

Stoffinformationen zu besonders besorgniserregenden Stoffen

Hexabromcyclododecan

Dieses Informationsblatt beschreibt das Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD), dessen Vorkommen und Verwendung, chemikalienrechtliche Aspekte, Risiken für die Umwelt und für die menschliche Gesundheit sowie Alternativen.

1 Vorkommen und Verwendung

Hexabromcyclododecan (HBCD) wird als Flammschutzmittel eingesetzt und ist seit Anfang der 1960er Jahre auf dem Markt. Flammschutzmittel zögern die Entzündung von brennbarem Material heraus und verlangsamen die Flammausbreitung. Dadurch lassen sich Brände teilweise ganz verhindern oder die Fluchtzeiten verlängern.

In Dämmplatten wird HBCD seit den 1980er Jahren genutzt [1]. Hauptsächlich wird es in extrudierten und expandierten Polystyrolschäumen (XPS und EPS) verwendet, die in der Bauindustrie als Isolier- und Dämmmaterial dienen. Außerdem kann es in hochschlagfestem Polystyrol (HIPS) vorkommen, das beispielsweise für Gehäuse von elektrischen und elektronischen Geräten verwendet wird. Auch in Textilbeschichtungen von Polstermöbeln und Autotextilien sowie in Matratzen wird HBCD eingesetzt [2]. Die Produktion von HBCD in der EU belief sich 2005 auf 6.000 Tonnen. Je nach Anwendungsgebiet liegt der HBCD-Anteil im Polymer (EPS, XPS, HIPS) bei 0,7 bis 25 Gewichtsprozent [3]. Im Jahr 2007 wurden in der EU 11.000 Tonnen verbraucht [4]. Basierend auf Produktionsdaten wurden die Emissionen von HBCD in die Umwelt 2008 in Europa auf 500 kg in die Luft, 1900 kg in Oberflächenwasser und 6300 kg in Abwasser geschätzt [4].

2 Eigenschaften

Die Grundstruktur eines HBCD-Moleküls besteht aus einem Ring, der von 12 Kohlenstoffatomen gebildet wird. Sechs dieser Kohlenstoffatome sind mit je einem Brom- und einem Wasserstoffatom verbunden, die anderen sechs Kohlenstoffatome jeweils mit zwei Wasserstoffatomen. Insgesamt kann HBCD 16 verschiedene Stereoisomere bilden. Stereoisomere sind chemische Verbindungen mit gleicher Summenformel und Struktur, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung. Technisches HBCD enthält im Wesentlichen die drei Diastereomere (Stereoisomere, die sich nicht wie Bild- und Spiegelbild verhalten) α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD [2]. Je nach Produzent und Technisierungsgrad liegt der Anteil von γ -HBCD bei 70-95 %, für α -HBCD und für β -HBCD zwischen 3 und 30 % [6].

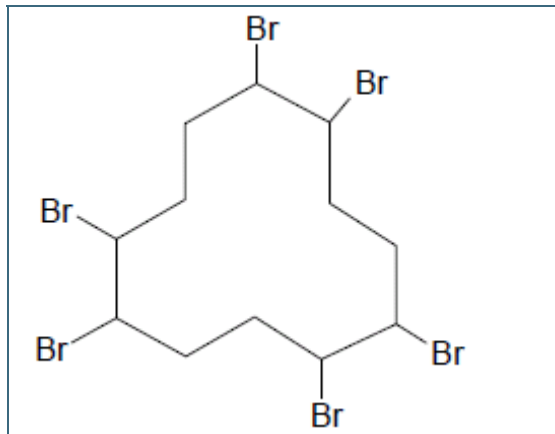


Abb. 1:
Beispielhafte Strukturformel von Hexabromcyclododecan (HBCD)

HBCD ist ein additives Flammschutzmittel, d.h. es wird bei der Produktion nachträglich zum Polystyrol dazugemischt und geht keine chemische Verbindung mit der Kunststoffmatrix ein. HBCD hat einen niedrigen Dampfdruck und ist somit schwer flüchtig. Es neigt aber dazu, an Partikeln zu adsorbieren [7].

