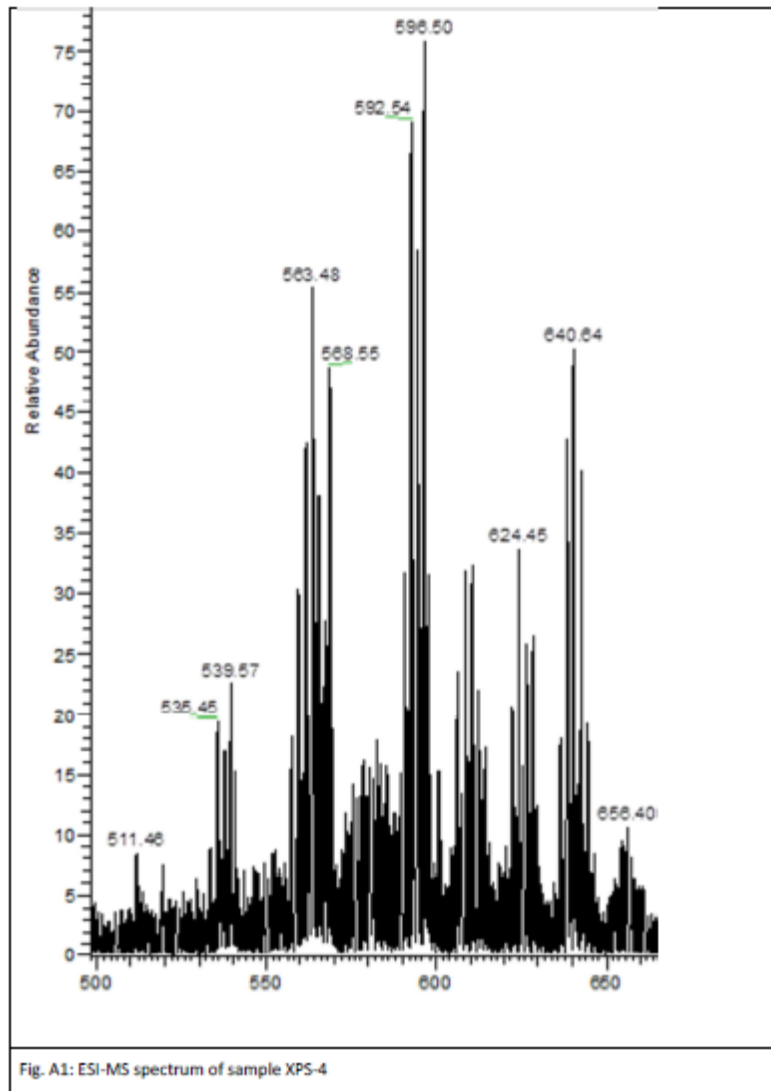
Wolf, B.A., Molinari, R.J., 1973.

True cosolvency. Acetone/diethylether/polystyrene.

Die Makromolekulare Chemie 173, 241-245.

7 Zusatzinformationen

Die LC-(ESI)-MS-Analyse von Extrakten der Proben EPS-8 und XPS-4 zeigte klar eine bromierte Verbindung mit dem Isotopenmuster von HBCDD (636,6, 638,6, 640,6, 642,6). Der Anteil von HBCDD in Probe EPS-8 ist mindestens viermal höher als in Probe XPS-4 (Vergleichsverhältnis 640/592).



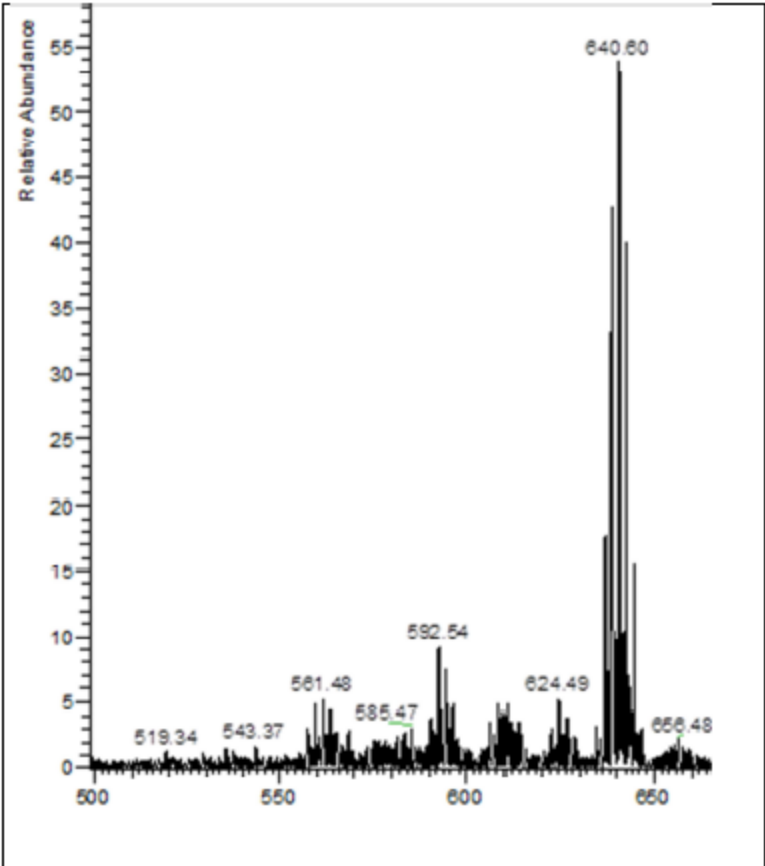


Fig. A2: ESI-MS spectrum of sample EPS-8