Universität für Bodenkultur
Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft

Untersuchung der Emissionen von bromierten Flammhemmern aus Tastaturen während der Verwendung

Masterarbeit
Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur

eingereicht von
Peter Hawlik, BSc
Stud Kennz.: UH 066 427/ Matr. Nr.: 01040178

Wien, Mai 2021

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei jenen bedanken, die mich während meines Studiums unterstützt haben und zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Stefan Salhofer, Herrn Mag. Dr. rer. nat. Christian Zafiu und Herrn Dipl.-Ing Aleksander Jandric, den Betreuern meiner Masterarbeit.

Besonderer Dank gebührt Christian, der mich über die gesamte Dauer der Arbeit, vom Konzept bis zur Fertigstellung begleitet und mich mit seiner Expertise und seinem Einsatz unterstützt hat.

Weiters danke ich Herrn Ing. Thomas Ebner für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und dafür, dass er mich an seiner Expertise über das runde Leder teilhaben hat lassen.

Ich möchten allen Mitarbeitern des Instituts für Abfallwirtschaft und im speziellen denen, die als Probanden an der Umsetzung der Experimente beteiligt waren, danken.

Abschließend gilt mein Dank all jenen, die mich auf meinem Lebensweg begleitet haben. Vielen Dank an meine Eltern Franz und Ruth und an meinen Bruder Andreas, die egal bei welchem Anliegen, immer für mich da waren. Auch Eva, Rudolf und Philip gebührt mein Dank für ihre Unterstützung. Außerdem danke ich meinen engsten Freunden Mario, Michael, Bea, Michael, Christoph und Felix, die mich seit meiner Kindheit begleiten und mit denen ich viele schöne Momente teilen durfte.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich an meine Freundin Tanita richten, die mir immer zur Seite stand und mich unterstützt hat.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüferin/ keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht.

Mir ist bekannt, dass Zuwiderhandeln geahndet wird („Verwendung unerlaubter Hilfsmittel“) und weitere rechtliche Schritte nach sich ziehen kann.

Kurzfassung

Die auf den Markt gebrachte Menge an Elektro- und Elektronikprodukten ist weltweit im Wachsen begriffen. Diese Produkte enthalten unterschiedliche Metalle und Kunststoffe, jedoch auch meist Schwermetalle, Weichmacher und Flammschutzmittel. Insbesondere halogenierte Flammschutzmittel gelten aufgrund ihrer potentiellen Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität als problematisch. Der Kontakt mit Hausstaub gilt als wichtigster Expositionspfad von halogenierten Flammschutzmitteln für den Menschen. Der Hautkontakt mit Flammschutzmitteln enthaltenden Konsumgütern und der dermale Aufnahmepfad rückten unlängst mehr in den Fokus der Forschung. In dieser Arbeit wurde die Extraktion von bromierten Flammschutzmitteln aus Tasten von Computerkeyboards unter realen Nutzungsbedingungen und durch simulierten Schweiß und simuliertes Deponiesickerwasser in verschiedenen Szenarien untersucht. Dafür wurde stellvertretend für bromierte Flammschutzmittel die Bromkonzentration der Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Weiters wurde die Verteilung der Bromkonzentration verschiedener Computerkeyboards vom gleichen Typ und Hersteller betrachtet. Die Nutzung zeigte im untersuchten Zeitraum keinen Effekt auf die Bromkonzentration der Keyboardtasten, wohingegen die Extraktion durch Kunstschweiß eine Abnahme der Bromkonzentration zur Folge hatte. Die Deponieszenarien zeigten keinen Effekt. Die Verteilung der Bromkonzentration ließ auf den Einsatz von mit Flammschutzmittel verunreinigten Recyclingkunststoff schließen, wobei die gesetzlichen Grenzwerte eingehalten wurden.

Abstract

The global market for electrical and electronic equipment is growing. These products contain different metals and plastics but potentially heavy metals, plasticizers and flame retardants as well. Especially halogenated flame retardants are potentially persistent, bioaccumulative and toxic and therefore of concern. Contact with contaminated house dust is considered the most important human exposure route. Dermal contact with flame retardant containing consumer products recently came into focus of research. In this study the extraction of brominated flame retardants from computer keyboards under real use conditions was examined. Furthermore the extraction of brominated flame retardants from computer keyboards with simulated sweat and simulated landfill leachate was analyzed. Therefore the bromine concentration of single keys was determined with X-ray fluorescence spectroscopy as a proxy for brominated flame retardants. In addition the distribution of the bromine concentration for different keyboards of the same model was examined. Usage of keyboards had no measurable effect on the bromine concentration of the samples. Extraction with simulated sweat showed a decreasing bromine contend within the samples, while extraction with simulated landfill leachates showed no effect. The distribution of the bromine content indicated the fabrication with recycled polymers containing brominated flame retardants within the legal limits.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
1.1 Ziele und Forschungsfragen der Arbeit 2
1.2 Aufbau der Arbeit 3
2. Bromierte Flammschutzmittel 4
2.1 Bromierte Flammschutzmittel in Elektrogeräten 4
2.2 Chemie der Flammschutzmittel 6
2.3 Umweltrelevanz 8
2.4 Exposition des Menschen 9
2.5 Gesundheitliche Auswirkungen 11
2.6 Gesetzliche Bestimmungen 11
2.6.1 Abfallrahmenrichtlinie 12
2.6.2 WEEE-Richtlinie 12
2.6.3 RoHS-Richtlinie 12
2.6.4 REACH-Verordnung 12
2.6.5 POP Verordnung 13
2.6.6 Abfallverbringungsverordnung 13
2.6.7 CENELEC Standard TS 50625-3-1 13
2.7 Röntgenfluoreszenzanalytik 14
2.8 Extraktion von bromierten Flammschutzmitteln 16
3. Material und Methode 17
3.1 Vortest und Messparameter 18
3.1.1 Röntgenfluoreszenzanalytik 18
3.1.2 Modus und Filter 19
3.1.3 Messdauer 21
3.1.4 Zertifizierte Referenzmaterialien 23
3.1.5 Probenauswahl Haupttest 24
3.2 Proben Haupttest 26
3.3 Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration 27
3.4 Dokumentation des Tastenanschlages 29
3.5 Extraktionsversuche 31
3.6 Statistik und Darstellung 32
4. Ergebnisse und Diskussion 33
4.1 Messgüte XRF-Messungen 33
4.2 Verteilung der Bromkonzentration 36
4.3 Nutzung der Keyboards 38
4.3.1 Einfluss der Nutzung 41
4.3.2 Wiederholte Bestimmung der Peak Intensität 44
4.4 Extraktionsversuche 47
4.4.1 Szenario Nutzung 47
4.4.2 Szenario Deponie 1 50
4.4.3 Szenario Deponie 2 52
5. Schlussfolgerung und Ausblick 54
Literaturverzeichnis 56

Anhang 66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bromkonzentration Keyboardkomponenten. Abbildung aus Jandric et al. (2020) 2

Abbildung 2: Schematischer Überblick des Versuchsaufbaus 3

Abbildung 3: Anteil flammgeschützter Kunststoffe in Geräten bestimmter WEEE-Kategorien (verändert nach APME, 2001; Wolf et al., 2017) 5

Abbildung 4: Chemische Struktur der wichtigsten bromierten Flammschutzmittel (verändert nach Sjödin et al., 2003) 7

Abbildung 5: Pfade der Exposition des Menschen gegenüber BFRs (verändert nach Frederiksen et al., 2009) 9

Abbildung 6: Schema und Bezeichnung der Elektronenübergänge mit zugehöriger Fluoreszenzstrahlung (verändert nach Adams, 2017; Bremekamp, 2017) 14

Abbildung 7: Schematischer Ablauf der Röntgenfluoreszenzanalyse (verändert nach Cocco, 2018) .. 15

Abbildung 8: Schematische Übersicht zum Versuchsablauf 17

Abbildung 9: Röntgenfluoreszenzanalysegerät XL3T950; Probenkammer; nicht zentrierte und zentrierte Probe 19

Abbildung 10: Vergleich der Kα Peak Höhe bestimmt durch soils- und plastics-modus. Die Boxengrenzen markieren 1. und 3. Quartil, die Boxenteilung den Median. Der arithmetische Mittelwert wird durch die Strichlinie angezeigt. Die Enden der Antennen zeigen das 10% Quantil und das 90% Quantil. Außerhalb der Antennen sind die Ausreißer durch Kreise gekennzeichnet. Die y-Achse ist logarithmisch skaliert 20

Abbildung 11: Abhängigkeit des Kβ/Kα-Verhältnisses von der Kα Peak Intensität und dem Messmodus 21

Abbildung 12: Sättigung der Peak Intensität in Abhängigkeit der Messdauer. Abbildung aus Jandric et al. (2020) 21

Abbildung 13: Sättigung der Peak Höhe anhand einer Keyboardtaste (Pre_Roll_3) des Vortests. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung 22

Abbildung 14: Kalibrationsgerade für die Bromkonzentrationsbestimmung anhand von 6 CRMs mit unterschiedlicher Bromkonzentration (Tabelle 4) 24

Abbildung 15: Br Peak Höhe der Tasten des Vortests (Pre_Roll_1 bis Pre_Roll_36). Tasten der Keyboards des Modells „Logitech 1“ werden durch Quadrate gekennzeichnet, die Strichlinie markiert die Grenze von 40 cps oberhalb derer durchgehend ein geeignetes Kβ/Kα-Verhältnis beobachtet wurde 25

Abbildung 16: Vergleich der Linienintensität von Proben mit a) hoher Peak Intensität und b) niedriger Peak Intensität. Rot markiert sind eindeutige Peaks bei 11,925 keV und 13,29 keV 25

Abbildung 17: Oberseite mit Tasten (a), Unterseite mit Aufstellhilfen (b), Produktionsdatum (c) und Resin Identification Code (d) eines untersuchten Keyboards 26

Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zeitablaufes der Nutzung/Messung der Proben 28

Abbildung 19: Von der Auswahl für die wiederholte Bestimmung der Peak Intensität ausgeschlossene Tasten (rot markiert) 29

Abbildung 20: Benutzeroberfläche der Keylogger-Applikation 30

Abbildung 21: Schema der Darstellungsparameter der Box-Plot-Diagramme aus Abschnitt 4 (Ergebnisse und Diskussion) 32

Abbildung 22: Vergleich der Variationskoeffizienten der Dreifachbestimmung der hXRF Überwachungsmessungen (n=88), die am Referenzstandard CRM 3 vor (blau) und nach (rot) jeder Messserie durchgeführt wurden. Parameter der Darstellung in Kapitel 3.6 33

Abbildung 23: Vergleich der Präzision der hXRF Überwachungsmessungen vor (blau) und nach (rot) den Messserien (n=88) anhand der auf den höchsten gemessenen Wert normierten Br Kα Peak Höhe. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6 34

Abbildung 24: Br Kα Peak Höhe vor (Strichlinie) und nach (durchgehende Linie) den einzelnen Messserien (n=88) 35

Abbildung 25: Vergleich der tagesabhängigen Präzision der hXRF-Messungen anhand der auf den höchsten gemessenen Wert normierten Br Kα Peak Höhe. Jede Box zeigt die Mittelwerte von 18 Dreifachbestimmungen des CRM 3 die zum jeweiligen Datum (Legende) im Tagesverlauf bestimmt wurden. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6 36

Abbildung 26: Verteilung der Bromkonzentration in ppm der a) neuen Keyboards (K_1 bis K_10) und b) gebrauchten Keyboards (KU_1 bis KU_9). Die Legende zeigt die ID und das Jahr der Herstellung der Keyboards. Die Aufstellhilfen sind mit Quadraten gekennzeichnet. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6 37

Abbildung 27: Verteilung der Nutzung der neuen Keyboards anhand von Kontaktanzahl a) und Kontaktdauer b) in Sekunden geordnet nach Keyboard (K_1 bis K_8). Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6 39

Abbildung 28: Über alle genutzten Keyboards summierte Kontaktdauer und Kontaktanzahl pro Taste zum sechsten Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Intensität 40

Abbildung 29: Summierte Kontaktanzahl und Kontaktdauer der Tasten der wiederholten Bestimmung der Peak Höhe (n=108) zum jeweiligen Messzeitpunkt 41

Abbildung 30: Vergleich der Differenzen der Peak Höhe vor und nach der Nutzung (ΔI_{1-6}) der Keyboards K_1 bis K_8 und K_10. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6 42

Abbildung 31: Mittelwerte der Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) eingeteilt nach Faktorgruppen der Nutzungsintensität (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) für die Keyboards K_1 bis K_8 und die Variablen Kontaktdauer (blau) und Kontaktanzahl (rot) 43

Abbildung 32: Mittlere Peak Höhe der Tasten eingeteilt nach Keyboard (K_1 bis K_8 und K_10), zum jeweiligen Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Höhe. Es wurde pro Zeitpunkt die Peak Höhe von 12 Tasten je Keyboard mittels hXRF bestimmt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung an 44

Abbildung 33: Mittelwerte der Differenzen der Peak Höhe (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) eingeteilt nach Faktorgruppen der Nutzungsintensität (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) für die Keyboards K_1 bis K_8 und die Variablen Kontaktdauer (blau) und Kontaktanzahl (rot) 46

Abbildung 34: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor (0 Tage) und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei Raumtemperatur und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Es wurden pro Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung. t-test Signifikanzniveaus: p<0,05 (*); p<0,01 (**); p<0,001 (***) 47

Abbildung 35: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor (0 Tage) und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei 50°C und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Es wurden pro Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung. t-Test Signifikanzniveaus: p<0,05 (*); p<0,01 (**); p<0,001 (***) 48

Abbildung 36: Relative Änderung der Bromkonzentration vor und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei Raumtemperatur (blau), 50°C (gelb) und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Die Konzentration vor der Extraktion (0 Tage) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur und Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung 49

Abbildung 37: Relative Änderung der Bromkonzentration bei Extraktion durch Huminsäure-Lösung (1 g l^{-1}OC) bei 50°C (blau) und 80°C (gelb), jeweiliger Extraktionsdauer (6, 24 und 48 Stunden) und dem ersten Reinigungsvorgang. Die Bromkonzentration vor der Extraktion (0 Stunden) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur jeweils 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung 51

Abbildung 38: Relative Änderung der Bromkonzentration bei Extraktion durch Huminsäure-Lösung (1 g l^{-1} OC) bei 50°C (blau) und 80°C (gelb), 48 Stunden Extraktionsdauer und dem zweiten Reinigungsvorgang. Die Bromkonzentration vor der Extraktion (0 Stunden) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur jeweils 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung 52

Abbildung 39: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor und nach der Extraktion durch 20% Methanol-Lösung bei 30°C und 5 Tagen Extraktionsdauer. Es wurden 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung.....53

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wahrscheinliche Auftrittspunkte von RoHS-Grenzwertüberschreitungen in WEEEs für Gerätekategorien der ausgelaufenen Richtlinie 2002/96/EG (verändert nach Wäger et al., 2010) 5

Tabelle 2: Hersteller und Modelle der Keyboardtasten des Vortests 18

Tabelle 3: Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung der Peak Höhe einer Keyboardtaste des Vortests (Pre_Roll_3) bei unterschiedlicher Messdauer 22

Tabelle 4: Elementkonzentrationen der zertifizierten Referenzmaterialien. Hohe Pb und Hg Konzentrationen wurden hervorgehoben, da diese zu Überlagerungen mit den Br-Signalen der XRF-Messung führen können 23

Tabelle 5: Zusammenfassung der Parameter der Röntgenfluoreszenzmessungen 24

Tabelle 6: Probenübersicht inklusive Nutzungsstatuts, Kunststofftyp und Produktionsdatum 26

Tabelle 7: Parameter der Extraktionsszenarien 31

Tabelle 8: Anzahl der Tasten in den Faktorgruppen (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) der Varianzanalysen für Kontaktdauer und Kontaktanzahl; Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) als abhängige Variable; (n=840) 43

Tabelle 9: Ergebnisse der jeweiligen linearen Regression mit Kontaktdauer bzw. Kontaktanzahl als Prädiktor und der Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) als Kriterium 44

Tabelle 10: Anzahl der Tasten in den Faktorgruppen der Varianzanalysen für die Variablen Kontaktdauer und Kontaktanzahl; Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) als abhängige Variable; (n=480) 45

Tabelle 11: Gerätekategorien und Geräte (Beispiele) nach ausgelaufener WEEE-Richtlinie (Richtlinie 2002/96/EG) 67

Tabelle 12: Proben-ID des Vortests mit Kα Peak Höhe im soils-modus bei 50 Sekunden Messdauer in counts per second und Kβ/Kα-Verhältnis bei 50 Sekunden Messdauer im soils- und plastics-modus 68

Tabelle 13: Peak Höhe der E-Tasten des Vortests mit zugehörigen Rollen-Tasten 69

Tabelle 14: Daten der Zeitpunkte (ZP) der wiederholten Bestimmung der Peak Höhe der Keyboards K_1 bis K_8 und K_10, alle Messungen wurden im Jahr 2020 durchgeführt 69

Tabelle 15: Tasten der wiederholten Bestimmung der Peak Intensität (I_2, I_3, I_4, I_5) anhand des Trivialnamens (alphabetisch geordnet) zugeordnet zum jeweiligen Keyboard (K_1 bis K_8 und K_10) 70

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
APME	Association of Plastics Manufacturers in Europe
BBP	Benzylbutylphthalat
BFR	brominated flame retardant
BMNT	Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus
Br	Brom
Cd	Cadmium
CMR	carcinogenic, mutagenic and reprotoxic
cps	counts per second
Cr	Chrom
CRM	Certified Reference Material
DBP	Dibutylphtalat
DecaBDE	Decabromdiphenylether
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
DIBP	Diisobutylphthalat
dt.	deutsch
EAG	Elektroaltgerät
ECHA	European Chemicals Agency
EEE	Electrical and Electronic Equipment
EFSA	European Food Safety Authority
engl.	englisch
HBCDD	Hexabromcyclododecan
Hg	Quecksilber
HID	Human Interface Device
HIPS	High Impact Polystyrene
hXRF	handheld X-ray fluorescence
LD50	Lethale Dosis 50%
OctaBDE	Octabromdiphenylether
Pb	Blei
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBT	persistent, bioakkumulativ und toxisch
PC	Polycarbonat
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
POP	persistent organic pollutant

PP	Polypropylen
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RoHS	Restriction of Hazardous Substances
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
UBA	Umweltbundesamt
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
XRF	x-ray fluorescence analysis

1. Einleitung

Zwischen 2013 und 2017 wuchs die Menge an Elektrogeräten (engl. Electrical and Electronic Equipment, kurz: EEE) in der EU-27 um 24,1%. In Österreich wurden 2017 ca. 211 000 t EEEs in Verkehr gesetzt. Mit etwa 38 000 t hatten IT- und Telekommunikationsprodukte nach Haushaltsgroßgeräten den zweitgrößten Anteil daran (BMNT, 2019; Eurostat, 2020). EEEs enthalten wertvolle Metalle, jedoch auch Schadstoffe, wie diverse Schwermetalle, Weichmacher und Flammschutzmittel, wobei der Einsatz von einigen dieser Schadstoffe bereits gesetzlich reguliert ist (Buekens und Yang, 2014; Schlummer und Wolff, 2018).

Bromierte Flammschutzmittel (engl. Brominated Flame Retardants, kurz: BFR) werden Kunststoffen seit den 1970er Jahren zugesetzt, damit diese brandschutztechnischen Anforderungen gerecht werden (Kuhn et al., 2004; Alaee et al., 2003). Insbesondere Kunststoffe aus Elektroaltgeräten (deut. EAG, engl. Waste Electrical and Electronic Equipment, kurz: WEEE) der Kategorien 3 und 4, nach ausgelaufener WEEE-Richtlinie (Richtlinie 2002/96/EG, Kategorien in Anhang 1), können BFR-Konzentrationen enthalten, die die durch die Richtline 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (engl. Restriction of Hazardous Substances, kurz: RoHS) vorgegebenen Grenzwerte übersteigen können (Wäger et al., 2010). Der Einsatz von BFRs gilt wegen des hohen Produktionsvolumens und Berichten zur steigenden Kontamination der Umwelt, Tierwelt und Menschen als problematisch (Birnbaum und Staskal, 2004). Einige BFRs werden als persistent, bioakkumulativ und toxisch eingestuft (Segev et al., 2009), wobei ihre Effekte auf die menschliche Gesundheit nur wenig erforscht sind (Darnerud, 2003).

Bromierte Flammschutzmittel sind chemisch stabile Verbindungen, die über unterschiedliche Pfade (Produktionsprozesse, Emission während der Nutzung, Extraktion in Deponie, Verbrennung) in die Umwelt gelangen können, wo sie wegen schlechter biologischer Abbaubarkeit und hoher Lipophilie in der Nahrungskette akkumulieren (Kemmlein et al., 2003; Segev et al., 2009).