HBCD gehört zu den bromierten Flammschutzmitteln. Das ist eine Gruppe von Flammschutzmitteln, die Brom in ihrer Strukturformel aufweisen. Die weltweit meistproduzierten bromierten Flammschutzmittel sind Decabromdiphenylether (DecaBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und Hexabromcyclododecan (HBCD). Viele dieser Substanzen sind in der Umwelt schwer abbaubar und reichern sich in Lebewesen an. Im Brandfall und bei unkontrollierter Entsorgung können sie hochgiftige bromierte Dioxine und Furane bilden [8]. Abhängig von der Ausgangsverbindung und von den Verbrennungsbedingungen können unterschiedliche Mengen an Dioxinen und Furanen entstehen.

3 Rechtliches

Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) hat HBCD im Jahr 2008 wegen seiner umweltgefährlichen Eigenschaften als sogenannten "besonders Besorgnis erregenden Stoff" („substance of very high concern“, SVHC) identifiziert. HBCD gilt als **persistent**, d.h. dieser Stoff verbleibt sehr lange in der Umwelt. Außerdem ist HBCD **bioakkumulierend**, d.h. es kann sich in Lebewesen anreichern, und **toxisch**, also giftig. Liegen diese Eigenschaften kombiniert vor, erfolgt eine chemikalienrechtliche Einstufung als PBT-Stoff.

Am 17. Februar 2011 wurde HBCD in den Anhang XIV der EG-Verordnung Nr. 1907/2006 über die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) eingetragen. HBCD unterliegt damit dem im Chemikalienrecht neu eingeführten Zulassungsverfahren. Dieses zielt darauf ab, die betreffenden Stoffe mittelfristig aus dem Markt zu entfernen, um die menschliche Gesundheit bzw. die Umwelt vor unerwünschten Wirkungen der betreffenden Stoffe zu schützen.

Für zulassungspflichtige Stoffe gilt ein generelles Herstellungs- und Verwendungsverbot ab dem sogenannten "Ablauftermin", der ebenfalls im REACH-Anhang XIV tabelliert ist. Für HBCD ist dieser Ablauftermin der 21. August 2015. Nach diesem Ablauftermin darf ein zulassungspflichtiger Stoff ausschließlich mit einer Ausnahmegenehmigung ("Zulassung") befristet verwendet oder hergestellt werden. Die zuständige Europäische Kommission erteilt solche Zulassungen nur dann, wenn der Antragsteller nachweisen kann, dass er die mit der speziellen Verwendung des betreffenden Stoffes einhergehenden Risiken angemessen beherrscht oder wenn der gesamtgesellschaftliche Nutzen diese Risiken überwiegt.

Im Jahr 2008 schlug Norwegen HBCD zur Aufnahme in die Liste der persistenten organischen Schadstoffe („POPs“ – persistent organic pollutants = langlebige organische Schadstoffe) der Stockholmer Konvention vor, da es mit Luftströmungen global über weite Strecken transportiert wird und sich in Lebewesen anreichert. Die Aufnahme in die POP-Liste wird derzeit überprüft. Die Stockholmer Konvention ist eine internationale Übereinkunft (derzeit 151 Staaten) über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für sogenannte „POPs“. In die OSPAR-Konvention (Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt im Nordost-Atlantik aus 15 europäischen Staaten) wurde HBCD als prioritärer Stoff aufgenommen. Begründung hierfür war der Langstreckentransport von HBCD in der Umwelt.

Nach derzeitigem Kenntnisstand liegen für HBCD keine Grenzwerte für Anwendungen oder in Umweltmedien vor.

4 Risiken für die Umwelt

Spuren von HBCD lassen sich überall auf der Welt in der Luft, im Wasser und im Boden nachweisen. Selbst an entlegenen Orten wie z.B. in der Arktis haben die Konzentrationen im Laufe der Jahre stetig zugenommen [1]. Wegen seines geringen Dampfdruckes wird HBCD vermutlich hauptsächlich adsorbiert an Partikeln in der Luft transportiert.

HBCD ist in der Umwelt persistent, d.h. nur schwer abbaubar. Für Wasserorganismen ist es giftig (toxisch). In Toxizitätstests an Daphnien (Wasserflöhen) wurden 2,6 bis 3,6 µg HBCD/l als höchste Konzentrationen ermittelt, bei denen noch keine statistisch signifikanten Wirkungen nachweisbar waren [sogenannte "No Observed Effect Concentration" (NOEC)]. Eine akute Toxizität von HBCD bei Säugetieren wurde nicht festgestellt [6].

Studien haben gezeigt, dass HBCD sich aus der Umwelt oder über die Nahrungskette in Fischen, Vögeln und Säugetieren anreichern kann (Bioakkumulation bzw. Biomagnifikation) [1]. Beispielsweise wurde im Fettgewebe von weiblichen Eisbären in der Arktis eine durchschnittliche Konzentration von 26 µg/kg Nassgewicht nachgewiesen. Bestimmungen von HBCD in Polardorschen ergaben durchschnittlich bis zu 12 µg HBCD/kg im Fettanteil [6].

HBDC findet sich sowohl in der Muttermilch als auch im menschlichen Blut in geringen Konzentrationen, die jedoch kein Risiko für den Menschen bedeuten [8]. Als Hauptaufnahmeweg für HBCD in den Körper gilt der Verzehr von Nahrungsmitteln. Daneben kann Hausstaub eine gewisse Rolle spielen, mit dem HBCD beim Einatmen in den Körper gelangen kann. In Hausstaubproben aus deutschen Haushalten wurden HBCD-Konzentrationen von durchschnittlich 0,7 mg/kg trockenem Staub bestimmt [9].

Da HBCD vor allem als additives Flammschutzmittel in Dämmstoffen eingesetzt wird, muss auf Grund der langen Lebensdauer solcher Dämmmaterialien beispielsweise im Hausbau (bis zu 100 Jahre) auch nach dem Herstellungs- und Verwendungsverbot für HBCD noch mit lange andauernden Emissionen in die Umwelt gerechnet werden.

5 Umweltrelevanz in Bayern

Von März 2011 bis März 2012 wurden im Rahmen eines Projektes an der Luftmessstation des Lufthygienischen Landesüberwachungssystems Bayern (LÜB) am LfU in Augsburg, die einen städtischen Hintergrund repräsentiert, Konzentrationen von 3 bis 13 pg HBCD/m³ Luft gemessen. Der Jahresmittelwert lag bei 7 pg/m³ (1 pg entspricht 1 millionstel µg)[10].

In Weidelgrasproben aus dem Jahr 2006 aus dem direkten Umfeld einer bayerischen Schredderanlage wurden am LfU im Rahmen einer Diplomarbeit HBCD-Konzentrationen zwischen 2 und

25 µg/kg Trockensubstanz (TS) bestimmt. In der Anlage werden verschiedene Materialien wie Schrott/ Metall/ Nutzeisen, Papier/ Glas/ Holz, Bauschutt, Kunststoffe/ Folien/ Teppiche sowie Computer- und Elektronikschrott zerkleinert. Diese Schredderanlage stellt eine Punktquelle für die Emission von HBCD dar, bei der die Schadstoffbelastung mit zunehmender Entfernung abnimmt. Analysen von Weidelgrasrückstellproben von ländlichen Gebieten ergaben Werte zwischen 0,6 und 8 µg HBCD/kg TS [11].

Im Staubniederschlag im direkten Umfeld einer Verwertungsanlage, die sich auf Elektronikschrott und Kabel spezialisiert hat, bestimmte das LfU im Mai 2011 nach einem Verpuffungsereignis einen HBCD-Gehalt von 4 mg/kg TS. Auch andere bromierte Flammschutzmittel wurden in der Probe gefunden [11].

In Klärschlämmen aus kommunalen bayerischen Kläranlagen bestimmte das LfU in den Jahren 2008 und 2009 HBCD-Konzentrationen von < 2 bis 340 µg/kg TS (Medianwert 53 µg/kg TS) [12]. Im Vergleich dazu wurden im Rahmen einer Diplomarbeit im Jahr 2010 Bioabfall- und Grüngutkomposte auf HBCD untersucht. In den Proben von bayerischen Kompostierungsanlagen konnten am LfU HBCD-Konzentrationen zwischen 9 und 1010 µg/kg TS bestimmt werden (Medianwert 41 µg/kg TS) [13].