Für den Menschen gilt der Kontakt mit BFR-belastetem Hausstaub als wichtigster Expositionspfad (Shaw et al., 2014), wobei die Konzentration von BFRs im Hausstaub stellvertretend für menschliche Exposition durch Nutzung von BFRs enthaltenden Produkten herangezogen werden kann (Webster et al., 2015). Der Transfermechanismus vom Produkt in den Staub ist dabei noch unzureichend erforscht, wobei eine Kombination aus der Verflüchtigung der BFRs aus den Kunststoffen, sowie der mechanischen Abnutzung (Verwitterung) als Übertragungsmechanismus angenommen wird (Webster et al., 2009). Die dermale Aufnahme, neben Ingestion und Inhalation, von BFRs durch den Menschen erhält in der Literatur unlängst erhöhte Aufmerksamkeit, wobei eine durch Schweiß verstärkte dermale Absorption beobachtet wird, die möglicherweise aus der durch den Schweiß hervorgerufenen erhöhten Extraktion aus den BFR enthaltenden Materialien resultiert (Abdallah und Harrad, 2018).

Um die Bromkonzentration als Stellvertreter für die BFR-Konzentration in Produkten und Abfällen zu bestimmen, nutzen diverse Studien die Röntgenfluoreszenzanalyse (dt. RFA, engl. x-ray fluorescence analysis, kurz: XRF) (Allen et al., 2008; Hennebert und Fillela, 2018; Imm et al., 2009; Jandric et al., 2020; Sindiku et al., 2015; Aldrian et

al., 2015). Die XRF ist nicht destruktiv, und kann ohne aufwendige Probenvorbereitung durchgeführt werden, weswegen eine große Probenanzahl untersucht werden kann (Beccagutti et al., 2016).

Jandric et al. (2020) untersuchten die Zusammensetzung nach Kunststoffarten und Bromkonzentration verschiedener WEEEs. Sie zeigten, wie in Abbildung 1 dargestellt, unter anderem, dass unterschiedliche Komponenten von Computerkeyboards unterschiedliche Bromkonzentrationen aufweisen. Die Tasten zeigten dabei eine signifikant niedrigere Konzentration als andere, bei der Nutzung keinem Hautkontakt ausgesetzte, Komponenten der Keyboards (Abbildung 1).

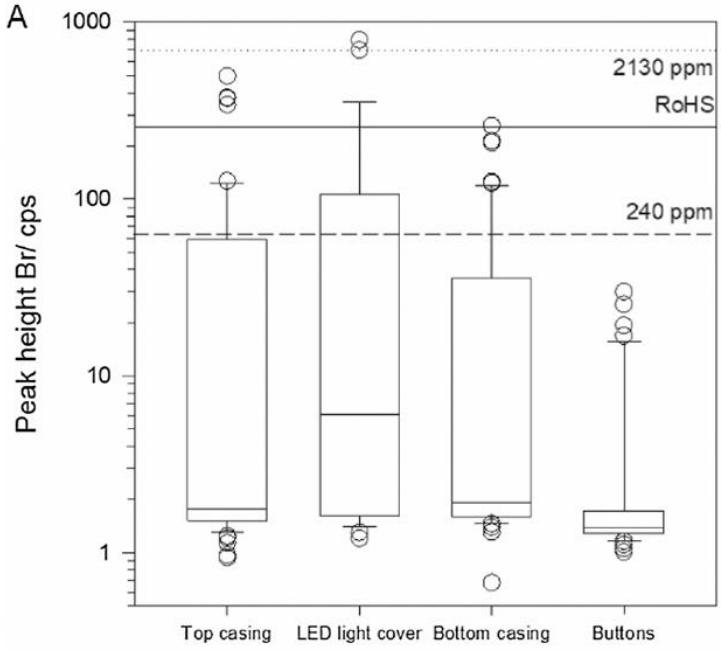

Abbildung 1: Bromkonzentration Keyboardkomponenten. Abbildung aus Jandric et al. (2020)

Eine mögliche, durch Hautkontakt hervorgerufene bzw. verstärkte Emission wäre aufgrund der direkten dermalen, und durch Hand-Mund-Kontakt oralen Exposition von besonderer Bedeutung. Hinsichtlich der möglichen Transfermechanismen, Verflüchtigung, Extraktion und mechanische Abnutzung, könnten die unterschiedlichen Bromkonzentrationen der Komponenten aus unterschiedlicher Materialkomposition oder einer durch Nutzung verstärkten Emission resultieren.

1.1 Ziele und Forschungsfragen der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es einen möglichen Zusammenhang zwischen Nutzung und Abnahme der Bromkonzentration in Computerkeyboards zu untersuchen. Weiters wird die Möglichkeit einer Extraktion aus den Kunststoffen in einem Nutzungsszenario und einem End-of-Life Szenario untersucht. Zusätzlich soll die Verteilung der Bromkonzentration in den untersuchten Keyboards analysiert werden. Dafür werden folgende Forschungsfragen behandelt:

- Nimmt die Bromkonzentration in Computerkeyboards im Verlauf der Nutzung ab?
- In welchem Zusammenhang steht eine mögliche Abnahme der Bromkonzentration mit der Nutzungsintensität hinsichtlich Häufigkeit und Dauer des Hautkontaktes?

- Können BFRs durch simulierten Schweiß aus Tasten von Computerkeyboards extrahiert werden?
- Können BFRs durch simuliertes Deponiesickerwasser aus den Tasten von Computerkeyboards extrahiert werden?
- Wie ist die Bromkonzentration innerhalb einzelner Computerkeyboards verteilt?
- Wie ist die Bromkonzentration über verschiedene Computerkeyboards desselben Modells hinweg verteilt?

1.2 Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit ist in drei Teile strukturiert. Der nächste Abschnitt behandelt den theoretischen Hintergrund und den Stand der Literatur hinsichtlich BFR-Emissionen aus Verbraucherprodukten. Darauf folgt eine Beschreibung der Methoden und des Versuchsaufbaus. Abschließend werden die Ergebnisse gemeinsam mit einer Diskussion und gefolgt von einer Schlussfolgerung dargelegt.

Die Forschungsfragen sollten durch verschiedene Versuche beantwortet werden. Den Untersuchungen lag die Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse zugrunde, welche für die Bestimmung der Bromkonzentration in Computerkeyboards herangezogen wurde. Die Heterogenität der Verteilung der Bromkonzentration von gebrauchten und neuen Keyboards wurde untersucht. Die Nutzung neuer Keyboards wurde mittels Software dokumentiert und ein Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration analysiert. Eine mögliche Extraktion durch verschiedene Extraktionslösungen wurden in verschiedenen Szenarien getestet. Abbildung 2 zeigt einen schematischen Überblick der Versuche.

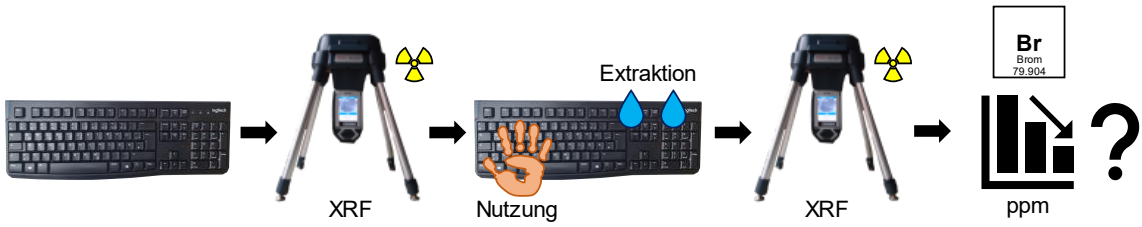

Abbildung 2: Schematischer Überblick des Versuchsaufbaus

2. Bromierte Flammschutzmittel

Flammschutzmittel sollen die Entflammbarkeit von Kunststoffen mindern, um den technischen Anforderungen der Elektrotechnik, des Fahrzeugbaus und des Bauwesens gerecht zu werden (Kuhn et al., 2004). Sie lassen sich in vier Hauptgruppen unterteilen:

- Anorganische Flammschutzmittel
- Halogenierte Flammschutzmittel
- Organophosphat-Flammschutzmittel und
- Stickstoffhaltige Flammschutzmittel (Alaee et al., 2003).

Es gibt mehr als 175 unterschiedliche Flammschutzmittel, etwa 75 bromierte Flammschutzmittel werden kommerziell eingesetzt (Birnbaum und Staskal, 2004). Bromierte Flammschutzmittel sind der Gruppe der halogenierten Flammschutzmittel zuzuordnen und finden sich überwiegend in Elektro- und Elektronikgeräten, Baustoffen und Textilien (EFSA, s.a.). Die BFRs lassen sich weiter in fünf Gruppen unterteilen:

- Polybromierte Diphenylether (PBDE)
- Hexabromcyclododecan (HBCDD)
- Tetrabrombisphenol A und andere Phenole (TBBPA)
- Polybromierte Biphenyle (PBB) und
- Andere bromierte Flammschutzmittel (EFSA, s.a.).

Obwohl eine Vielzahl an BFRs existieren dominieren nur fünf Sorten den Großteil des Produktionsvolumens: TBBPA, HBCDD und drei kommerzielle Mischungen von PBDEs (Decabromdiphenylether, Octabromdiphenylether, und Pentabromdiphenylether) (Birnbaum und Staskal, 2004). Im Jahr 2004 lag der europäische Verbrauch von Flammschutzmittel bei 463 800 Tonnen, wovon BFRs 50 000 Tonnen ausmachten (UBA, 2008).

2.1 Bromierte Flammschutzmittel in Elektrogeräten

Die komplexen technischen Anforderungen, die an Elektrogeräte gestellt werden, führen dazu, dass verschiedene Kunststofftypen zum Einsatz kommen. Die am häufigsten vertretenen Kunststofftypen sind Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) 30%, High Impact Polystyrene (HIPS) 25%, Polycarbonat (PC) 10%, PC+ABS-Blend 9% und Polypropylen (PP) 8% (Freegard et al., 2006). Damit Brandschutzanforderungen, die aus der hohen Brennbarkeit von Kunststoffen resultieren erfüllt werden können, werden häufig BFRs als Kunststoffadditive eingesetzt. Die Association of Plastics Manufacturers in Europe zeigte, dass im Jahr 2000 ca. 12% der Kunststoffe in Elektro- und Elektronikgeräten flammgeschützt waren, und der Anteil an flammgeschützten Kunststoffen stark von der Gerätekategorie abhing (APME, 2001). Wurden bromierte Flammschutzmittel eingesetzt lag ihr Anteil bei 5-15% des gesamten Kunststoffs (Kuhn et al., 2004). Die unterschiedlichen Gerätekategorien enthielten für sie typische Kunststofftypen und diese wiederum für sie typische Flammschutzmittel. Bromierte Flammschutzmittel wurden überwiegend in WEEEs der Kategorien Unterhaltungselektronik und IT-Geräte gefunden (Freegard et al., 2006), wobei die Kunststoffe ABS, ABS/PC und HIPS in dieser Kategorie überwogen (Wäger et al., 2010). Abbildung 3 zeigt den Anteil an flammgeschützten Kunststoffen in einigen ausgewählten Kategorien.

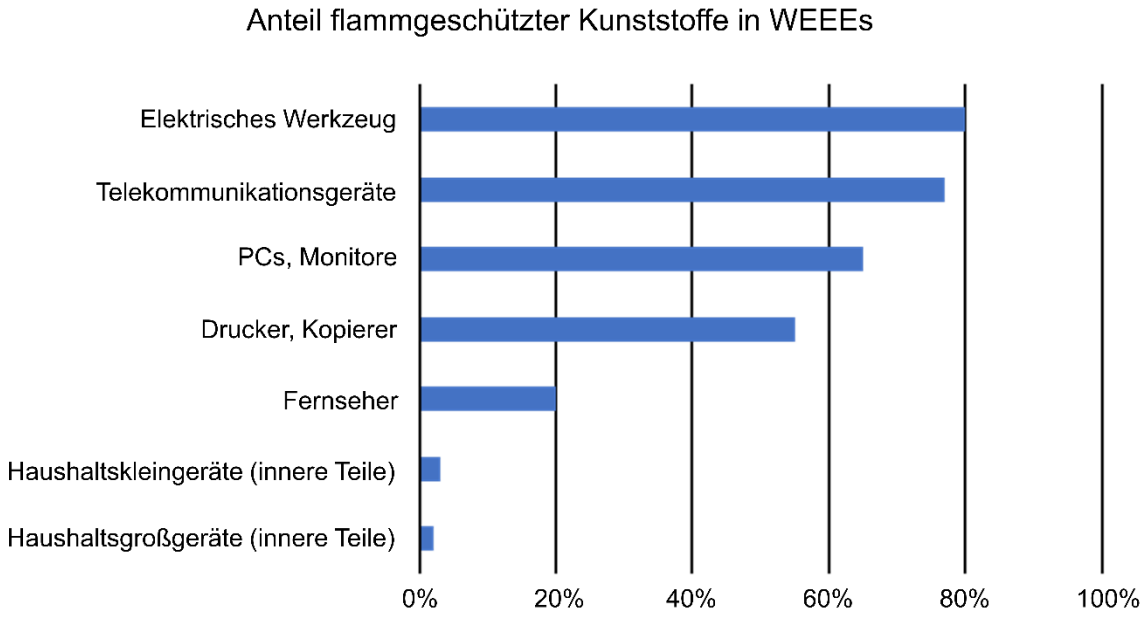

Abbildung 3: Anteil flammgeschützter Kunststoffe in Geräten bestimmter WEEE-Kategorien (verändert nach APME, 2001; Wolf et al., 2017)

Deca-, Octa- und PentaBDE waren hinsichtlich der durch die RoHS-Richtlinie geregelten Flammschutzmittel die relevantesten in WEEEs (Wäger et al., 2010). Tabelle 1 zeigt für die quantitativ relevantesten Kunststoffe in WEEEs, die nach Wäger et al. (2010) wahrscheinlichsten Auftrittspunkte von BFRs mit Konzentrationen oberhalb der RoHS-Grenzwerte. Wobei erwartbare RoHS-Grenzwertüberschreitungen fettgedruckt und mögliche RoHS-Grenzwertüberschreitungen normal gedruckt sind.

Tabelle 1: Wahrscheinliche Auftrittspunkte von RoHS-Grenzwertüberschreitungen in WEEEs für Gerätekategorien der ausgelaufenen Richtlinie 2002/96/EG – Gerätekategorien in Anhang 1 (verändert nach Wäger et al., 2010)

	Kategorie 1	**Kategorie 2**	**Kategorie 3**	**Kategorie 4**
ABS	OctaBDE, DecaBDE	OctaBDE, DecaBDE	**OctaBDE**, DecaBDE	**OctaBDE**, DecaBDE
HIPS	DecaBDE	DecaBDE	**DecaBDE**	**DecaBDE**
ABS/PC				
PP	DecaBDE	DecaBDE		DecaBDE
PUR	PentaBDE	PentaBDE		

DecaBDE und OctaBDE wurden überwiegend in ABS und HIPS in WEEEs der Kategorie 2 und 3 gefunden. PentaBDE wurde nur selten und in geringen Konzentrationen gemessen (Wäger et al., 2010). Dies deutet darauf hin, dass es in EEEs nicht mehr eingesetzt wird. Neben PBDEs wurden in WEEEs auch TBBPA und HBCDD nachgewiesen (Wäger et al., 2010; Morf et al., 2005; Kajiwara et al., 2011).

Aufgrund der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Eigenschaften von BFRs ist der Einsatz dieser Additive insbesondere für das Recycling der Kunststoffe problematisch. 2016

fielen weltweit ca. 44,7 Mio. Tonnen WEEEs an, wobei der Kunststoffanteil aus diesen WEEEs etwa 12,2 Mio. Tonnen betrug. Die jährliche Wachstumsrate für WEEEs wurde zwischen 3% und 4% geschätzt (Baldé et al., 2017). In der EU inklusive Norwegen und der Schweiz kamen 2012 ca. 9,5 Mio. Tonnen Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr und gleichzeitig wurden ca. 6 Mio. Tonnen gesammelt und recycelt (Huisman et al., 2015). Geht man von einem durchschnittlichen Kunststoffanteil von 20-30% aus (Achilias und Antonakou, 2015) entsprach das zwischen 1,2 und 1,8 Mio. Tonnen gesammelter Kunststoffe in WEEEs. In einer Abschätzung des Recyclingpotentials wurde ermittelt, dass von den 180 000 Tonnen WEEE-Kunststoff die in Deutschland jährlich anfallen, 120 000 Tonnen BFRs unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte enthalten und 60 000 Tonnen wegen ihres BFR-Gehaltes von einer direkten, stofflichen Verwertung ausgeschlossen werden müssen (Sander et al., 2018). Dabei bezog sich die Studie auf Gehaltsangaben für Flammschutzmittel von Wolf et al. (2017). In Österreich trugen Elektrogeräte schätzungsweise 27 000 Tonnen zum Primäraufkommen von Kunststoffabfällen bei (Stoifl et al., 2017).

2.2 Chemie der Flammschutzmittel

Die Wirkungsweise von halogenierten Flammschutzmitteln besteht im Unterbrechen von Radikalkettenreaktionen die in der Gasphase während der Verbrennung stattfinden. Die bei der Zersetzung des Flammschutzmittels freiwerdenden Halogene dienen als Radikalfänger (Segev et al., 2009), die die Reaktionen zum Abbruch bringen und damit die Verbreitung der Flamme stoppen. Bromverbindungen werden auf Grund ihrer niedrigen Zersetzungstemperaturen und hohen Effizienzen beim Einfangen der Radikale häufig als Flammschutzmittel eingesetzt. Die Hauptkriterien sind dabei die Kompatibilität mit den Polymeren und die Stabilität über ihre Lebensspanne hinweg (Alaee et al., 2003).

Aufgrund der Art der Beimischung zu Kunststoffen können BFRs in bromierte Monomere, reaktive und additive BFRs unterteilt werden. Bromierte Monomere werden zur Herstellung von bromierten Polymeren genutzt. Durch Mischung mit nicht halogenierten Polymeren entstehen Polymere die sowohl halogenierte als auch nicht halogenierte Monomere enthalten. Reaktive Flammschutzmittel bilden kovalente Bindungen und sind somit chemisch an ihre Kunststoffe gebunden. Additive BFRs werden vor oder nach der Polymerisation physisch in die Kunststoffmatrix gemischt (Alaee und Wenning, 2002; Alaee et al., 2003; Segev et al., 2009). Deswegen wird angenommen, dass additive Flammschutzmittel weniger stabil sind und leichter aus den Kunststoffen entweichen (Hutzinger und Thoma, 1987). PBBs, PBDEs, und HBCDD werden additiv eingesetzt während TBBPA sowohl additiv als auch reaktiv eingesetzt werden kann (Sjödin et al., 2003). Abbildung 4 zeigt die chemische Struktur der relevantesten BFRs.

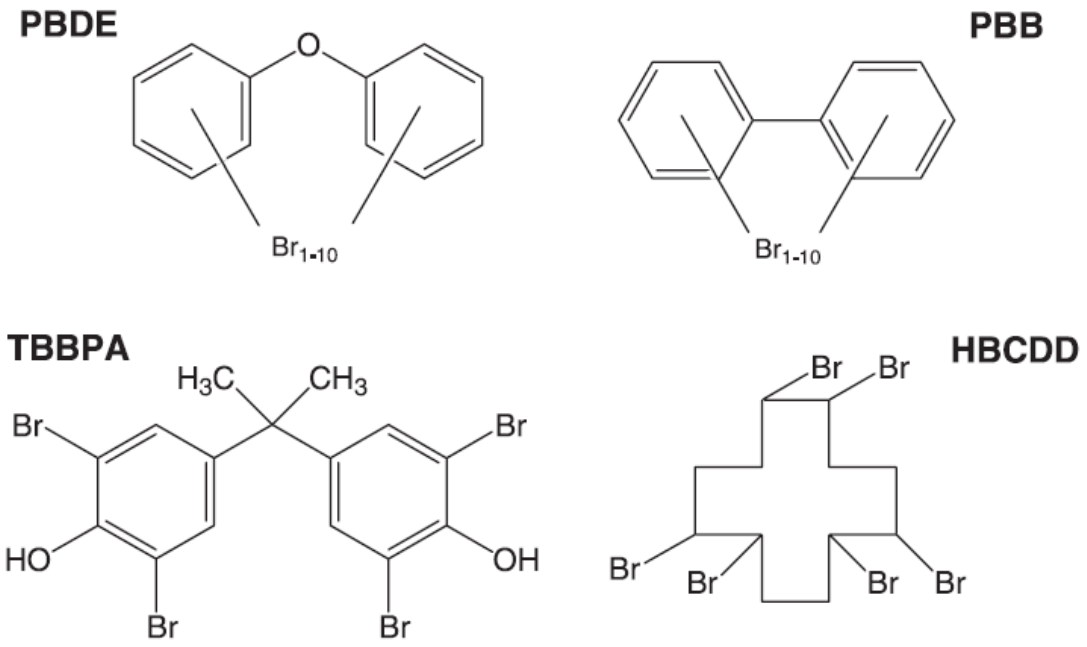

Abbildung 4: Chemische Struktur der wichtigsten bromierten Flammschutzmittel (verändert nach Sjödin et al., 2003)

PBBs werden durch Ersetzen des Wasserstoffs durch Brom in Biphenylmolekülen erzeugt. Durch die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten, die von Anzahl und Position der Bromatome an den Phenylringen abhängen, sind 209 Kongenere möglich. Kongenere sind Verbindungen die generell dieselbe Grundstruktur haben. Sie können jedoch unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften besitzen. PBBs sind chemisch sehr stabil. Sie zeigen eine starke Resistenz gegenüber Säuren, Basen, Hitze, Reduktion und Oxidation. Mit einem log K_{ow}-Wert >7 sind die meisten PBBs sehr lipophil, ihre Wasserlöslichkeit sinkt mit steigender Bromierung (Boer et al., 2000; Guerra et al., 2011), wobei PBBs in Deponiesickerwasser bis zu 200 mal löslicher sind als in Wasser (WHO, 1994). PBBs wurden seit den 1970er Jahren hergestellt, bis die Industrie im Jahr 2000 die Produktion freiwillig einstellte (Kemmlein et al., 2009).