In Schwebstoffen aus der Sächsischen Saale/Joditz in der Nähe von Hof fand das LfU im Herbst 2010 und im Jahr 2011 stark erhöhte HBCD-Konzentrationen (40 bis 70 mg/kg TS). Zur Klärung der Ursache wurde der ausgefaulte Klärschlamm der Kläranlage Hof untersucht. Er enthielt etwa 4 mg HBCD/kg TS. Auch Biofilme aus Abwasserkanälen (Sielhaut) wurden untersucht. Deren Gehalte lagen zwischen 0,04 und 14 g/kg TS. Quelle der Emissionen ist eine Textilfirma, die unter anderem für die Automobilindustrie produziert. Ab Herbst 2012 wird diese Firma ein Ersatzprodukt verwenden, so dass die HBCD-Belastungen des Abwassers zurückgehen werden.

Ab einem Einzugsgebiet von > 100.000 Einwohner sind die Betreiber bayerischer Kläranlagen verpflichtet, einen Bioakkumulationsteich anzulegen. Solche Teiche werden mit gereinigtem Abwasser aus der betreffenden Kläranlage gespeist. Im Frühjahr werden unbelastete Karpfen eingesetzt und im Herbst auf bioakkumulierende Stoffe untersucht. In den Jahren 2010 und 2011 wurden in der Kläranlage Hof Akkumulationskarpfen gehalten. Die Muskulatur eines Karpfens aus 2010 und eine Mischprobe aus vier Karpfenmuskulaturen von 2011 wurden auf bromierte Flammschutzmittel untersucht. Im Jahr 2010 wurde HBCD mit 243 µg/kg Frischgewicht bestimmt, im Jahr 2011 waren es 39 µg/kg. Im Vergleich dazu ergaben Einzeluntersuchungen im Rahmen des Fischschadstoff-Monitorings des LfU im Jahr 2003 in Proben von Aalmuskulatur im Main Konzentrationen von 7 und 39 µg/kg Frischgewicht und in der Donau unterhalb von 3 µg/kg [14].

Im Rahmen des LfU-Projektes „POPALP“ wurden in den Jahren 2008 bis 2010 persistente organische Schadstoffe in Proben aus dem bayerischen Alpenraum bestimmt. Auch im Nationalpark Berchtesgaden wurden Proben entnommen. An drei unterschiedlich hoch gelegenen Standorten in der Waldregion wurden im Oberboden zwischen 0,2 und 1,3 µg HBCD/kg TS gefunden [11].

6 Alternativen

Zurzeit gibt es noch keine gleichwertigen Ersatzstoffe für HBCD, um dieses in seinen Hauptanwendungsgebieten EPS und XPS zu ersetzen [5]. Daher wird es voraussichtlich bis zum Ablauftermin des Zulassungsverfahrens (21. August 2015) weiterhin verwendet werden. Die europäische Chemikalienagentur (ECHA) nennt zwar mehrere Ersatzstoffe für die einzelnen Anwendungsgebiete von HBCD, z.B. Decabromdiphenylether in Verbindung mit Aluminiumoxid für den Einsatz in HIPS. Zum Teil haben diese Stoffe aber auch toxische oder krebserregende Eigenschaften oder sind biologisch schwer abbaubar. Decabromdiphenylether beispielsweise ist neurotoxisch und schwer biologisch abbaubar.

Außerdem müssten diese alternativen Stoffe in größeren Mengen auf Produkte aufgebracht werden, um die gleiche flammhemmende Wirkung wie HBCD zu erzielen [5].

Die Hersteller und Verarbeiter bromierter Flammschutzmittel haben die Programme „VECAP“ (Voluntary Emissions Control Action Programme) und „SECURE“ (Self Enforced Control of Use to Reduce Emissions) mit dem Ziel gestartet, die Emissionen der bromierten Flammschutzmittel bei Herstellung und Verarbeitung zu kontrollieren und zu senken. Die Wege dorthin wollen sie ihren Abnehmern und deren Branchenverbänden aufzeigen, damit diese entsprechende Maßnahmen umsetzen. Es sollen Quellen für unkontrollierte Emissionen ermittelt und technische sowie organisatorische Maßnahmen ergriffen werden. Aus Sicht des Umweltbundesamtes (UBA) reichen diese Maßnahmen nicht aus, um die Belastung, insbesondere der Meere, nachhaltig zu senken. Das UBA hält es für erforderlich, die drei bromierten Flammschutzmittel DecaBDE, HBCD und TBBPA durch weniger umweltschädliche Stoffe zu ersetzen [8].