Diphenylether ist das Basismolekül für PBDEs und besteht unter anderem aus 10 Wasserstoffatomen, die bei der Herstellung von PBDEs durch Brom ersetzt werden können, weswegen ebenfalls 209 Kongenere möglich sind. Bei der industriellen Produktion entstehen Mischungen von PBDE-Molekülen mit unterschiedlich hoher Bromierung (Guerra et al., 2011). PBDEs sind wie PBBs schwer in Wasser löslich und lipophil. Der log K_{ow} steigt mit steigender Bromierung (Boer et al., 2000), wobei der Dampfdruck mit steigender Bromierung sinkt, weswegen geringer bromierte PBDEs in Luftproben üblicherweise in höheren Konzentrationen gefunden werden als höher bromierte PBDEs. Die Halbwertszeiten aller relevanten PBDE-Kongenere in der Umwelt beträgt bis zu sechs Monaten (Birnbaum und Staskal, 2004).

Kommerzielle HBCDD-Produkte bestehen aus einer Mischung aus 3 Diastereomeren, dem α-,β- und γ-Isomer (Tomy et al., 2005), wobei das γ-isomer zumeist überwiegt (Guerra et al., 2011). Die physiochemischen Eigenschaften von HBCDD entsprechen in etwa denen von PBDEs (Guerra et al., 2011). Die unterschiedliche Struktur der Diastereomere geht jedoch mit unterschiedlichen Eigenschaften betreffend Dipolmoment, Polarität und Wasserlöslichkeit einher, wodurch voneinander

abweichende Beobachtungen des Umweltverhaltens von HBCDD erklärt werden können (Guerra et al., 2011).

Tetrabrombisphenol A wird genutzt um eine Vielzahl an TBBPA-Derivaten herzustellen, die dann weiters als Ausgangsprodukt für TBBPA basierte Polymere dienen (Qu et al., 2016). Die farblose, weiße, kristalline Verbindung wird überwiegend in Leiterplatten als Flammschutzmittel eingesetzt (Laane et al., 2000). Die physiochemischen Eigenschaften sind ähnlich denen der oben genannten Verbindungen, ein hoher log K_{ow}-Wert (4,5-5,3) und sehr schlechte Wasserlöslichkeit (Laane et al., 2000; Kodavanti und Loganathan, 2019). Das Phenol TBBPA kann im Vergleich zu den anderen genannten BFRs jedoch schnell aus dem Organismus eliminiert werden (Birnbaum und Staskal, 2004; Hakk und Letcher, 2003).

Bei BFRs wird häufig Antimontrioxid als Synergist eingesetzt, um die Wirkung zu verbessern. Durch die Bildung halogenierter Antimonverbindungen wird der Zerfall von halogenierten Verbindungen erleichtert (Kuhn et al., 2004). Weiters kann die einzusetzende Menge verringert und physikalische Eigenschaften der Kunststoffe durch Antimontrioxid verbessert werden (Niu et al., 2018).

Durch die Halogensubstituenten sind BFRs, wie oben beschrieben, generell schwerer biologisch abbaubar, stark fettlöslich und schwach wasserlöslich. Außerdem machen die Substituenten und mögliche Halogenkohlewasserstoffabbauprodukte BFRs potentiell toxischer. Viele BFRs sind toxisch, persistent und bioakkumulativ (Bossert et al., 2004; Segev et al., 2009).

2.3 Umweltrelevanz

Relevante Eintragspfade für BFRs in die Umwelt wurden im gesamten Lebenszyklus der BFRs identifiziert, sowie in den Abwässern von BFRs herstellenden und verarbeitenden Industrien (Segev et al., 2009). Ein Entweichen aus den Produkten während der Herstellung und der Nutzung wurde genauso gefunden, wie die Auslaugung und Emission der BFRs nach deren Entsorgung auf Deponien durch Sickerwasser (Shaw et al., 2014; Segev et al., 2009). Sind BFRs aus den Kunststoffen entwichen, können diese durch Adsorption an Staub oder den Transport in Wasser weit vom Ort der Emission entfernt auftreten und akkumulieren (Segev et al., 2009). Wit et al. (2006) fanden BFRs auch im arktischen Ökosystem und konnten somit zeigen, dass diese Schadstoffe bereits allgegenwärtig sind. Ein wichtiger Faktor, um die Ökotoxizität von BFRs zu bewerten, ist deren Fähigkeit zur Bioakkumulation im Fettgewebe auf Grund ihrer lipophilen Eigenschaften (Segev et al., 2009), wodurch sie in der Nahrungskette transportiert werden können (Johnson-Restrepo et al., 2005). Durch die geringe biologische Abbaubarkeit (Persistenz) der Moleküle kommt es zu einer Biomagnifikation, der Anreicherung des Schadstoffs in Lebewesen, die in der Nahrungskette höher stehen, auf Grund der permanenten Aufnahme von kontaminierter Nahrung (Sørmo et al., 2006).

Bromierte Flammschutzmittel wurden in der Innen- und Außenluft, in Hausstaub, in Wasser, in Erd- und Sedimentschichten und in Klärschlamm gefunden. Weiters wurden BFRs in Pflanzen, der Tierwelt und in menschlichem Gewebe, Blut und Muttermilch nachgewiesen (Boer et al., 2003; Law et al., 2008; Segev et al., 2009; Shaw et al., 2014; Sjödin et al., 2003). Um die Jahrtausendwende wurden steigende BFR-Konzentrationen in Tierproben und menschlichem Gewebe festgestellt die als besorgniserregend eingestuft wurden und zu Regulierungen führten (Hakk und Letcher 2003; Helgason et al., 2009; Norén und Meironyté, 2000).

2.4 Exposition des Menschen

Durch die Persistenz und die resultierende Biomagnifikation von BFRs ergeben sich verschiedene Expositionspfade für den Menschen. Abbildung 5 zeigt einen Überblick zu diesen Expositionspfaden.

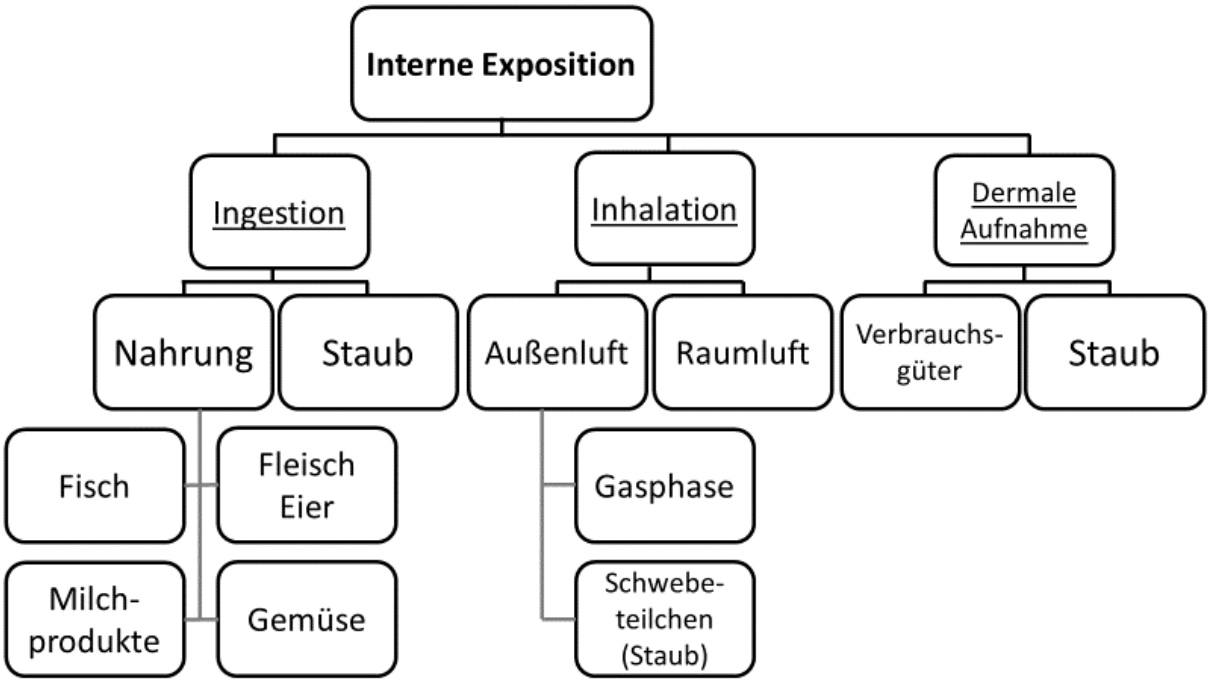

Abbildung 5: Pfade der Exposition des Menschen gegenüber BFRs (verändert nach Frederiksen et al., 2009)

Menschen, die beruflich mit BFR-belasteten Materialien in Kontakt kommen, sind besonders exponiert. Studien zur Arbeitsplatzexposition bezogen sich dabei überwiegend auf die Demontage von Elektro- und Elektronikgeräten (Frederiksen et al., 2009). Bi et al. (2007) zeigten hohe Konzentrationen diverser PBDEs im Blut von chinesischen Demontagearbeitern. Thomsen et al. (2001) haben ebenfalls hohe Konzentrationen im Blut von Demontagearbeitern in Norwegen gemessen. Diese wurden auf eine erhöhte BFR-Konzentration durch Schwebeteilchen in der Raumluft der Montagehallen zurückgeführt (Sjödin et al., 2001). Dabei konnte diese um bis zu Faktor drei höher sein als in Büroraumluft (Frederiksen et al., 2009). Die Aufnahme der BFRs konnte dabei durch Einatmen in der Gasphase gelöster BFRs, oder durch Schwebepartikel stattfinden. Inhalierte Partikel werden teilweise über das Nasensekret aus dem Nasenraum entfernt und dem Verdauungstrakt zugeführt (Jones-Otazo et al., 2005).

Zhang et al. (2009) und Jones-Otazo et al. (2005) modellierten PBDE-Emissionen aus Produkten in verschiedenen Szenarien. Für die Emission durch Computer, hochgerechnet auf alle zum Zeitpunkt der Studie in Nord Amerika existierenden Computer, gingen Zhang et al. (2009) von 8.5-55 kg PBDE-Emission pro Jahr aus. Bei Emissionsprüfkammerversuchen unter Betriebsbedingungen, mit einer Dauer von 93 und 152 Tagen von Computerarbeitsplätzen (Monitor, Rechner, Maus, Drucker, Keyboard) wurden PBDEs im unteren ng/m³-Bereich nachgewiesen. Aufgrund des geringen Dampfdrucks der PBDEs wurden diese überwiegend an den Wänden der

Prüfkammer, an denen sie adsorbiert wurden, gefunden. Die Autoren wiesen darauf hin, dass schwerflüchtige Komponenten in Innenräumen überwiegend staubgebunden vorliegen (Kemmlein et al., 2003). Webster et al. (2009) fanden in ihren Staubproben weit verstreute Partikel mit hoher Konzentration des BDE-209-Kongeners. Dies deutete auf mechanische Abnutzung von BFR enthaltenden Produkten als wichtiger Transfermechanismus für wenig volatile BFRs hin.

Abgesehen von der Exposition am Arbeitsplatz in der Recyclingindustrie ist die Exposition des Menschen durch BFR belastete Hausstäube, über alle Expositionspfade (Inhalation, Ingestion, Hautkontakt) relevant (Harrad et al., 2010; Lorber, 2008; Shaw et al., 2014). Auch die Aufnahme über Nahrungsmittel trägt zur Belastung bei (Wu et al., 2007). Lorber (2008) schloss, dass zwischen 80-90% der PBDE-Exposition von U.S. Amerikanern aus dem Kontakt mit Hausstaub resultieren. Bei HBCDD trug die Staubexposition bei Erwachsenen im Schnitt bis zu (high dust intake scenario) 28% und bei TBBPA im Schnitt bis zu 57,9% zur Gesamtexposition bei. Dabei wurden je nach Szenario im Schnitt täglich 328,7 ng bzw. 4 ng aufgenommen (Abdallah et al., 2008). Shaw et al. (2014) fassten in ihrem Review die weltweit gemessenen Konzentrationen von PBDEs (bis zu 42 000 ng/g), HBCDDs (6570 ng/g) und TBBPAs (520 ng/g) in Hausstaub zusammen. Weiters kann die Konzentration von BFRs im Hausstaub als Prädiktor zur Exposition gegenüber BFRs enthaltender Produkte herangezogen werden (Webster et al., 2015).

Hautkontakt wird in der Literatur erst seit kurzem als wichtiger Expositionspfad angesehen (Abdallah und Harrad, 2018). Webster et al. (2005) gingen davon aus, dass Hautkontakt mit Staub 10% der absorbierten PBDE-Dosis bei Erwachsenen ausmacht. Nach Staskal et al. (2005) wurden 62% einer auf die Haut von Mäusen aufgebrachten BDE-47 Dosis absorbiert. Liu et al. (2017) maßen die auf der Haut akkumulierenden BFRs bei Menschen. Sie zeigten, dass die Konzentration auf den Handflächen größer als auf den Unterarmen war und Kleidung nur teilweise Schutz gegen die Exposition bot. Weiters war die BDE-183 Konzentration auf Händen von Personen die länger als 8 Stunden täglich an einem Computer arbeiteten höher als die von Personen die weniger als 8 Stunden an einem Computer arbeiteten. Die Konzentrationen von halogenierten Flammschutzmitteln bei Personen, die Hautpflegeprodukte benutzten, waren tendenziell höher. Zheng et al. (2017) konnten mittels Abstrichen BFRs auf Oberflächen von Mobiltelefonen und Computern nachweisen, wobei die gefundene Menge von BDE-209 bei Geräten mit längerer Dauer nach Inbetriebnahme höher ausfiel als bei kürzerer Dauer nach Inbetriebnahme. Abdallah und Harrad (2018) setzten menschliche Haut dem Kontakt von BFR enthaltenden Möbelfabrikaten und Staub aus. Sie maßen die Hautpenetration unterschiedlicher PBDE-Kongenere und α-,β- und γ- HBCDD. Die Hautpenetration von pentaBDE und HBCDD durch Möbelfabrikate überstieg dabei die in der Literatur geschätzten Werte (8.1 ng/kg Körpergewicht pro Tag; 101 ng/kg Körpergewicht pro Tag), während die durch Staub gering ausfiel.

PBDE-Rückstände auf Händen zeigten weiters einen Zusammenhang mit PBDE-Konzentrationen im Blut, wobei der Hand zu Mund Kontakt zu berücksichtigen ist (Watkins et al., 2011). Die im Blut der allgemeinen Bevölkerung gemessen PBDE-Konzentrationen waren dabei in Amerika wesentlich höher als in Europa und Asien (20 -65 ng/g lipid weight vs. 1-25ng/g lipid weight) (Shaw et al., 2014). In Regionen Chinas, in denen besonders viel Elektroschrott bearbeitet wird, reichten die Werte bis 580 ng/g lipid weight (Bi et. al., 2007). Die gefundenen HBCDD-Konzentrationen in Blut und Muttermilch waren im Gegensatz dazu in Europa und Asien höher als in Nordamerika

(alle <10 ng/g lipid weight), während nur wenige Studien das schneller vom Organismus abbaubare TBBPA nachweisen konnten (<1 ng/g lipid weight) (Shaw et al., 2014).

2.5 Gesundheitliche Auswirkungen

PBDE-Expositionen werden mit einer großen Bandbreite an Auswirkungen in Zusammenhang gebracht. In unterschiedlichen Studien wurden endokrine Störungen, Reproduktions- und Entwicklungsstörungen, Karzinogenität, Teratogenität, Mutagenität, geno-, cyto-, immuno- und neurotoxikologische Effekte bei Mensch und Tier gefunden (Shaw et al., 2014; Segev et al., 2009; Birnbaum und Staskal, 2004).

Die unterschiedlichen kommerziellen Mixturen von PBDEs mit den variierenden Kongeneren zeigten dabei unterschiedliche Effekte bei variierenden Dosen. Generell sind niedriger bromierte Mixturen toxischer als höher bromierte (Darnerud, 2003; Birnbaum und Staskal, 2004), wobei die oralen LD50 von PBDEs bei über 5 g/kg liegen und somit eine geringe akute Toxizität aufweisen. Die Zielorgane bei chronischer Exposition sind die Schilddrüse, die Leber und die Nieren (Costa et al., 2008). Bei Hasen, Ratten und Mäusen zeigte PentaBDE kritische Effekte auf neurologisches Verhalten und Schilddrüsenhormone (0.6-08 mg/kg bw). OctaBDE erhöhte die Fehlbildungen bei Föten (2 mg/kg bw) und DecaBDE verursachte morphologische Effekte in Leber, Nieren und Schilddrüse bei erwachsenen Tieren (Darnerud, 2003).

Studien am Menschen zeigten positive Korrelation zwischen PBDE-Konzentrationen und Schilddrüsenhormonkonzentrationen im Blut. PBDEs und HBCDDs wurden von Müttern auf ihre ungeborenen Kinder übertragen, wodurch vermutet wurde, dass Schilddrüsenhormonfunktionen beeinträchtigt wurden (Kim et al., 2014; Shaw et al., 2014). Johnson et al. (2013) zeigten einen Zusammenhang zwischen PBDE- und HBCDD-Konzentrationen in Hausstaub und einem erhöhten Schilddrüsenhormonspiegel beim Menschen. Erhöhte PBDE-Konzentrationen in Muttermilch und Blut sowie generelle PBDE-Exposition korrelierten mit fruchtschädigenden Effekten und reduzierter Fruchtbarkeit. Wobei Effekte teilweise bei geringerer Konzentration, als sie bei der durchschnittlichen U.S. Bevölkerung auftrat, beobachtet wurden (Shaw et al., 2014). Einige Studien zeigten neurotoxische Effekte in Form von Hyperaktivität, Lern- und Gedächtnisstörungen durch PBDE-Exposition bei Mäusen und Ratten (Costa et al., 2008). Pränatale Exposition und Exposition in der Kindheit gegenüber PBDEs konnten mit reduzierter Aufmerksamkeit, Feinmotorik, und IQ-Defiziten bei Kindern zwischen 5-7 Jahren assoziiert werden (Eskenazi et al., 2013). Vom National Toxicology Program durchgeführte Studien zeigten Hinweise auf krebserregende Wirkung bei Nagetieren durch Exposition gegenüber PentaBDE und TBBPA (NTP, 2013; NTP 2016).

2.6 Gesetzliche Bestimmungen

Die Datenlage zum Gefährdungspotential von bestimmten BFRs hat zu diversen Restriktionen hinsichtlich ihres Einsatzes und Umgangs von BFR enthaltenden Produkten bzw. Abfällen nach sich gezogen. Im Folgenden wird ein Überblick über die in Österreich und der EU geltenden gesetzlichen Bestimmungen bezüglich BFRs gegeben. Die Richtlinien und Verordnungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Regulierungsbereiche bzw. des Umfangs der Regulierung.

2.6.1 Abfallrahmenrichtlinie

Die Richtlinie 2008/98/EG legt generell den Umgang mit Abfällen in der Europäischen Union fest. Sie enthält den wichtigen Grundsatz mit Abfällen so umzugehen, dass die Umwelt und die menschliche Gesundheit nicht beeinträchtigt werden. Ein weiteres wesentliches Prinzip der Abfallrahmenrichtlinie ist die Abfallhierarchie: Vermeidung – Vorbereitung zur Wiederverwendung – Recycling – sonstige Verwertung – Beseitigung. Nach Abfallrahmenrichtline fördern die Mitgliedstaaten hinsichtlich der Abfallhierarchie die beste Option bezüglich des Umweltschutzes. Hinsichtlich schadstoffhaltiger Kunststoffe aus WEEEs sind das Vermischungsverbot von gefährlichen Abfällen, die Auflistung möglicher Beseitigungs- und Verwertungsverfahren und die Festlegung gefahrenrelevanter Eigenschaften für Abfälle bedeutsam (Goodship und Stevels, 2012). In Artikel 11 der Abfallrahmenrichtlinie finden sich konkrete Vorgaben für Recycling und Wiederverwendung. Es wird festgelegt, dass die Mitgliedstaaten Maßnahmen zur Förderung der Wiederverwertung und zur Förderung eines qualitativ hochwertigen Recyclings ergreifen. Neue Vorgaben bezüglich der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 „ökotoxisch“ enthält die Verordnung (EU) 2017/997 des Rates vom 8. Juni 2017 zur Änderung von Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG. Abfälle, die mindestens 0,25 Prozent TBBPA enthalten, sind somit als gefährlicher Abfall einzustufen (Schlummer und Wolff, 2018). TBBPA ist hinsichtlich des Inverkehrbringens in der EU nicht beschränkt (Sindiku et al., 2015).

2.6.2 WEEE-Richtlinie

Die Richtlinie 2012/19/EU legt die Definitionen und Kategorien für Elektroaltgeräte fest. Die Hersteller werden verpflichtet Altgeräte zurückzunehmen und einer Verwertung zuzuführen. Artikel 8 beschreibt die ordnungsgemäße Behandlung und eine selektive Behandlung gemäß Anhang VII unter anderem für polybromierte Kunststoffe.

2.6.3 RoHS-Richtlinie

Die Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten bestimmt die Beschränkung des Einsatzes von gefährlichen Stoffen in EEEs, um die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen. Dabei liegt das Augenmerk auch auf der umweltgerechten Verwertung und Beseitigung. Zu den gefährlichen Stoffen zählen Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether und die Weichmacher Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Benzylbutylphthalat (BBP), Dibutylphthalat (DBP) und Diisobutylphthalat (DIBP). Die in Anhang II festgelegten Höchstkonzentrationen der gefährlichen Stoffe für homogene Werkstoffe betragen 0,1 Gewichtsprozent bzw. 0,01 Gewichtsprozent für Cadmium. Das Inverkehrbringen oberhalb dieser Grenze ist verboten. Diese Bestimmungen gelten für neue Elektro- und Elektronikgeräte und beschränken damit auch den Einsatz von Sekundärrohstoffen, die diese Grenzwerte einhalten müssen (Schlummer und Wolff, 2018; Wolf et al., 2017). Das Inverkehrbringen von PentaBDE und OctaBDE über 0,1 Gewichtsprozent ist weiters durch die Richtline 2003/11/EG, auch in Produkten die nicht unter die RoHS-Richtlinie fallen, begrenzt.

2.6.4 REACH-Verordnung

Die Verordnung (EG) 1907/2006 regelt allgemein das Inverkehrbringen von Chemikalien innerhalb der Europäischen Union. Sie bestimmt die Registrierung aller Stoffe mit jährlichem Produktions- bzw. Handelsvolumen von mehr als einer Tonne mit

von den Unternehmen einzureichenden physikochemischen, toxikologischen und ökotoxikologischen Registrierungsdossiers (Lahl, 2004). Diese Bewertungen werden von der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) und den Mitgliedstaaten hinsichtlich der Gefahr für menschliche Gesundheit oder für die Umwelt überprüft. Weiters gibt es die Möglichkeit zur Zulassung bzw. der Beschränkung. Diese in REACH vorgesehen Prozesse sind im Gegensatz zur Registrierung nicht von einer Mengenschwelle abhängig und dafür gedacht von Stoffen ausgehende Risiken zu kontrollieren. Wird ein Stoff als zulassungspflichtig eingestuft ist jede Verwendung dieses Stoffes verboten, außer der Akteur erhält die Erlaubnis den Soff einzusetzen. Zulassungspflichtige Stoffe werden unter REACH in Anhang XIV festgehalten. Für die Aufnahme in den Anhang XIV muss ein Stoff bestimmte Eigenschaften aufweisen (CMR-Stoffe, PBT-Stoffe). Nach der Aufnahme in die Liste der zulassungspflichtigen Stoffe können Anträge auf die Verwendung des Stoffes gestellt werden. Dafür muss gezeigt werden, dass der Antragsteller das Risiko der Verwendung beherrscht oder dieses minimieren kann und weiters ein gesellschaftliches Interesse an der Verwendung besteht (Bunke, 2013). Von den oben genannten BFRs befindet sich HBCDD auf der Liste der zulassungspflichtigen Stoffe. Die Verwendung eines Stoffes ist bei einer Beschränkung grundsätzlich erlaubt, außer sie ist explizit verboten. Die Verwendungsart und die Eigenschaften der Beschränkung sind in Anhang XVII von REACH aufgeführt (Bunke, 2013). Im März 2019 wurde DecaBDE in den Anhang XVII aufgenommen und ist deswegen in Konzentrationen > 0,1 Gewichtsprozent weder bei der Produktion noch als Bestandteil eines anderen Stoffes, als Erzeugnis, als Gemisch oder als Teil eines Erzeugnisses in Verkehr zu bringen.

2.6.5 POP Verordnung

Die Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (englisch persistent organic pollutant, kurz: POP) kontrolliert die Herstellung, das Inverkehrbringen, die Verwendung und die Aufnahme von POPs. Die PBDEs Tetra- bis Decabromdiphenylether sind jeweils in Konzentrationen über 10 mg/kg nicht in Verkehr zu bringen, wobei für den Einsatz in EEEs die RoHS-Richtlinie zu berücksichtigen ist. Für HBCDD gilt ein Grenzwert für das Inverkehrbringen von 100 mg/kg. Weiters soll die Freisetzung von POPs durch Bestimmungen zur Abfallbewirtschaftung beschränkt werden. Bei der Beseitigung oder Verwertung müssen die in Abfällen enthaltenen POPs zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden. Die Verwertung, Wiedergewinnung, Rückgewinnung oder Wiederverwendung von POPs ist verboten. Für die PBDEs Tetra- bis Decabromdiphenylether und HBCDD gilt ein Summengrenzwert von 1000 mg/kg, ab dem die BFRs zerstört oder durch eine irreversible Transformation unschädlich gemacht werden müssen.

2.6.6 Abfallverbringungsverordnung

In der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006 über die Verbringung von Abfällen wird festgehalten, dass Abfälle die PBBs oder analog polybromierte Verbindungen in Konzentrationen über 50 mg/kg enthalten nicht ausgeführt werden dürfen. Durch diesen strengen Grenzwert wird für die Ausführung eine aufwendige Analyse notwendig (Jandric et al., 2020).

2.6.7 CENELEC Standard TS 50625-3-1

Das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung empfiehlt in der technischen Spezifikation 50625-3-1 den Einsatz von Sortierverfahren, um flammschutzmittelarme Fraktionen zu bilden. Dabei soll ein Richtwert von 2000 mg/kg Gesamtbrom eingehalten werden, bei dem nicht davon auszugehen ist, dass der Gehalt an

verbotenen PBDEs überschritten wird. Diese Annahme wird durch empirische Daten bestätigt. Der Gesamtbromgehalt kann mittels Röntgenfluoreszenzanalytik kostengünstiger bestimmt werden, als die einzelnen PBDE-Kongenere (BMNT, 2018; Hennebert und Filella, 2018; Schlummer und Wolff, 2018).

Das folgende Kapitel geht auf die Röntgenfluoreszenzanalytik als Methode zur Bestimmung der Bromkonzentration von Konsumgütern und der Exposition des Menschen gegenüber BFRs ein. Dabei liegt der Fokus auf der für diese Arbeit eingesetzten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalytik und portablen „handgehaltenen“ Analysegeräten (engl. handheld x-ray fluorescence, kurz: hXRF)

2.7 Röntgenfluoreszenzanalytik

Die Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalytik beruhen auf der Messung der Intensität und Verteilung der Fluoreszenzstrahlung der durch Elektronen-, Röntgen- oder Gammastrahlung angeregten Atome der Probe. Diese Fluoreszenzstrahlung erfüllt die Voraussetzungen für die qualitative und quantitative Bestimmung von chemischen Elementen (Hahn-Weinheimer et al., 1995). Die Emission der Fluoreszenzstrahlung wird durch Stoßionisation der Atome der Probe hervorgerufen. Ein Photon schlägt dabei ein gebundenes Elektron aus dem Atom. Diese Elektronenvakanz wird durch ein Elektron eines höheren Niveaus aufgefüllt, wobei ein Fluoreszenzphoton ausgesendet wird (Bremekamp, 2017). Es sind dabei nur ganz bestimmte (diskrete) Atomübergänge möglich, wobei Energie und Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung für jedes chemische Element spezifisch sind. Somit können chemischen Elemente identifiziert werden. Um diese Übergänge zu bezeichnen wird die Terminologie nach Siegbahn verwendet. Ein Großbuchstabe bezeichnet die Elektronenschale, in welcher die Vakanz auftritt und ein griechischer Index bezeichnet die Spektrallinienintensität, beginnend bei α für die intensivste Linie einer Serie (Bremekamp, 2017).

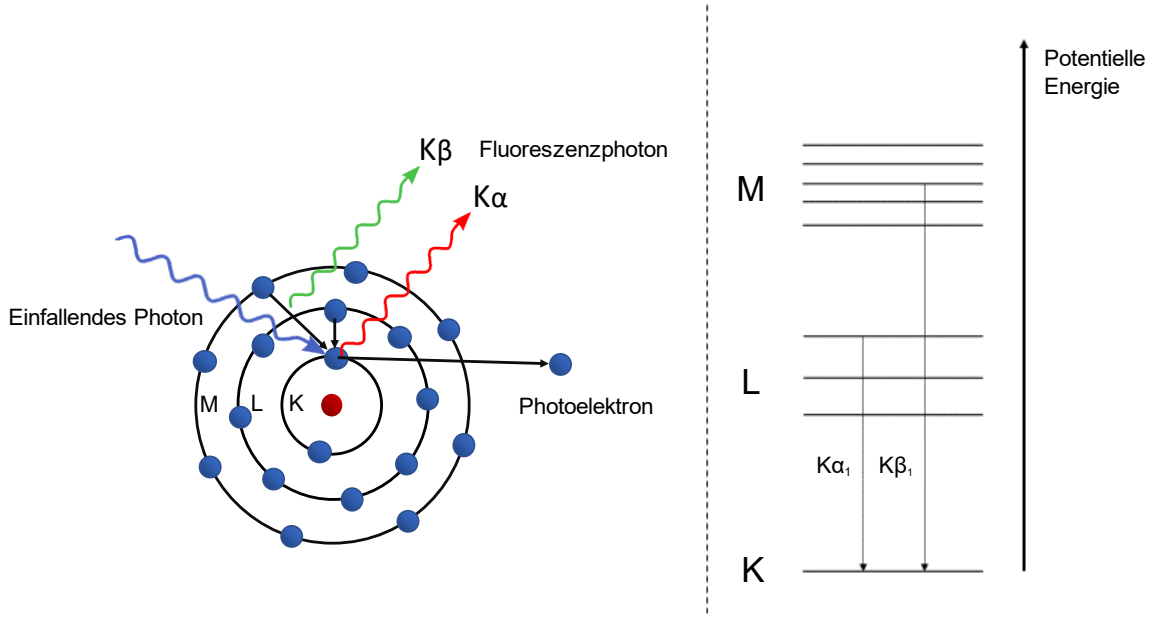

Abbildung 6: Schema und Bezeichnung der Elektronenübergänge mit zugehöriger Fluoreszenzstrahlung (verändert nach Adams, 2017; Bremekamp, 2017)

Abbildung 6 zeigt die in dieser Arbeit genutzten Spektrallinien $K\alpha_1$ und $K\beta_1$, die durch den Übergang von Elektronen der M- bzw. L-Schale in die K-Schale entstehen. Kα ist

typischerweise die stärkste Spektrallinie, weswegen sie in der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Identifikation der chemischen Elemente herangezogen wird. Die $K\alpha_1$ und $K\beta_1$ Linien für Brom (Br) sind bei Energien von 11,92 keV und 13,29 keV vorzufinden.

Das Verhältnis der Intensität $K\beta_1/K\alpha_1$ ist für jedes chemische Element spezifisch. Für elementares Brom wurde dieses experimentell bestimmt und liegt zwischen 0,148 und 0,168 (Kuçükönder et al., 2003; Yilmaz, 2017). Weiters kann der Elementgehalt (Quantität) durch die Anzahl der emittierten Photonen pro Zeiteinheit bestimmt werden (Shindo und Oikawa, 2002). Dabei wird anhand von Referenzmaterialien mit bekannter Elementkonzentration ein Umrechnungsfaktor von Photon pro Zeiteinheit auf ppm bestimmt. Die Anzahl der Photonen wird als Intensität bezeichnet. In Abbildung 7 wird schematisch der Ablauf der Röntgenfluoreszenzanalyse dargestellt. Die für Brom typischen Linien sind im Spektrum markiert. Auf der x-Achse ist die Energie aufgetragen, auf der y-Achse die Intensität in counts per second (cps).

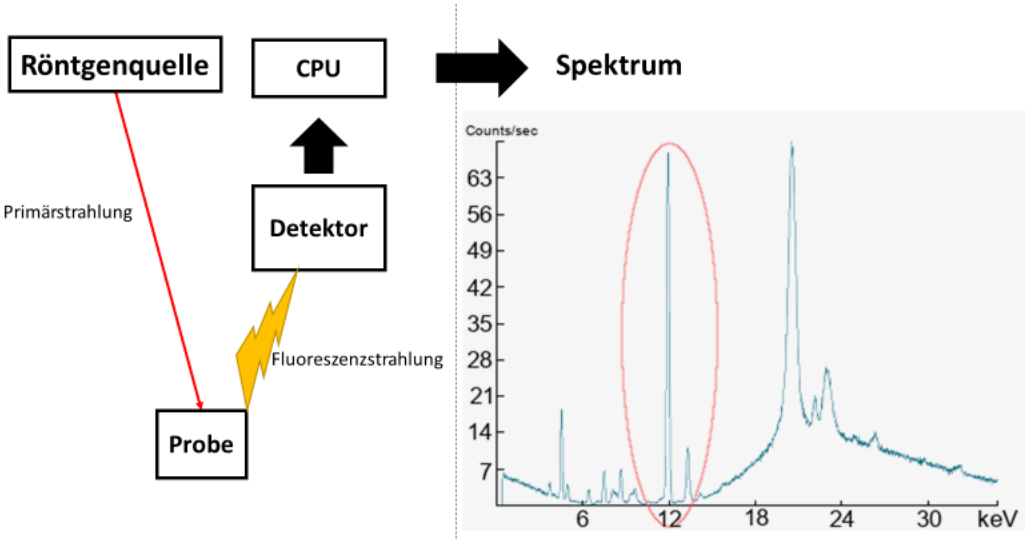

Abbildung 7: Schematischer Ablauf der Röntgenfluoreszenzanalyse (verändert nach Cocco, 2018)

Für die Analyse von EEEs/WEEEs bzw. Konsumgütern ist die Röntgenfluoreszenzanalyse mittels hXRF vielversprechend. Durch die nicht destruktive Methode können Proben schnell und kostengünstig ohne aufwendige Probenvorbereitung untersucht werden (Harrad et al., 2010; Beccagutti et al., 2016). Portable Analysegeräte wurden im Zusammenhang mit BFRs überwiegend eingesetzt, um die Heterogenität von Abfallproben bezüglich des Bromgehalts zu untersuchen (Jandric et al., 2020; Hennebert und Fillela, 2018; Sindiku et al., 2015; Aldrian et al., 2015). Einige Studienautoren nutzten hXRF, um Bromkonzentrationen von Konsumgütern bzw. Polstermöbeln mit Bromkonzentrationen in Hausstaub und Blutproben in Verbindung zu bringen (Allen et al., 2008; Imm et al., 2009).

Nachteile der hXRF sind, dass es nicht möglich ist unterschiedliche BFRs zu unterscheiden, da nur der Gesamtbromgehalt bestimmt werden kann. Allerdings korrelieren die gemessenen Gesamtbromgehalte in Produkten mit dem BFR-Gehalt, weil Brom beinahe ausschließlich von BFRs stammt. Aldrian et al. (2015) berechneten einen empirischen Faktor für die Umrechnung des Gesamtbromgehalts auf den Gehalt an PBDEs in TV- und Computermonitoren. Weiters wird mit hXRF nur nahe der Probenoberfläche gemessen, wodurch BFR-Gehalte im Bulk des Materials übersehen

werden können (Harrad et al., 2010). Durch die fehlende Identifikation der BFRs können Vorhersagen bezüglich Emissionsraten nicht vorgenommen werden, da diese von spezifischen Eigenschaften der BFRs abhängig sind (Harrad et al., 2010). Eine weitere Einschränkung der hXRF ist, dass Probenparameter, wie die Oberflächenbeschaffenheit, die Dicke und die Art der (Kunststoff-)Matrix einen Einfluss auf die Messgröße haben können. Auch die Homogenität der Elementverteilung innerhalb der Probe kann zu Messfehlern führen (Diehl, 2019). Voraussetzung für eine quantitative Bestimmung der Konzentration sind Referenzmaterialien deren Eigenschaften der Probe möglichst ähnlich sind (Beccagutti et al., 2016). Die Präzision der Messungen kann durch empirische Bestimmung einer Korrektur der Probendicke verbessert werden (Guzzonato et al., 2016).

2.8 Extraktion von bromierten Flammschutzmitteln

Kim et al. (2006) zeigten den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Extraktion von BFRs aus Kunststoffen. Methanol und Huminsäure erhöhten dabei die Konzentration im Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser erheblich. Auch Choi et al. (2009) zeigten eine verstärkte Auslaugung von BFRs aus Kunststoffen durch Huminsäure. Weiters waren ein pH-Wert im alkalischen Bereich, erhöhte Temperatur und Umwälzung Faktoren, die die Löslichkeit erhöhten (Stubbings und Harrad, 2016). Stubbings und Harrad (2016) vermuteten dabei eine der Lösung vorausgehende Migration in den an der Oberfläche anhaftenden Staub. Aus diesem könnten PBDEs leichter in Lösung gehen. Eine weitere Möglichkeit der verstärkten Extraktion wird im mechanischen Abrieb kleinster Partikel während der Umwälzung der Proben vermutet. Danon-Schaffer et al. (2013) zeigten, dass PBDE-Konzentrationen von mit WEEE-Kunststoff in Kontakt gebrachten Lösungsmitteln (destilliertes Wasser, Deponiesickerwasser) in den ersten 24 Stunden des Kontakts am schnellsten steigen. Temperatur als verstärkender Faktor der Extraktion zeigte nur geringe Auswirkungen und der pH-Wert hatte konträr zu Stubbings und Harrad (2016) im sauren Bereich eine verstärkte Auslaugung zur Folge. Die Autoren vermuteten, dass die Migration in die wässrige Phase überwiegend auf der durch mechanischen Abrieb ausgelösten Dislokation von ultrafeinen BFR-tragenden Partikel beruht und weniger auf der Lösung der BFRs selbst. In allen Studien konnten nachweisbare Mengen an PBDEs durch Wasser gelöst werden. Lounis et al. (2019) zeigten den Transfer unterschiedlicher Flammschutzmittel von verschiedenen Polymermatrizen in Kunstschweiß, wobei die stärker hydrophilen Substanzen eher in den Kunstschweiß übergingen als die schwächer hydrophilen. Eine experimentelle in vivo dermale Aufnahme von PBDEs und HBCDDs korrelierte mit der in Kontakt gebrachten Kunstschweißmenge. Eine mögliche Erklärung dafür sind die lipophilen Talgkomponenten des Kunstschweißes, die die Auslaugung von BFRs aus festen Matrizen erhöhen könnte (Abdallah und Harrad, 2018).

Im folgenden Abschnitt werden die für den empirischen Teil genutzten Methoden dargelegt. Es werden zuerst die Proben, gefolgt von den Methoden der Untersuchungen beschrieben.