Da HBCD in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen wurde, gilt ab dem 21. August 2015 ein generelles Herstellungs- und Verwendungsverbot. Spätestens ab diesem Datum müssen Alternativen für HBCD eingesetzt werden.

7 Weiterführende Literatur

[1] UMWELTPROGRAMM DER VEREINTEN NATIONEN (UNEP) [Hrsg.] 2010. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting. Risk profile on hexabromocyclododecane. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2

[2] UMWELTBUNDESAMT (UBA) 2011. Umweltprobenbank des Bundes. Stoffsteckbrief Hexabromocyclododecan, im Internet unter:
<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/17212>

[3] EUROPÄISCHES CHEMIKALIENBÜRO (ECB) [Hrsg.] 2008: EU Risk Assessment Report Hexabromocyclododecane (HBCD), Berichtersteller: Schweden, im Internet unter:
http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/hbcddreport044.pdf

[4] Nordic Council of Ministers 2008: Hexabromocyclododecane as a possible global POP, TemaNord 2008:520, im Internet unter:
<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2008/EB/EB/Norway%20HBCDD%20dossier.pdf>

[5] EUROPÄISCHE CHEMIKALIENAGENTUR (ECHA) [Hrsg.] 2009. Data on manufacture, import, export, uses and releases of HBCDD as well as information on potential alternatives to its use, im Internet unter:
http://echa.europa.eu/documents/10162/13640/tech_rep_hbcdd_en.pdf

[6] EUROPÄISCHE CHEMIKALIENAGENTUR (ECHA) [Hrsg.] 2008. Member state committee support document for identification of hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers identified as a substance of very high concern, im Internet unter: <http://echa.europa.eu/documents/10162/d12ef98c-3fb9-484b-b354-4a2c74931cdd>

[7] EUROPÄISCHE CHEMIKALIENAGENTUR (ECHA) [Hrsg.] 2008. Annex XV Dossier – Proposal for identification as a CMR cat.1 or 2, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern – Proposal for identification of Hexabromocyclododecane as a SVHC, im Internet unter:
<http://echa.europa.eu/documents/10162/3f5de199-8732-4881-aec6-730bf9499a36>

[8] UMWELTBUNDESAMT (UBA) 2008. Bromierte Flammschutzmittel – Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?, im Internet unter:
<http://www.umweltbundesamt.de/produkte/flammschutzmittel/brom.htm>

- [9] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR GESUNDHEIT UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (LGL): MISEROK, M.; KÖRNER, W.; VÖLKEL, W.; FROMME, H. 2011. Analytik bromierter FSM in Hausstaubproben mittels GC/MS, Abstract vom Kongress „Gesunde Umwelt- Gesunde Bevölkerung“. Risikomanagement im öffentlichen Raum. November 2011
- [10] HARDER, S.; HUBER, D.; KÖRNER, W. 2012. Urban background levels of novel brominated flame retardants in ambient air in Southern Bavaria, Germany, Posterpräsentation 6th SETAC world congress, Berlin. 20.-24.05.2012, Abstract TU 241
- [11] WALLNER, A.M. 2012. Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Diplomarbeit, Fachhochschule NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH, Isny
- [12] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU): HÜBNER, G; GIERIG, M. 2011. Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden. Teil 1: Klärschlammuntersuchungen. Augsburg, Mai 2011
- [13] STORR, A. 2010. Spurenanalytische Bestimmung verschiedener polybromierter Flammschutzmittel in Bioabfällen und anderen Umweltmedien mit GC-MS. Diplomarbeit, Fachhochschule NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH, Isny
- [14] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU): KÖRNER, W.; HUBER, D.; WANNER, A. 2010. Schlussbericht (Entwurf) zum Projekt Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel. Augsburg, Oktober 2010

Impressum:

Herausgeber:
Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg

Telefon: 0821 9071-0
Telefax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: <http://www.lfu.bayern.de>

Postanschrift:
Bayerisches Landesamt für Umwelt
86177 Augsburg

Bearbeitung:
Ref. 76

Bildnachweis:
LfU

Stand:
Juli 2012