3. Material und Methode

Im empirischen Teil dieser Arbeit wurde die Veränderung der Bromkonzentration in BFR beinhaltenden Tasten von Computerkeyboards durch deren Nutzung untersucht. Dafür war es notwendig die Nutzung fabriksneuer Computertastaturen ab dem ersten Tastenanschlag zu erfassen. Die (legale) Schwankungsbreite der Konzentration der zu erwartenden BFRs in Elektrogeräten liegt zwischen 0 und 1000 ppm. Geräte am unteren Ende der Schwankungsbreite sollten als mögliche Proben ausgeschlossen werden, beziehungsweise Geräte mit einer hohen Bromkonzentration ausgewählt werden, um eine bessere Auflösung der Ergebnisse zu erhalten. Zudem wurde die Verteilung der Bromkonzentration der neuen Geräte mit der von bereits länger in Verwendung stehenden Geräten vom gleichen Typ und Hersteller verglichen. Zusätzlich zur realen Benutzung der Tastaturen wurden auch Auslaugversuche unternommen, die verschiedene Benutzungs- und Entsorgungsszenarien simulierten. Um die Probenauswahl zu ermöglichen wurden Vortests durchgeführt. Deswegen lässt sich der empirische Teil in 2 Phasen unterscheiden – Vortest und Haupttest. Weiters sollten die Parameter der Röntgenfluoreszenzmessungen durch den Vortest eruiert werden. Abbildung 8 zeigt einen schematischen Überblick zum empirischen Teil dieser Arbeit. Da die Ergebnisse des Vortests Einfluss auf den Haupttests hatten, werden sie im Methodenteil dargelegt.

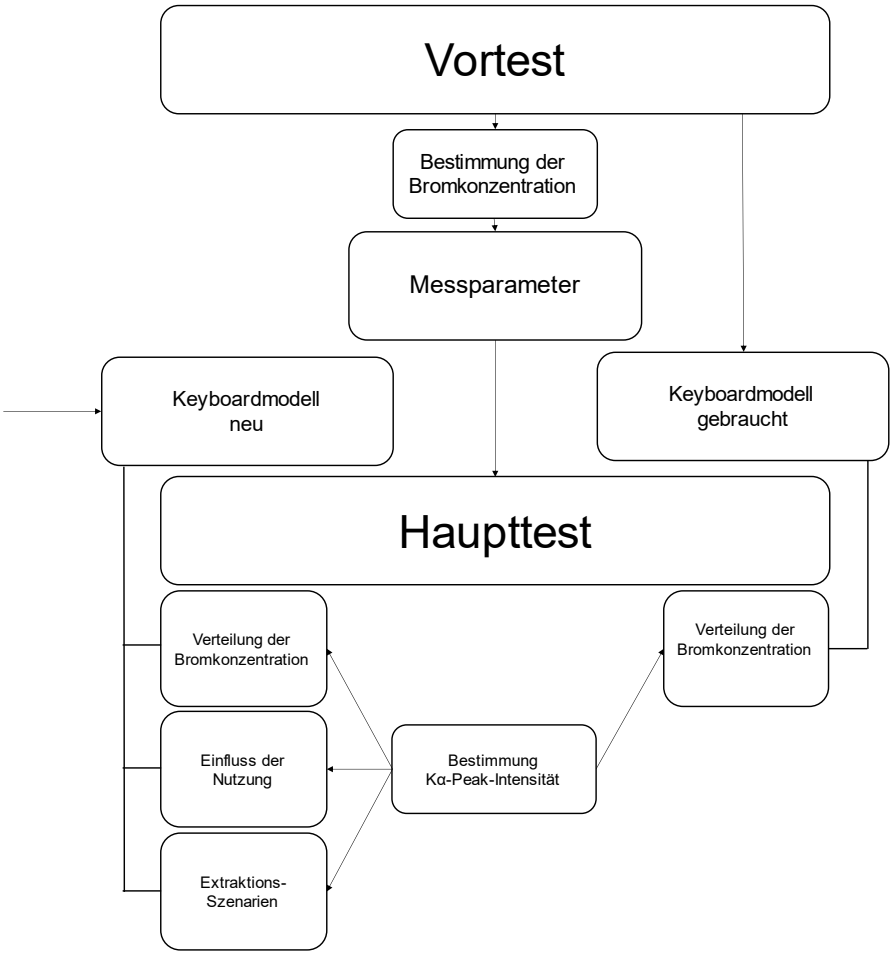

Abbildung 8: Schematische Übersicht zum Versuchsablauf

3.1 Vortest und Messparameter

Bevor 10 neue Keyboards beschafft wurden, wurde jeweils eine Taste von 36 Keyboards von 10 unterschiedlichen Herstellern vorab getestet. Um die weitere Verwendung nicht einzuschränken wurde den Keyboards jeweils die Rollen-Taste entnommen und mittels hXRF der für Brom spezifische Bereich des Spektrums analysiert (Anhang 2). Diese 36 Keyboards waren zu diesem Zeitpunkt am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien in Gebrauch. Die Rollen-Taste wurde untersucht, da es eine der am wenigsten benutzten Tasten auf einer Tastatur ist.

Diese 36 Rollen-Tasten wurden als Proben für den Vortest verwendet. Anhand dieser Vortest-Proben wurden die Messparameter (Modus, Filter, Messdauer) und ein für das Untersuchungsprogramm geeignetes Keyboardmodell ausgewählt. Tabelle 2 zeigt die Hersteller und Modellversionen der Keyboards des Vortests.

Tabelle 2: Hersteller und Modelle der Keyboardtasten des Vortests

Hersteller	**Anzahl**					
	Modell 1	**Modell 2**	**Modell 3**	**Modell 4**	**Modell 5**	**Gesamt**
Logitech	9	1	1	1	1	13
Dell	1					1
Perixx	1					1
HP	3	2	1			6
Acer	2					2
Lenovo	7					7
Fujitsu	1					1
Cherry	3					3
Hama	1					1
n.a.	1					1

Die Kalibration der Messdaten wurde anhand von zertifizierten Referenzmaterialien (engl. Certified Reference Material, kurz: CRM) vorgenommen, um die gemessenen Peak Intensitäten in Bromkonzentrationen umzuwandeln. In den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.5 werden die Ergebnisse des Vortests und damit die Parameter der Röntgenfluoreszenzmessungen und die Auswahl der Proben dargelegt.

3.1.1 Röntgenfluoreszenzanalytik

Alle Messungen wurden in einer abgeschlossenen Probenkammer mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzanalysegerät XL3T950 von Thermo Scientific Portable Analytical Instruments Inc., Tewksbury, USA, durchgeführt. Das Gerät enthielt eine

Röntgenröhre (Silberanode) mit einer Maximalspannung von 50 kV und einer maximalen Stromstärke von 100 µA.

Die Messungen wurden als Triplikat im Batchmodus ausgeführt und der Mittelwert der Peak Intensität bei 11,92 keV (Kα) und 13,29 keV (Kβ) ermittelt. „Peak Intensität“ und „Peak Höhe“ wird im Folgenden synonym verwendet und bezieht sich auf die Kα-Spektrallinie von Brom, sofern nicht explizit die Kβ-Spektralline bezeichnet wird. Durch Fehlfunktionen des Röntgenfluoreszenzanalysegeräts wurden in seltenen Fällen für Einzelmessungen der Triplikate keine Messwerte aufgezeichnet. Der Mittelwert dieser Mehrfachbestimmungen wurde dann aus den zwei gültigen Messungen des Triplikats ermittelt.

Die Probenkammer wurde nur geöffnet, um Proben zu wechseln. Die Probenauflage erfolgte händisch, möglichst flach und nah an der Nase des Geräts, um Einflüsse durch die Distanz und Neigung der Probe zu minimieren (Cocco, 2018). Als Zentrierungshilfe dienten die Steckzapfen der Tasten und das Gegenlicht der visuellen Lampe am Röntgenfluoreszenzgerät. Die Position der Proben in der Kammer blieb während der Batchmessungen unverändert. Abbildung 9 zeigt das Röntgenfluoreszenzanalysegerät mit Messkammer und eine in die Messkammer eingelegte, zentrierte bzw. nicht zentrierte Probe.

Abbildung 9: Röntgenfluoreszenzanalysegerät XL3T950; Probenkammer; nicht zentrierte und zentrierte Probe

3.1.2 Modus und Filter

Das XL3T950 verfügt über verschiedene Messmodi. Diese Softwareeinstellungen sollen in den Spektren Matrixeffekte der zu messenden Proben verringern. Für Kunststoffproben ist der Messmodus „plastics“ am Gerät vorinstalliert. Da der Messmodus „soils“ im selben Bereich (U_{max} = 50 kV und I_{max}=40 µA) agiert, wurden beide Modi verglichen, um den besser geeigneten auszuwählen. Weiters verfügt das Gerät über vier Filtereinstellungen – main, low, high und light, um die Sensitivität der Analyse beim erwünschten Energieniveau zu verbessern (Cocco, 2018). Laut

Hersteller wird Brom in der Standardkalibrierung mit der Einstellung main-filter gemessen.

Die Einstellung soils-modus mit main-filter ergab durchgängig intensivere Peaks als die Einstellung plastics-modus mit main-filter. Dies stimmte mit früheren Beobachtungen an diesem Gerät überein. Wobei im soils-modus der Variationskoeffizient der wiederholten Messungen geringer war als im plastics-modus (Diehl, 2019). Abbildung 10 zeigt die Verteilung der Kα Peak Höhen der Proben des Vortests (n=36), gemessen mit plastics- und soils-modus. Die intensiveren Peaks des soils-modus sind durch die höhere Box (links) gekennzeichnet.

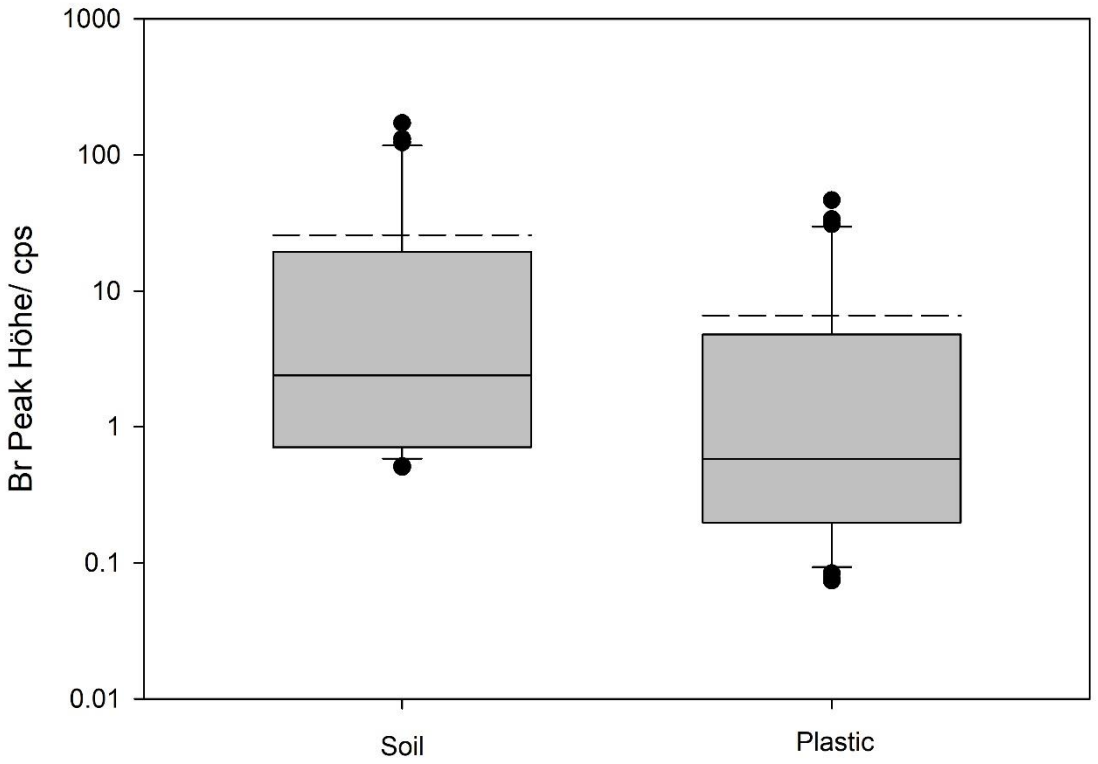

Abbildung 10: Vergleich der Kα Peak Höhe bestimmt durch soils- und plastics-modus. Die Boxengrenzen markieren 1. und 3. Quartil, die Boxenteilung den Median. Der arithmetische Mittelwert wird durch die Strichlinie angezeigt. Die Enden der Antennen zeigen das 10% Quantil und das 90% Quantil. Außerhalb der Antennen sind die Ausreißer durch Kreise gekennzeichnet. Die y-Achse ist logarithmisch skaliert

Für eine qualitative Bestimmung des Bromgehalts ist das Kβ/Kα-Verhältnis heranzuziehen. Das Verhältnis der Kβ und Kα Intensitäten, gemessen mit den unterschiedlichen Modi wurde verglichen. Im soils-modus wurde bei Kα Peak Höhen größer als 40 cps durchgängig das typische Kβ/Kα-Verhältnis zwischen 0,148 und 0,168 festgestellt, im plastics-modus bereits unterhalb von 20 cps (Anhang 2). Das resultierte aus der durch die Software des Röntgenfluoreszenzgerätes generell korrigierten und gedämpften Peak Höhe. Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit des Kβ/Kα Verhältnisses von der Kα Peak Höhe und dem Messmodus.

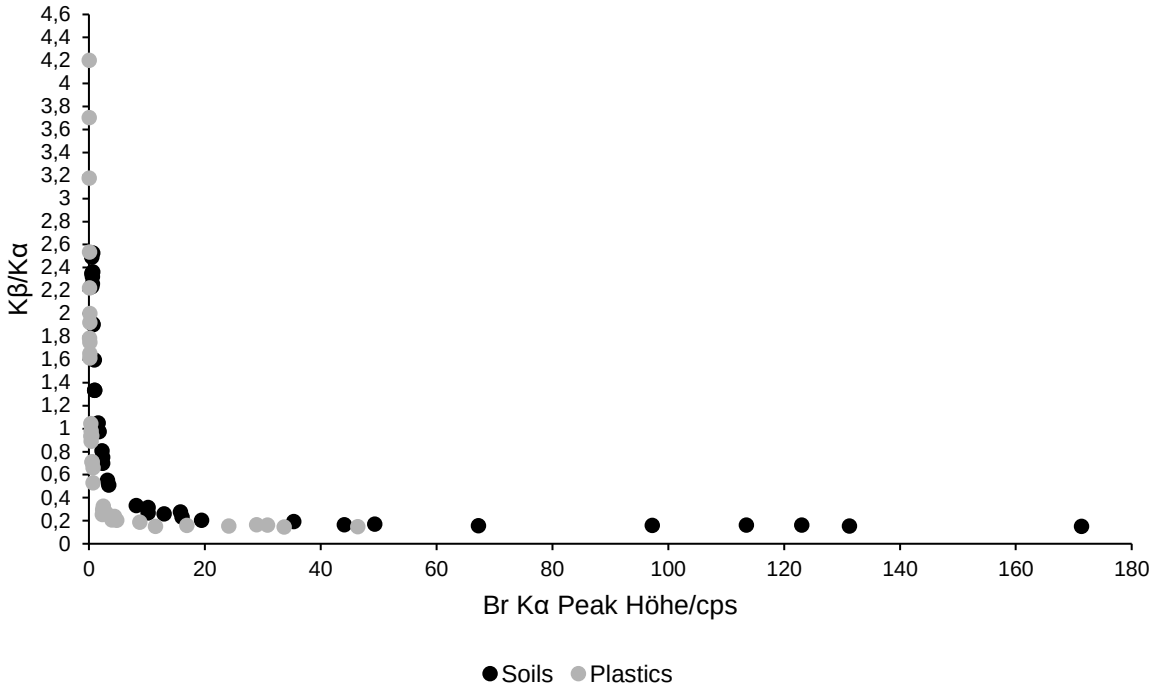

Abbildung 11: Abhängigkeit des Kβ/Kα-Verhältnisses von der Kα Peak Intensität und dem Messmodus

Die Modi unterschieden sich hinsichtlich des Intensitätsverhältnisses bei den gemessenen Proben nicht relevant. Wurde ein typisches Kβ/Kα-Verhältnis festgestellt, dann immer bei beiden Modi. Die Messungen des Haupttest erfolgten im soils-modus.

3.1.3 Messdauer

Jandric et al. (2020) untersuchten mit dem XL3T950 Gehäusekunststoffe aus WEEEs, die mit den Proben in dieser Arbeit vergleichbar sind. Sie legten die Messdauer auf 50s fest, nachdem sie zeigen konnten, dass die Peak-Intensität bei ca. 30 Sekunden gesättigt ist (Abbildung 12).

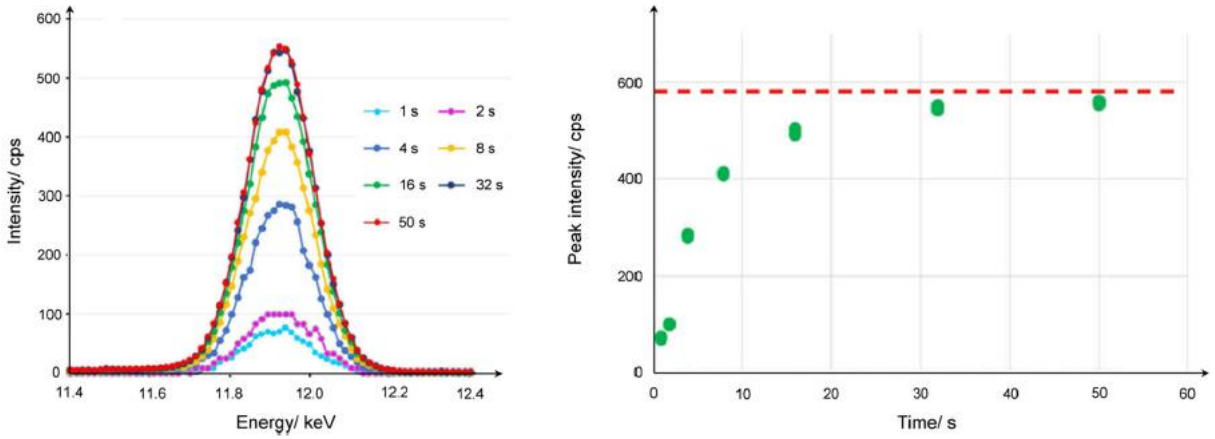

Abbildung 12: Sättigung der Peak Intensität in Abhängigkeit der Messdauer. Abbildung aus Jandric et al. (2020)

Es wurden weitere Versuche zur Bestimmung der Messdauer durchgeführt, um eine möglichst geringe Messdauer festzulegen. Dafür wurde die Peak Höhe einer Taste eines Keyboards des Modells „Logitech 1“ (Pre_Roll_3) mit Messdauern von 20, 30, 40 und 50 Sekunden bestimmt. Abbildung 13 zeigt die Mittelwerte der Dreifachbestimmung.

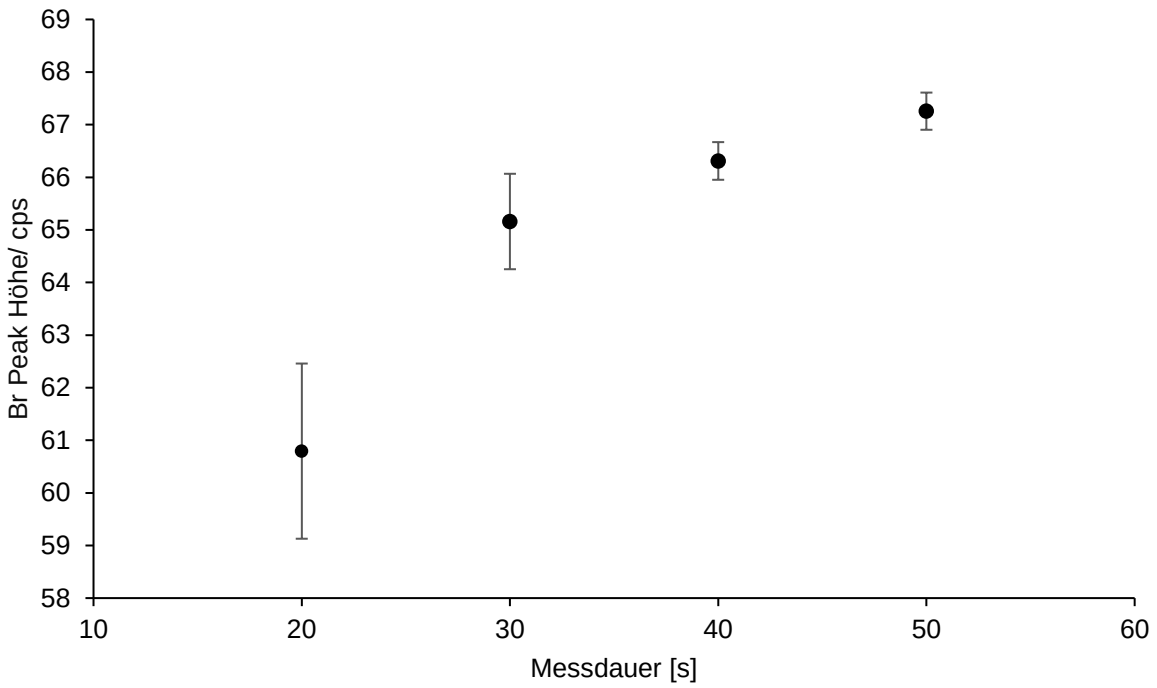

Abbildung 13: Sättigung der Peak Höhe anhand einer Keyboardtaste (Pre_Roll_3) des Vortests. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung

Eine einfaktorielle Varianzanalyse der Mittelwerte der Dreifachbestimmungen zeigte signifikante Unterschiede der Gruppenmittelwerte, $p<0{,}001$. Der Tukey-Post-Hoc-Test ergab keine signifikanten Unterschiede für Messdauern ≥ 30 Sekunden.

Weiters wurde der Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung der unterschiedlichen Messdauern betrachtet. Tabelle 3 zeigt die mittlere Intensität, die Standardabweichung und den Variationskoeffizienten der Triplikat-Messungen bei unterschiedlicher Messdauer. Der Variationskoeffizient wurde auf zwei Kommastellen gerundet.

Tabelle 3: Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung der Peak Höhe einer Keyboardtaste des Vortests (Pre_Roll_3) bei unterschiedlicher Messdauer

Messdauer	**Peak Höhe**		
	Mittelwert	Standardabweichung	Variationskoeffizient
20s	60,79 cps	1,67	3%
30s	65,16 cps	0,91	1%
40s	66,31 cps	0,36	1%
50s	67,25 cps	0,35	1%

Da ab Messdauern ≥ 30 Sekunden keine signifikanten Unterschiede der Intensitäten verzeichnet wurden und der Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung nur geringe Unterschiede (ca. 1%) aufwies und Jandric et al. (2020) ab ca. 30 Sekunden eine Sättigung der Intensität festgestellt haben, wurde die Messdauer auf 30 Sekunden festgelegt.

3.1.4 Zertifizierte Referenzmaterialien

Um die Bromkonzentration quantifizieren zu können wurde die Peak Intensität von sechs CRMs gemessen und daraus eine Kalibrationsgerade bestimmt. Die CRMs wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung hergestellt und sind als Referenzmaterialien für XRF-Messungen ausgewiesen. Sie bestanden aus 1 mm starken ABS-Scheiben, die eine bekannte Konzentration an RoHS-relevanten Elementen, wie Br, enthielten. Tabelle 4 zeigt die bekannten Elementkonzentrationen der Referenzmaterialien.

Tabelle 4: Elementkonzentrationen der zertifizierten Referenzmaterialien. Hohe Pb und Hg Konzentrationen wurden hervorgehoben, da diese zu Überlagerungen mit den Br-Signalen der XRF-Messung führen können

ID	Br [ppm]	Cd [ppm]	Cr [ppm]	Hg [ppm]	Pb [ppm]
CRM 1	6	26	1483	**396**	**59,6**
CRM 2	25	100	16	**63**	**954,3**
CRM 3	50	7	101	17	**1434**
CRM 4	466	<7	7	**878**	24
CRM 5	938	183	47	33	15,7
CRM 6	240	93	470	**415**	**479**

Die in Tabelle 4 hervorgehobenen Konzentrationen von Quecksilber (Hg) und Blei (Pb) können zu Problemen bei der Spektralanalyse des Bromgehaltes führen, da die Lβ-Spektrallinien dieser Elemente eine ähnliche Energie aufweisen wie die Kα-Linie von Brom. Folglich kommt es zur Überlagerung der Spektrallinien und zu Abweichung der wahren Konzentration im Material.

Da eine möglichst exakte Bestimmung der Bromkonzentration für diese Arbeit weniger bedeutend war, wurde auf eine Dekonvolution, mit der spektrale Anteile getrennt werden können, verzichtet. Abbildung 14 zeigt die Kalibrationsgerade bei einer Messdauer von 30 Sekunden. Durch die durch Hg und Pb hervorgerufenen Überlagerungen der Kα-Spektrallinie von Brom liegen die gemessenen Intensitäten nicht exakt auf einer Geraden. Vor allem die niedrigen Bromkonzentrationen von CRM 1, CRM 2 und CRM 3 werden durch die im Verhältnis dazu höheren Konzentrationen von Hg und Pb verfälscht.

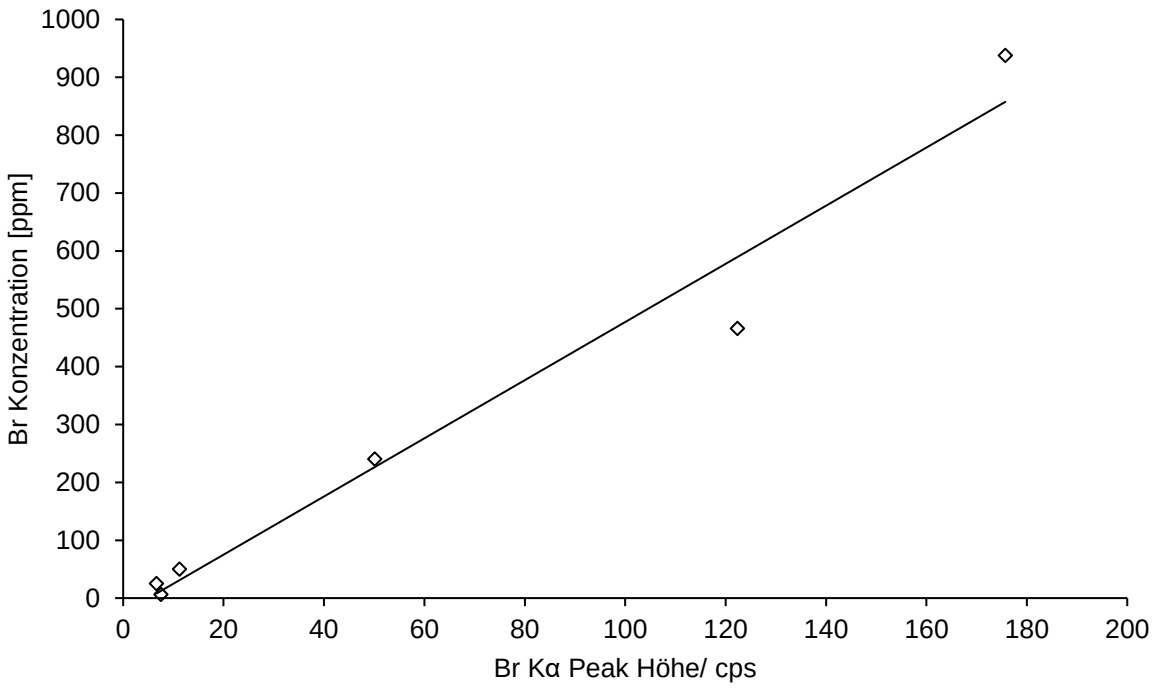

Abbildung 14: Kalibrationsgerade für die Bromkonzentrationsbestimmung anhand von 6 CRMs mit unterschiedlicher Bromkonzentration (Tabelle 4)

Anhand der Kalibrationsgeraden mit den Parametern 5,03 cps·ppm^{-1} und -25,39 cps bei einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,97, lässt sich eine für diese Arbeit ausreichend genaue Quantifizierung vornehmen. Tabelle 5 fasst die in diesem Kapitel beschrieben Messparameter zusammen.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Parameter der Röntgenfluoreszenzmessungen

Gerät	XL3T950
Modus	Soils
Filter	Main
Messdauer	30 s
Auflage	Flach
Distanz zur Nase	Möglichst gering

Im folgenden Abschnitt wird die durch den Vortest bestimmte Auswahl der Proben für den Haupttest beschrieben.

3.1.5 Probenauswahl Haupttest

Um ein geeignetes Keyboardmodell für den Haupttest auszuwählen wurde anhand von bereits am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien befindlichen Keyboards (im Vortest) nach geeigneten (Kβ/Kα-Verhältnis von 0,148 bis 0,168) und konstanten Kα Peak Höhen innerhalb von Modellen desselben Herstellers gesucht. Die Auswahl wurde unter der Annahme getroffen, dass in Modellen mit höherem BFR-Gehalt auch aktuell mehr BFRs hinzugefügt werden. Abbildung 15 zeigt die Kα Peak Höhe der Proben des Vortests.

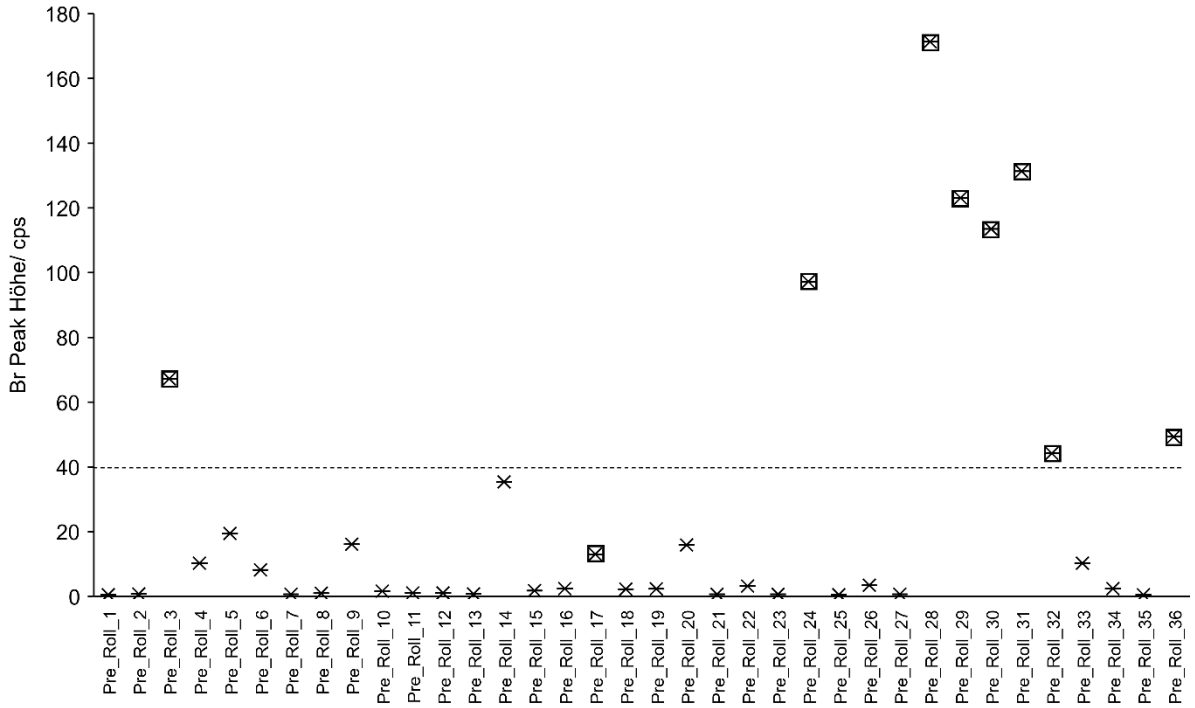

Abbildung 15: Br Peak Höhe der Tasten des Vortests (Pre_Roll_1 bis Pre_Roll_36). Tasten der Keyboards des Modells „Logitech 1“ werden durch Quadrate gekennzeichnet, die Strichlinie markiert die Grenze von 40 cps oberhalb derer durchgehend ein geeignetes Kβ/Kα-Verhältnis beobachtet wurde

Die Werte der Tasten der Keyboards des Modells „Logitech 1“ sind in Abbildung 15 mit Quadraten markiert. Diese lagen überwiegend über 40 cps und hatten damit auch ein typisches Kβ/Kα-Verhältnis (Abschnitt 3.1.2). Modelle anderer Hersteller wiesen zwar konstantere Werte auf, jedoch mit geringen Kα Peak Höhen und damit geringer, bzw. nicht feststellbarer Bromkonzentration und ohne typisches Kβ/Kα-Verhältnis.

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich zwischen den Spektren jeweils einer Probe mit hoher Peak Intensität (a) und einer mit niedriger Peak Intensität (b). Der rot markierte Bereich enthält die für Brom charakteristischen Peaks bei 11,925 keV (Kα) und 13,29 keV (Kβ). Bei den Spektren aller Modelle, ausgenommen „Logitech 1“, fiel dieser Peak sehr gering aus und war vom Hintergrund kaum zu unterscheiden.

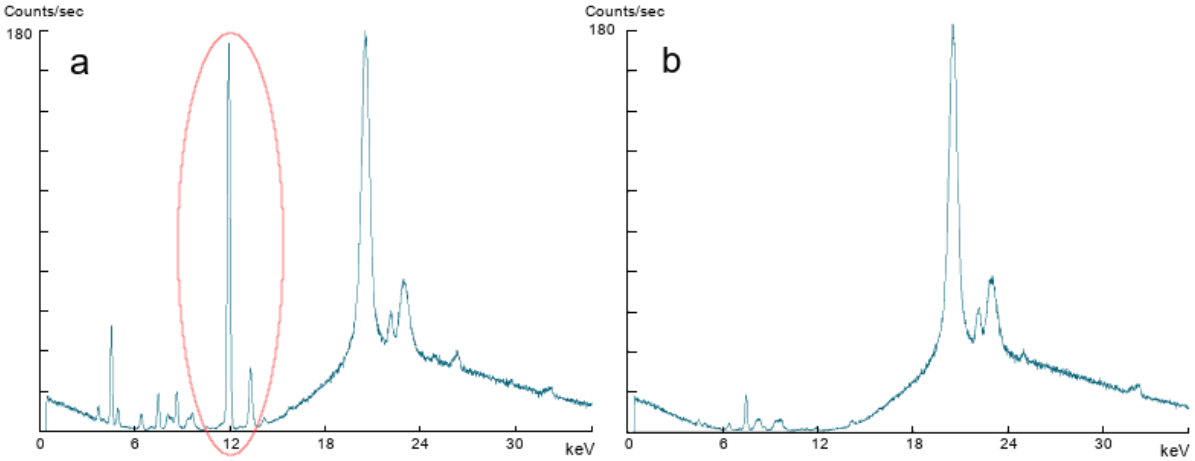

Abbildung 16: Vergleich der Linienintensität von Proben mit a) hoher Peak Intensität und b) niedriger Peak Intensität. Rot markiert sind eindeutige Peaks bei 11,925 keV und 13,29 keV

Um auch eine sehr häufig benutzte Taste zu untersuchen, wurden die E-Tasten von drei Keyboards des Modells „Logitech 1“, deren Rollen-Tasten bereits einen hohen Bromgehalt aufwiesen, entnommen und untersucht. Die E-Tasten wiesen ähnlich hohe Peak Höhen auf, wie ihre zugehörigen Rollen-Tasten (Anhang 3).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Modell „Logitech 1“ ausgewählt, da es als wahrscheinlich erachtet wurde, dass weitere Modelle dieser Produktserie ähnliche hohe Bromkonzentrationen aufweisen.

3.2 Proben Haupttest

Anhand der vorangegangenen Ergebnisse des Vortests wurde ein Keyboardmodell bestimmt und in zehnfacher Ausführung neu beschafft. Damit standen für die folgenden Versuche 19 Keyboards zur Verfügung. Neun Keyboards desselben Modells befanden sich bereits am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien in Nutzung. Anhand der in Abbildung 17 gezeigten, vom Hersteller eingeprägten Markierungen (Resin Identification Code) wurden der Kunststofftyp (d) und das Herstellungsdatum (c) der Keyboards abgelesen. Dafür mussten die Tastaturen geöffnet werden. Bei dem Tastaturlayout handelte es sich um ein QWERTZ-Layout mit 105 Tasten und zwei Aufstellhilfen zum Aufkanten an der Rückseite, wobei bei einer gebrauchten Tastatur (KU_2) die Aufstellhilfen nicht mehr vorhanden waren. Abbildung 17 zeigt weiters die Oberseite mit den Tasten eines untersuchten Keyboards (a) und die Unterseite mit Aufstellhilfen (b).

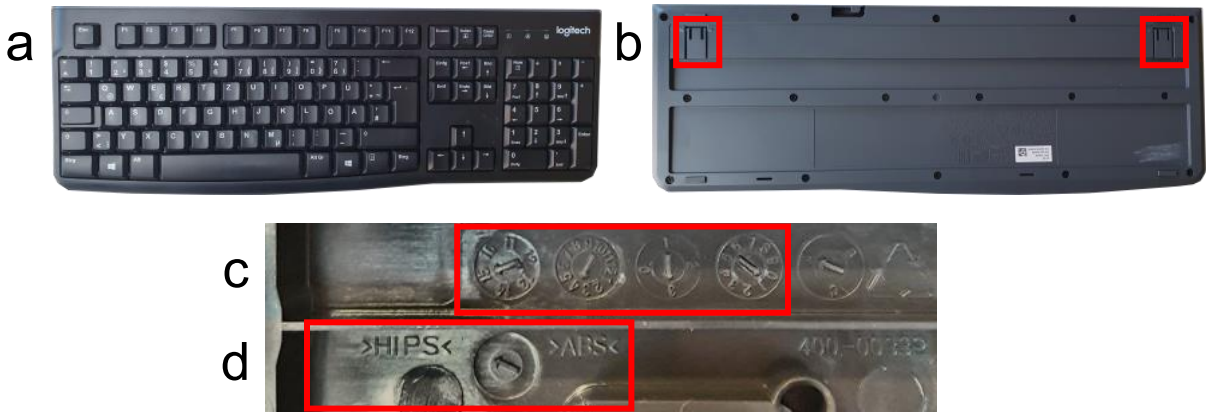

Abbildung 17: Oberseite mit Tasten (a), Unterseite mit Aufstellhilfen (b), Produktionsdatum (c) und Resin Identification Code (d) eines untersuchten Keyboards

Jede Taste und jede Aufstellhilfe jedes Keyboards wurde als separate Probe behandelt. In Tabelle 6 werden die Informationen zu den Keyboards zusammengefasst.

Tabelle 6: Probenübersicht inklusive Nutzungsstatuts, Kunststofftyp und Produktionsdatum

ID	Status	Anzahl Teile	Kunststofftyp	Produktionsdatum
K_1	Neu	107	HIPS/ABS	24.04.2020
K_2	Neu	107	HIPS/ABS	08.05.2020
K_3	Neu	107	HIPS	24.04.2020

K_4	Neu	107	HIPS	24.04.2020
K_5	Neu	107	HIPS	24.04.2020
K_6	Neu	107	HIPS	24.04.2020
K_7	Neu	107	HIPS/ABS	24.04.2020
K_8	Neu	107	HIPS/ABS	24.04.2020
K_9	Neu	107	HIPS/ABS	24.04.2020
K_10	Neu	107	HIPS/ABS	24.04.2020
KU_1	Gebraucht	107	HIPS	2015
KU_2	Gebraucht	105	HIPS	17.01.2014
KU_3	Gebraucht	107	HIPS	2015-2018
KU_4	Gebraucht	107	HIPS	Nicht vorhanden
KU_5	Gebraucht	107	HIPS	2017-2020
KU_6	Gebraucht	107	HIPS	2015-2018
KU_7	Gebraucht	107	HIPS	13.01.2010
KU_8	Gebraucht	107	HIPS	2015-2018
KU_9	Gebraucht	107	HIPS	30.04.2015

Die Kα Peak Höhe aller Teile aller Tastaturen (n=2031) wurde mittels hXRF bestimmt, um einen Überblick der Verteilung der Bromkonzentration zu erhalten. Nach dieser Bestimmung wurden acht neue Keyboards an Probanden zur dokumentierten Nutzung verteilt. 36 Tasten eines neuen Keyboards (K_9) wurden für Extraktionsversuche genutzt und ein weiteres neues Keyboard (K_10) wurde nicht genutzt und diente als Kontrolle.

Im Folgenden wird der Versuchsaufbau der Untersuchung des Einflusses der Nutzung auf eine mögliche Änderung der Bromkonzentration erläutert.

3.3 Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration

Um eine Änderung der Bromkonzentration in Zusammenhang mit der Nutzung erfassen zu können, wurde die Kα Peak Intensität aller 945 Tasten von neun Keyboards (K_1 bis K_8 und K_10) nach vier Monaten Nutzung ein zweites Mal bestimmt. Zwölf Tasten pro Keyboard, also 108 Tasten, wurden darüber hinaus während der viermonatigen Nutzung mehrmals mittels hXRF untersucht. Die Messungen erfolgten im Abstand von circa 2 Wochen. Abbildung 18 zeigt schematisch den Ablauf der wiederholten Messungen.

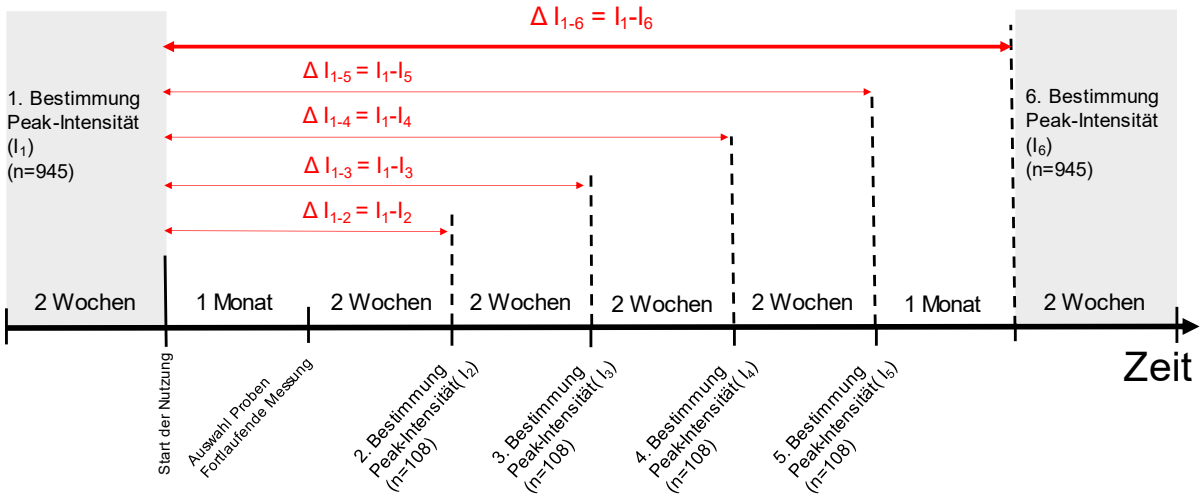

Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zeitablaufes der Nutzung/Messung der Proben

Dabei ist zu beachten, dass jeweils die erste und letzte Bestimmung der Intensität innerhalb eines zweiwöchigen Zeitraums stattfand, wobei überwiegend alle Tasten eines Keyboards an jeweils einem Tag gemessen wurden. Der Zeitraum zwischen erster und jeweils nächster Bestimmung der Peak Intensität unterscheidet sich daher von Keyboard zu Keyboard geringfügig. Die wiederholten Messungen aller 108 Tasten (12 Tasten pro Keyboard) der 2. bis 5. Bestimmung der Peak Intensität erfolgte jeweils an einem Tag. Die Keyboards dienten als Gruppierung für die Messserien, wobei die einzelnen Tasten der Keyboards, bei jeder Bestimmung der Peak Intensität jeweils in der gleichen Reihung gemessen wurden. Die Daten der Messungen und damit die zeitlichen Abstände zwischen den Messzeitpunkten sind in Anhang 4 festgehalten.

Die Differenzen der Peak Intensitäten der jeweiligen Messzeitpunkte zum ersten Messzeitpunkt (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) wurde betrachtet, wobei das Hauptaugenmerkt auf der Differenz zwischen erster und letzter Bestimmung der Peak Intensität (ΔI_{1-6}) lag (Abbildung 18).

Das Auswahlkriterium der 108 Tasten für die wiederholten Bestimmungen der Peak Intensität (I_2, I_3, I_4, I_5) war die probandenspezifische Kontaktdauer nach einem Monat Nutzung. Diese wurde mittels Software aufgezeichnet (Abschnitt 3.4). Die Kontaktdauer ist als von der Software aufgezeichnete, summierte Dauer der Berührung einer einzelnen Taste definiert. Einige Tasten wurden auf Grund der großen Gestalt, bei denen nicht von einem zentralen Benutzungspunkt der Finger ausgegangen werden konnte, von der Analyse ausgeschlossen. Die Tasten, die auf Grund ihrer Größe ausgeschlossen werden mussten, waren die „Leertaste“, „Eingabetaste“, „Rücktaste“, „rechte Umschalttaste“, „Numpad-Null“, „Numpad-Plus“ und „Numpad-Enter“. Zusätzlich mussten die Tasten „Drucken“, „Kontextmenü“ und „<“ ebenfalls von der Analyse ausgeschlossen werden, da diese von der Software nicht erfasst werden konnten. Abbildung 19 zeigt die auf Grund dieser Kriterien für die wiederholten Bestimmungen der Peak Intensität ausgeschlossenen Tasten.

Abbildung 19: Von der Auswahl für die wiederholte Bestimmung der Peak Intensität ausgeschlossene Tasten (rot markiert)

Die im Folgenden beschriebene Auswahl erfolgte für jeden Probanden und deren Keyboards individuell. Tasten, die nach einem Monat Nutzung eine Kontaktdauer <1 s aufwiesen, wurden zu einer Gruppe zusammengefasst, aus der willkürlich drei Tasten ausgewählt wurden. Alle anderen Tasten, mit einer Kontaktdauer >1 s nach einem Monat Nutzung, wurden zu einer weiteren Gruppe zusammengefasst und gemäß ihrer Kontaktdauer gereiht. Von der Taste mit der maximalen Kontaktdauer ausgehend wurden in dieser Gruppe in äquidistanten Abständen innerhalb der Reihenfolge neun Tasten als Proben ausgewählt. Da die Kontrolltastatur (K_10) nicht genutzt wurde, wurden die Tasten für die wiederholten Bestimmungen willkürlich ausgewählt. Die Proben der wiederholten Bestimmung der Peak Intensität sind in Anhang 5 zusammengefasst.

Für alle Messungen wurden die einzelnen Tasten händisch, unter Zuhilfenahme eines Schraubendrehers, dem Stecksystem der Tastatur entnommen. Auf irreversible Manipulation der Keyboards wurde verzichtet, um die weitere Verwendung nicht einzuschränken.

3.4 Dokumentation des Tastenanschlages

Die Dokumentation der Anzahl an Kontakten und der Kontaktdauer beim Betätigen der Tasten wurde durch eine von Christian Zafiu am Institut für Abfallwirtschaft (BOKU) entwickelte Software in der Programmiersprache „LabView“ (National Instruments), aufgezeichnet. Die Software wurde als Windows 10 taugliches Executable (*.exe) kompiliert und benötigte zusätzlich die Windows Runtime für Labview 10, um ausgeführt zu werden. Die Software wurde in den Autostart Ordner eingebettet, um ein automatisches Ausführen bei Systemstart zu gewährleisten.

In der Software wurde ein fertiges Modul verwendet, das ein direktes Auslesen der gerade betätigten Tasten aus dem Betriebssystem erlaubt. Dieses Modul wurde in eine While-Schleife eingebaut, die eine variable Zeitdauer für eine Iteration zuließ, wobei die Iterationsdauer auf 100 ms für alle Tastaturen eingestellt wurde. Am Ende jeder Schleife wurde geprüft, welche Taste noch aktiv war. Sobald eine Taste, die in der vorherigen Schleifeniteration aktiv war, in der nächsten Iteration inaktiv wurde, wurde diese Iteration als Tastendruck gewertet und in einer Liste der Tasten um 1 inkrementiert. Für die Tastendruckdauer wurde die Anzahl der Schleifen bis zum Auslassen der Taste aufaddiert und in eine weitere Spalte der Liste eingetragen. Durch diese Zählweise wurden keine Zeichenreihenfolgen aufgezeichnet, was zu keinen

Sicherheitsbedenken und einem verminderten Speicherplatzbedarf führte. Dennoch wurde die Einwilligung der Probanden, die sich an der Untersuchung beteiligten vorab eingeholt. Die Listen wurden als Textdatei abgespeichert. Um die Zeit, in der das Programm aktiv Tastenanschläge aufgezeichnet hat, zu bestimmen, wurde der Zeitstempel bestehend aus Datum und sekundengenauer Uhrzeit bei Start des Programms, sowie bei jedem Speichervorgang (Iteration der Schleife) aufgezeichnet, wodurch alle 100 ms der Zeitstempel der Endzeit aktualisiert wurde. Im Dateinamen selbst wurde ebenfalls das Datum des Startzeitpunkt des Programms aufgenommen, wodurch auch eine Reihung der Dateinamen erfolgte. Die Software las in jeder Iteration der Schleife die Registry der HIDs (Human Interface Devices) nach der ID der Tastaturen aus, wodurch auch bei der Verwendung von Laptops geprüft werden konnte, ob eine externe Tastatur gerade angeschlossen war. Im Falle einer angesteckten Untersuchungstastatur erhielt die Textdatei zusätzlich zum Dateinamen die Endung „-t“. Durch die Einbindung in die Schleife und die ständige Aktualisierung war es möglich, das Trennen der Tastatur zu erkennen. Beim Anstecken oder Trennen der Tastatur wurde somit jeweils eine neue Datei gestartet.

Einschränkend für das Programm war, dass die Betätigung der Tasten „Kontextmenü“, „Drucken“ und „<“ nicht aufgezeichnet werden konnte, weswegen diese Tasten für die wiederholten Bestimmungen der Peak Intensität ausgeschlossen wurden. Auch wurde bei aktivierter Einrastfunktion ein dauerhafter Kontakt dargestellt, der physisch nicht stattfand. In den Daten manifestierten sich diese Ereignisse als hohe Kontaktdauer mit geringer Kontaktanzahl. Eine Korrektur erfolgte im Nachhinein, sofern unplausible Werte (mehrere Stunden Kontaktdauer per Taste, per Kontakt) aufschienen. Diese Werte wurden durch die minimale Kontaktdauer (100 ms) für jeden gezählten Kontakt ersetzt. Abbildung 20 zeigt die Benutzeroberfläche der Applikation.

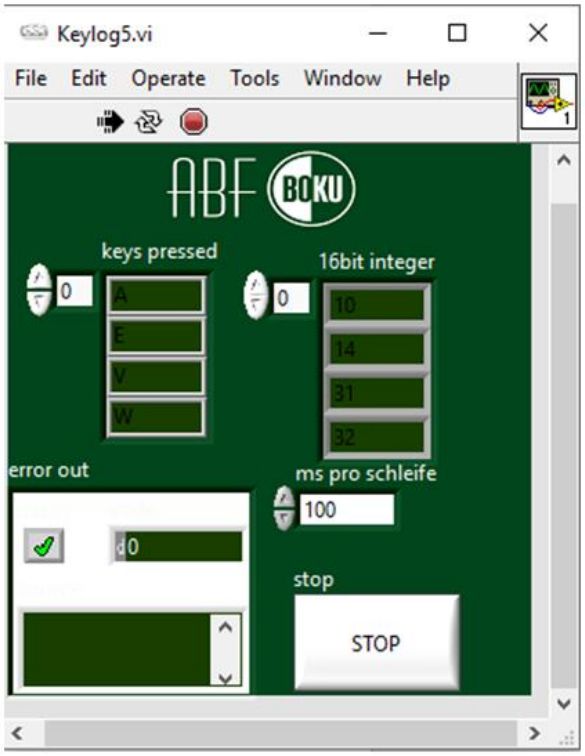

Abbildung 20: Benutzeroberfläche der Keylogger-Applikation

Der nächste Abschnitt beschreibt die Durchführung der Extraktionsversuche anhand derer die Möglichkeit der Auslaugung von BFRs aus der Kunststoffmatrix in verschiedenen Szenarien untersucht wurde.

3.5 Extraktionsversuche

Die Bromkonzentrationsänderung wurde durch verschiedene Extraktionslösungen und unterschiedliche Bedingungen (Temperatur, Kontaktzeit und zusätzliche Reaktanden) in drei Szenarien untersucht. Als Extraktionslösungen dienten eine Kunstschweiß-, eine Huminsäure- und eine Methanol-Lösung. Die Parameter der verschiedenen Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Parameter der Extraktionsszenarien

Szenario	Lösungsmittel	pH	Temp.	Dauer	Bewegung	Anzahl Proben
Nutzung	Kunstschweiß	6,5	RT	7/14/21d	nein	Je 3
Nutzung	Kunstschweiß	6,5	50°C	7/14/21 d	nein	Je 3
Deponie1	Huminsäure (1 g l^{-1}OC)	8,5	50°C	6/24/48h	nein	6
Deponie1	Huminsäure (1 g l^{-1}OC)	8,5	80°C	6/24/48h	nein	6
Deponie2	Methanol 20%	-	30°C	5d	ja	6

Die verwendeten Lösungen wurden jeweils separat hergestellt. Die Herstellung der 1 g l^{-1} OC Huminsäure-Lösung erfolgte durch Mischung von 500 ml deionisiertem Wasser mit 1,035 g Humussäure (Fluka) mit 48% TOC-Gehalt. Die Suspension wurde jeweils 12 Stunden vor Beginn eines Versuchs hergestellt und bei 4°C gelagert. Die Kunstschweiß-Lösung wurde nach ÖNORM EN1811:2015-10-15 durch Zugabe von 1 g Harnstoff (>99%, p.a. Carl Roth), 5 g Natriumchlorid (>99%, p.a. ACS) und 1 g Milchsäure (L(+)-Milchsäure Calciumsalz Pentahydrat; >98% Carl Roth) zu 1000 ml deionisiertem Wasser hergestellt. Dies erfolgte unmittelbar vor dem Versuchsstart. Durch tropfenweise Zugabe von 1 M bzw. 0,1 M Natriumhydroxid (Natriumhydroxid Plätzchen; >99% p.a. Carl Roth) bzw. Salzsäure (ROTIPURAN p.a.; Carl Roth) wurde der pH-Wert der Szenarien „Nutzung“ (pH 6,5) und „Deponie 1“ bzw. „Deponie 2“ (beide pH 8,5) eingestellt. Die Herstellung der Methanol-Lösung erfolgte mittels Zugabe von 40 ml Methanol (p.a. Fluka) zu 160 ml deionisiertem Wasser, direkt vor Beginn des Versuchs. Die Proben wurden für die Versuche einzeln an Schrauben in PE-Bechern fixiert und anschließend mit 25 ml der Extraktionslösung befüllt, sodass die Tasten bedeckt waren und mittels Parafilm abgedichtet. Sofern die Versuche eine Temperatur oberhalb der Raumtemperatur erforderten, wurden diese in einem Trockenschrank bzw. in einer Klimakammer durchgeführt. Die Gefäße des Versuchs „Deponie 2“ wurden zweimal täglich für 30 Sekunden händisch geschwenkt.

Die Kα Peak Höhe der jeweiligen Proben wurde vor und nach den Extraktionsversuchen mittels hXRF ermittelt. Dafür wurden die Proben vor der Messung mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet. Die Messung nach der Extraktion erfolgte nach mindestens einer bzw. nach maximal 48 Stunden nach Ende der Extraktion. Die Proben des Versuchs „Deponie 1“ wurden nach 6 und 24 Stunden dem Probegefäß bzw. der Extraktionslösung entnommen, einer hXRF-Messung unterzogen und jeweils wieder in dasselbe Probengefäß bzw. dieselbe Extraktionslösung eingebracht.

3.6 Statistik und Darstellung

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mittels der Software IBM SPSS (International Business Machines Corporation). Für die grafische Darstellung wurden Microsoft Excel, Microsoft PowerPoint (beide Microsoft) und SigmaPlot (Systat Software) eingesetzt. Die Parameter der in Abschnitt 4 dargestellten Box-Plot-Diagramme sind in Abbildung 21 zusammengefasst. In den jeweiligen Bildunterschriften wird auf dieses Schema verwiesen.

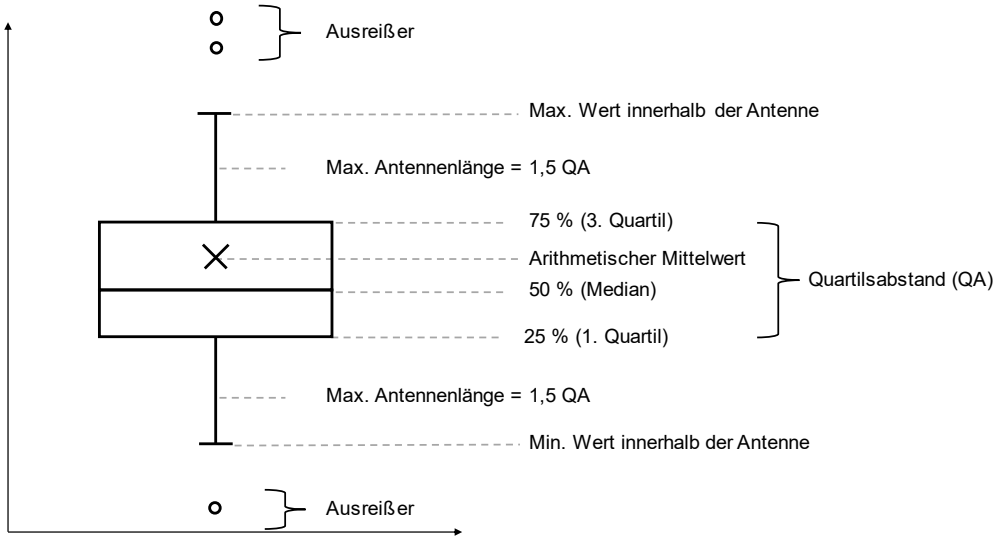

Abbildung 21: Schema der Darstellungsparameter der Box-Plot-Diagramme aus Abschnitt 4 (Ergebnisse und Diskussion)

Die Boxengrenzen markieren 1. Quartil (untere Grenze) und 3. Quartil (obere Grenze). Die Teilung der Box zeigt den Median und das Kreuz den arithmetischen Mittelwert an. Die Länge der Antennen ist auf das Eineinhalbfache des Quartilsabstandes (QA) begrenzt, wobei jeweils der minimale (unten) bzw. maximale (oben) Wert innerhalb der maximalen Antennenlänge durch das Ende der Antennen markiert ist. Der eineinhalbfache Quartilsabstand dient damit als Ausreißergrenze. Werte außerhalb dieser Grenze sind als Kreise dargestellt.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der empirischen Arbeit dargelegt und mit relevanter Literatur diskutiert. Die Gliederung der Ergebnisse wird am Anfang des nächsten Abschnitts erörtert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Um die Forschungsfragen zu beantworten werden die Ergebnisse wie folgt gegliedert dargelegt:

- Messgüte der XRF-Messungen
- Verteilung der Bromkonzentration
- Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration
- Extraktionsversuche

Die Ergebnisse werden mit relevanter Literatur diskutiert und in Kontext gesetzt.

4.1 Messgüte XRF-Messungen

Da die hohe Probenanzahl lange Messserien erforderte und sich das hXRF-Gerät erwärmte, wurde zunächst überprüft, ob diese Beanspruchung Auswirkungen auf die Messergebnisse hatte.

Zur Überwachung der Präzision der Batchmessungen wurde über die gesamte Dauer der Arbeit, vor und nach jeder Messserie, die Br Kα Peak Höhe des CRM 3 bestimmt. Abbildung 22 zeigt die Verteilung der Variationskoeffizienten der einzelnen Batchmessungen vor (kalter Zustand) und nach (erwärmter Zustand) den Messserien als Box-Plot-Diagramm. Die Variationskoeffizienten lagen im Mittel bei 4% und maximal bei 12%. Dies entspricht der von Aldrian et al. (2015) gezeigten Präzision. In einem Fall wurde der Variationskoeffizient aus zwei gültigen Messungen bestimmt, da eine Messung des Triplikates nur ca. ein Fünftel der Intensität der anderen Werte der Dreifachbestimmung aufwies.

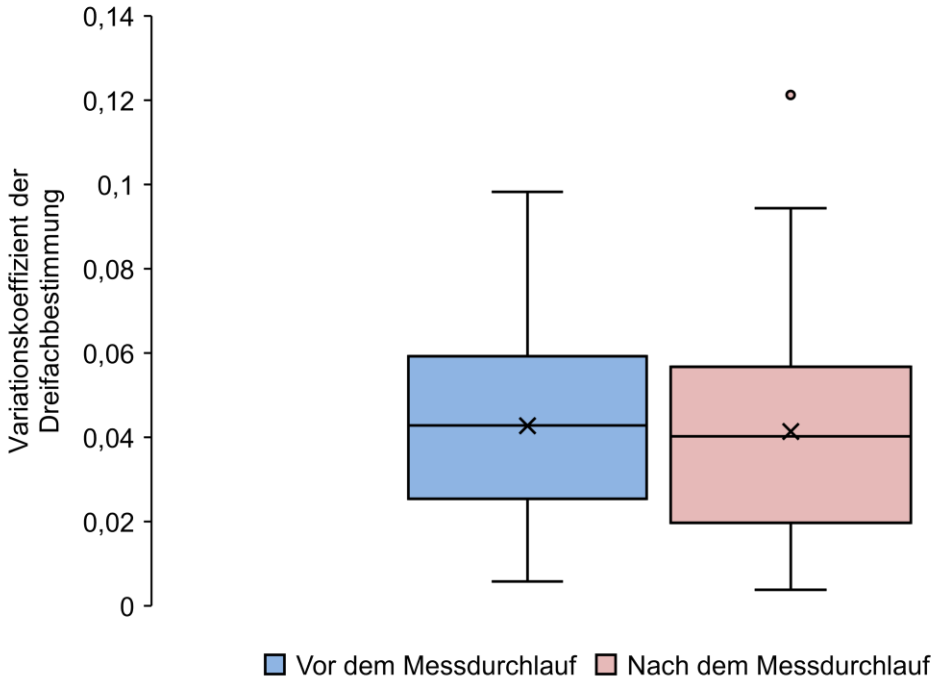

Abbildung 22: Vergleich der Variationskoeffizienten der Dreifachbestimmung der hXRF Überwachungsmessungen (n=88), die am Referenzstandard CRM 3 vor (blau) und nach (rot) jeder Messserie durchgeführt wurden. Parameter der Darstellung in Kapitel 3.6

Die Mittelwerte der Variationskoeffizienten vor und nach den Messserien wurden mittels t-test verglichen und zeigten keine signifikanten Unterschiede. Weiters wurde überprüft, ob sich die gemessenen Br Kα Peak Höhen des CRM 3 vor bzw. nach den Messserien unterschieden. In Abbildung 23 ist die normierte Br Kα Peak Höhe abgebildet, wobei auf den höchsten gemessenen Wert normiert wurde.

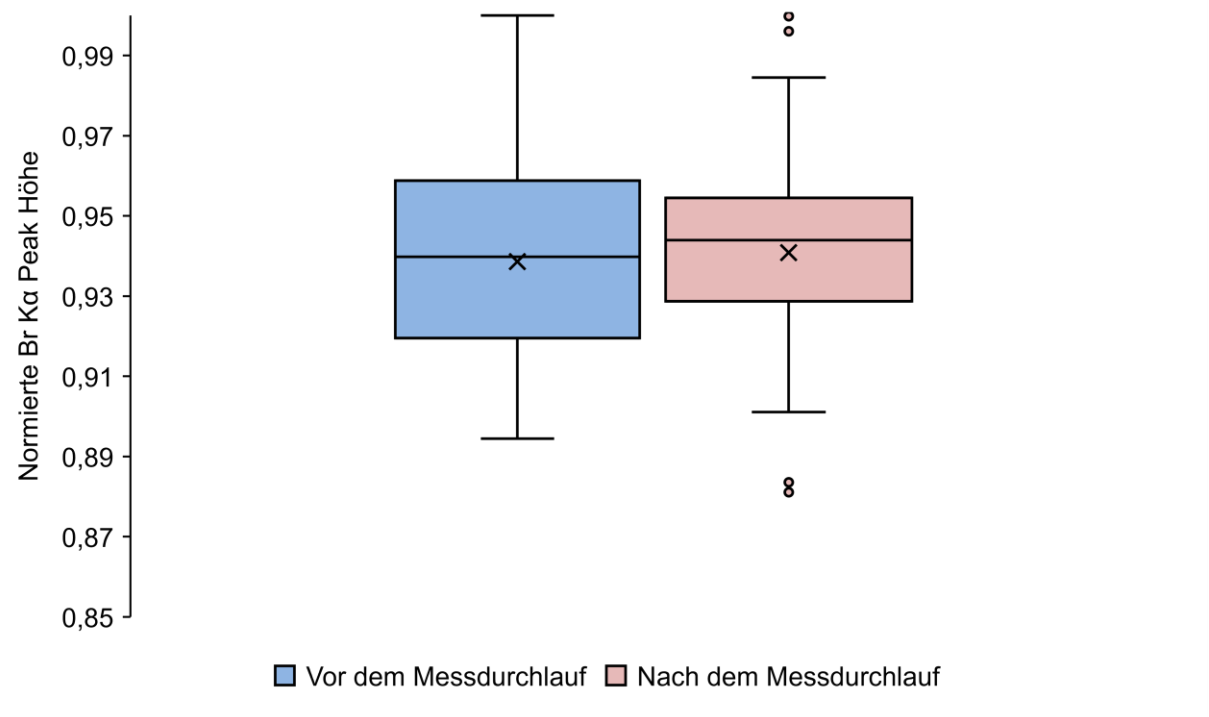

Abbildung 23: Vergleich der Präzision der hXRF Überwachungsmessungen vor (blau) und nach (rot) den Messserien (n=88) anhand der auf den höchsten gemessenen Wert normierten Br Kα Peak Höhe. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6

Mittels t-test wurde der Mittelwert der Überwachungsmessungen vor und nach den Messserien verglichen. Der t-test zeigte keinen signifikanten Unterschied, jedoch ist in Abbildung 23 eine sich verringernde Streuung der Intensitäten nach den Messserien ersichtlich. Dadurch kam es zu einer Erhöhung der Präzision der Messung auf Grund des Aufwärmens des Geräts.

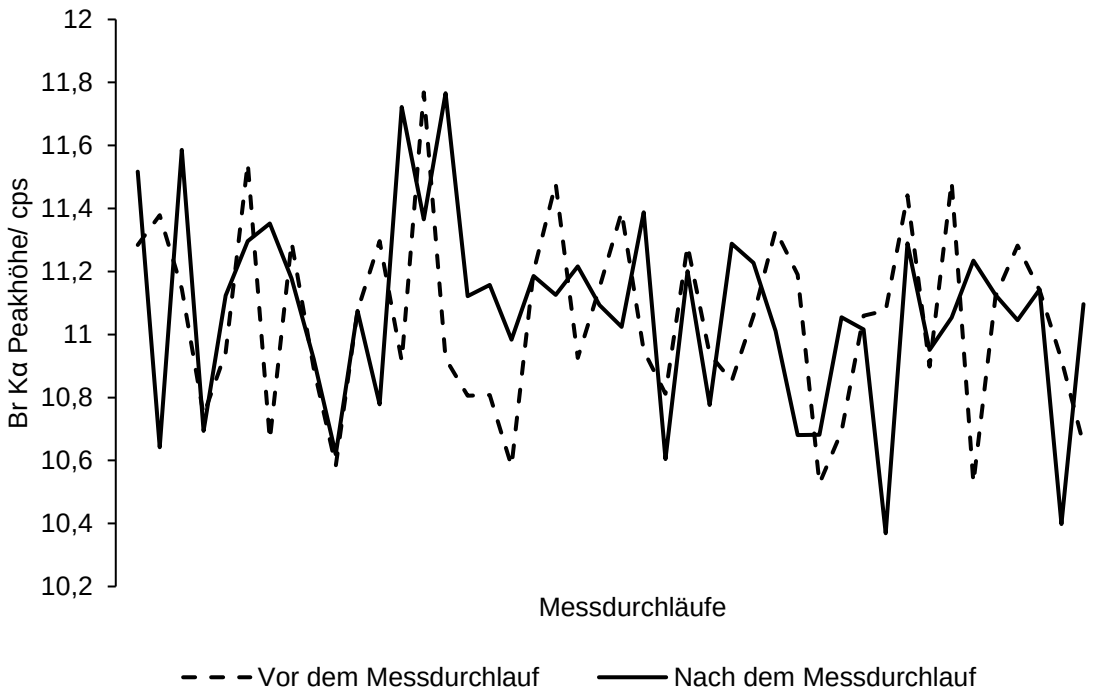

Abbildung 24: Br Kα Peak Höhe vor (Strichlinie) und nach (durchgehende Linie) den einzelnen Messserien (n=88)

Abbildung 24 zeigt die Einzelbetrachtung der Überwachungsmessung von CRM 3. Ein tendenzieller Einfluss des Gerätezustandes am Anfang (kalt) bzw. Ende (warm) der Messserien, der einen getrennten Verlauf der Linien zur Folge hätte, ist nicht zu erkennen. Über alle Einzeldaten betrachtet ergaben sich Schwankungen von bis zu 12%, womit geringe Intensitätsunterschiede schwerer erfasst werden konnten. Der maximale gemessene Wert wies 11,77 cps auf und der minimale gemessene Wert wies 10,37 cps auf. Die maximale Differenz vor und nach einem einzelnen Messdurchlauf betrug 0,84 cps.

Weiters wurden tagesabhängige Schwankungen, die durch äußere Einflüsse hervorgerufen werden könnten, überprüft. Dafür wurde die Br Kα Peak Höhe des CRM 3 an drei Tagen jeweils 18 mal per Dreifachbestimmung ermittelt (Abbildung 25).

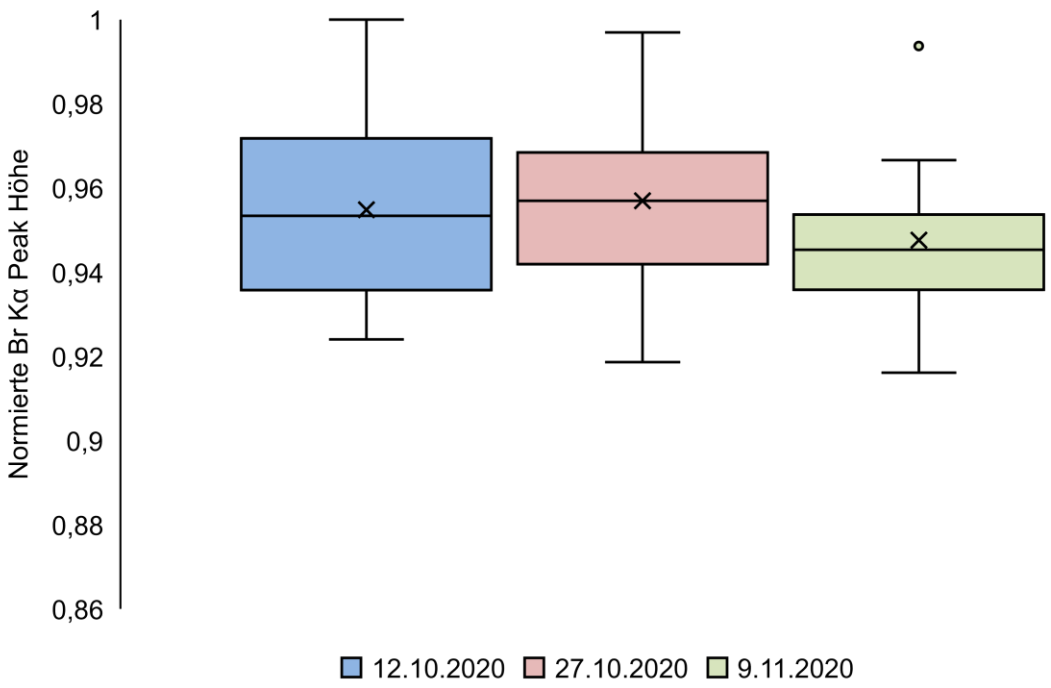

Abbildung 25: Vergleich der tagesabhängigen Präzision der hXRF-Messungen anhand der auf den höchsten gemessenen Wert normierten Br Kα Peak Höhe. Jede Box zeigt die Mittelwerte von 18 Dreifachbestimmungen des CRM 3 die zum jeweiligen Datum (Legende) im Tagesverlauf bestimmt wurden. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6

Eine einfaktorielle Varianzanalyse zeigte keine signifikanten Unterschiede der pro Tag bestimmten Mittelwerte, wodurch tagesabhängige Schwankung ausgeschlossen wurden.

4.2 Verteilung der Bromkonzentration

Die Verteilung der Bromkonzentration aller neuen Keyboards (K_1 bis K_10) und aller gebrauchten Keyboards (KU_1 bis KU_9) wurde mittels hXRF untersucht. Abbildung 26 zeigt die Verteilung der Bromkonzentration in ppm für alle Tasten und Aufstellhilfen. Neue Keyboards K_1 bis K_10 (Abbildung 26, a) und die bereits gebrauchten Keyboards KU_1 bis KU_9 (Abbildung 26, b) sind getrennt dargestellt.

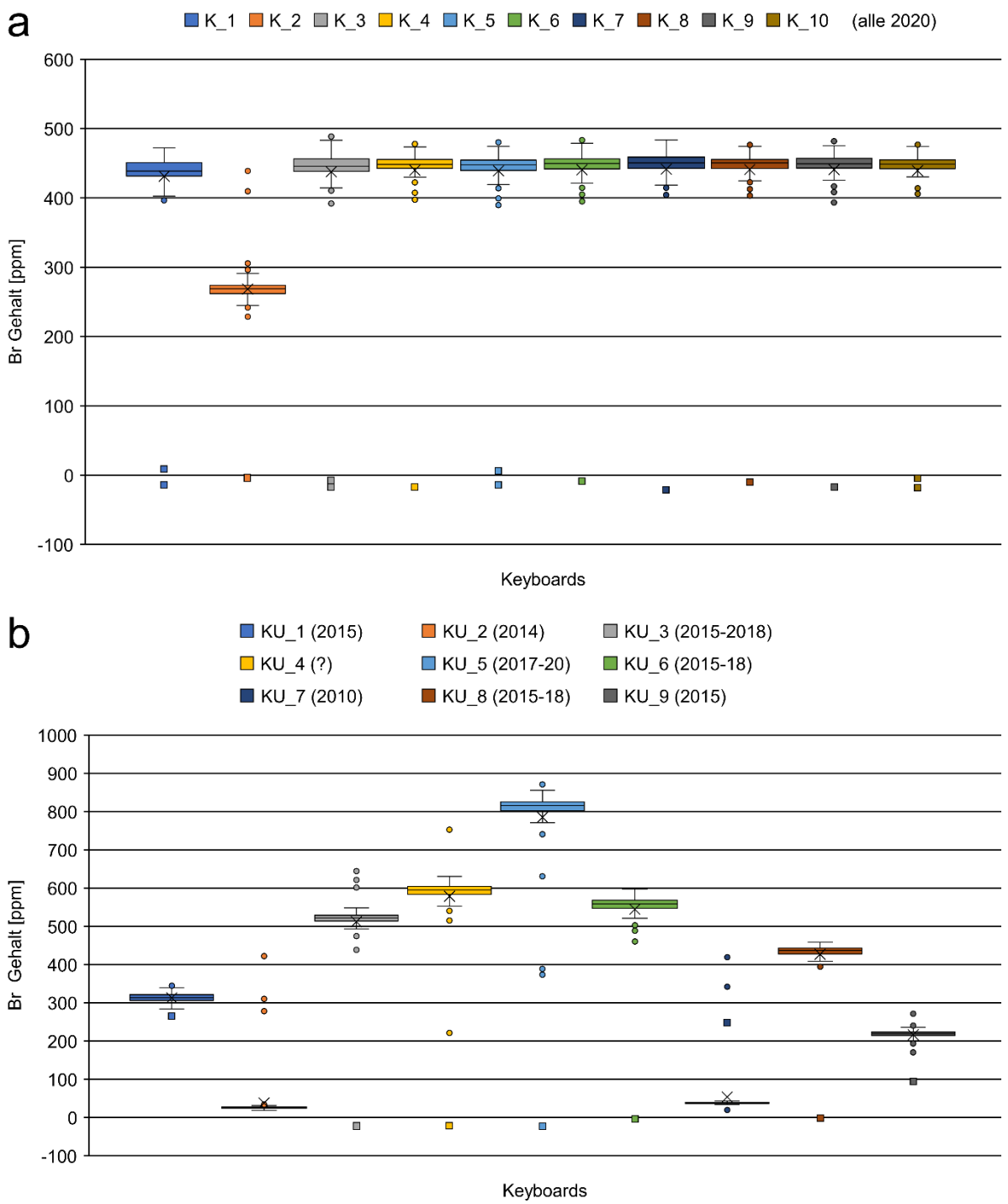

Abbildung 26: Verteilung der Bromkonzentration in ppm der a) neuen Keyboards (K_1 bis K_10) und b) gebrauchten Keyboards (KU_1 bis KU_9). Die Legende zeigt die ID und das Jahr der Herstellung der Keyboards. Die Aufstellhilfen sind mit Quadraten gekennzeichnet. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6

Die Verteilung der Bromkonzentration für jedes einzelne Keyboard war sehr eng. Das erste und dritte Quartil lagen maximal 24 ppm auseinander, während das 10%- und 90%-Quantil eine Differenz von maximal 60 ppm aufwiesen. Es zeigte sich eine ähnliche Bromkonzentration aller neuen Keyboards, mit Ausnahme von Keyboard K_2, das ein anderes Produktionsdatum als die anderen neuen Keyboards aufwies. Die Mediane der neun Keyboards mit gleichem Produktionsdatum (K_1 und K_3 bis K_10) lagen zwischen 439 und 451 ppm was darauf hindeutet, dass diese Geräte aus

derselben Kunststoffbatch hergestellt wurden. Das später produzierte Gerät (K_2) wies einen geringeren Bromgehalt von 269 ppm im Median auf. Die Mediane der gebrauchten Tastaturen lagen zwischen 26 und 816 ppm, wobei die Quartilsabstände ähnlich gering waren wie die der neuen Tastaturen. Ein Trend der Konzentration nach Produktionsdatum zeigte sich nicht. Die Aufstellhilfen befanden sich immer unter den wenigen Ausreißern und mit Ausnahme von K_1, KU_1 und KU_9 unterhalb der Nachweisgrenze. Daraus kann geschlossen werden, dass Aufstellhilfen aus Kunststoffen einer anderen Polymercharge hergestellt wurden, als jene die für die Tasten verwendet wurden. In wenigen Fällen wurden auch Ausreißer mit wesentlich höheren Konzentrationen unter den Tasten gefunden. Dabei könnte es sich um stark mit Brom belastete Granulate oder den Austausch einzelner (defekter) Tasten durch Tasten anderer Chargen im Zuge der Qualitätskontrolle handeln, wobei die wahrscheinlichste Variante der Austausch von Einzeltasten ist. Alle untersuchten Keyboards hielten den RoHS-Grenzwert von 1000 ppm ein, überstiegen aber den Grenzwert der Abfallverbringungsverordnung von 50 ppm.

Im Vergleich zu den von Jandric et al. (2020) bestimmten Konzentrationen für Keyboardtasten waren die Bromkonzentrationen in Keyboards dieser Studie höher. Von 52 untersuchten Keyboards lag die höchste in Tasten gemessene Konzentration bei 240 ppm, wobei die Mehrheit der Keyboards Werte unterhalb von 5 ppm aufwiesen. Dieser Unterschied war zuvorderst auf die in dieser Arbeit durchgeführten Vorauswahl der Keyboards zurückzuführen, die darauf abzielte einen Keyboardtyp zu identifizieren, der auch eine erhöhte Menge and Brom aufweist. Vergleicht man die Intensität der Tasten der neuen Keyboards mit denen des Vortests (Abbildung 15, 3.1.5 Probenauswahl Haupttest) wird ersichtlich, dass die nicht ausgewählten Keyboards überwiegend Konzentrationen von unter 100 ppm aufwiesen. Da sich unter den Proben des Vortests unterschiedliche Keyboardmodelle, teilweise auch vom gleichen Hersteller befanden, wurde vermutet, dass die Bromkonzentration der Tasten vom Modell und nicht vom Hersteller allein abhängt. Um dies zu bestätigen war die Anzahl untersuchter Modelle desselben Herstellers jedoch zu gering.

Weiters ist davon auszugehen, dass bei diesen geringen Bromkonzentrationen ein ausreichender Flammschutz nicht gegeben ist (Alaee et al., 2003; Gallen et al., 2014). Aus der hohen Varianz zwischen Tastaturen mit unterschiedlichen Produktionsdaten und den engen Varianzen innerhalb der Tastaturen, ist davon auszugehen, dass das gefundene Brom nicht aus einer gewollten flammhemmenden Rezeptur stammt, die absichtlich ins Material eingebracht wurde. Vielmehr ist das Brom einer Verunreinigung aus eingesetzten Recyclingkunststoffen zuzuordnen. Solche Verunreinigungen wurden auch in Konsumgütern, die nicht den Elektrogeräten zuzuordnen sind, nachgewiesen und deuteten auf eine im Rezyklat-Strom bestehende Verunreinigung mit bromierten Flammschutzmittel hin (Turner und Filella, 2017).

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse für die Nutzung selbst dargelegt, um darauffolgend einen Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration zu diskutieren.

4.3 Nutzung der Keyboards

Um einen möglichen Einfluss der Nutzung in einen Kontext zu stellen, werden zuerst die Ergebnisse der Untersuchung der Nutzung selbst dargelegt. Abbildung 27 zeigt die Kontakte (a) und die kumulierte Kontaktdauer (b) jeder Taste in Sekunden, eingeteilt nach Keyboard und summiert über den gesamten Nutzungszeitraum von ca. 4 Monaten.

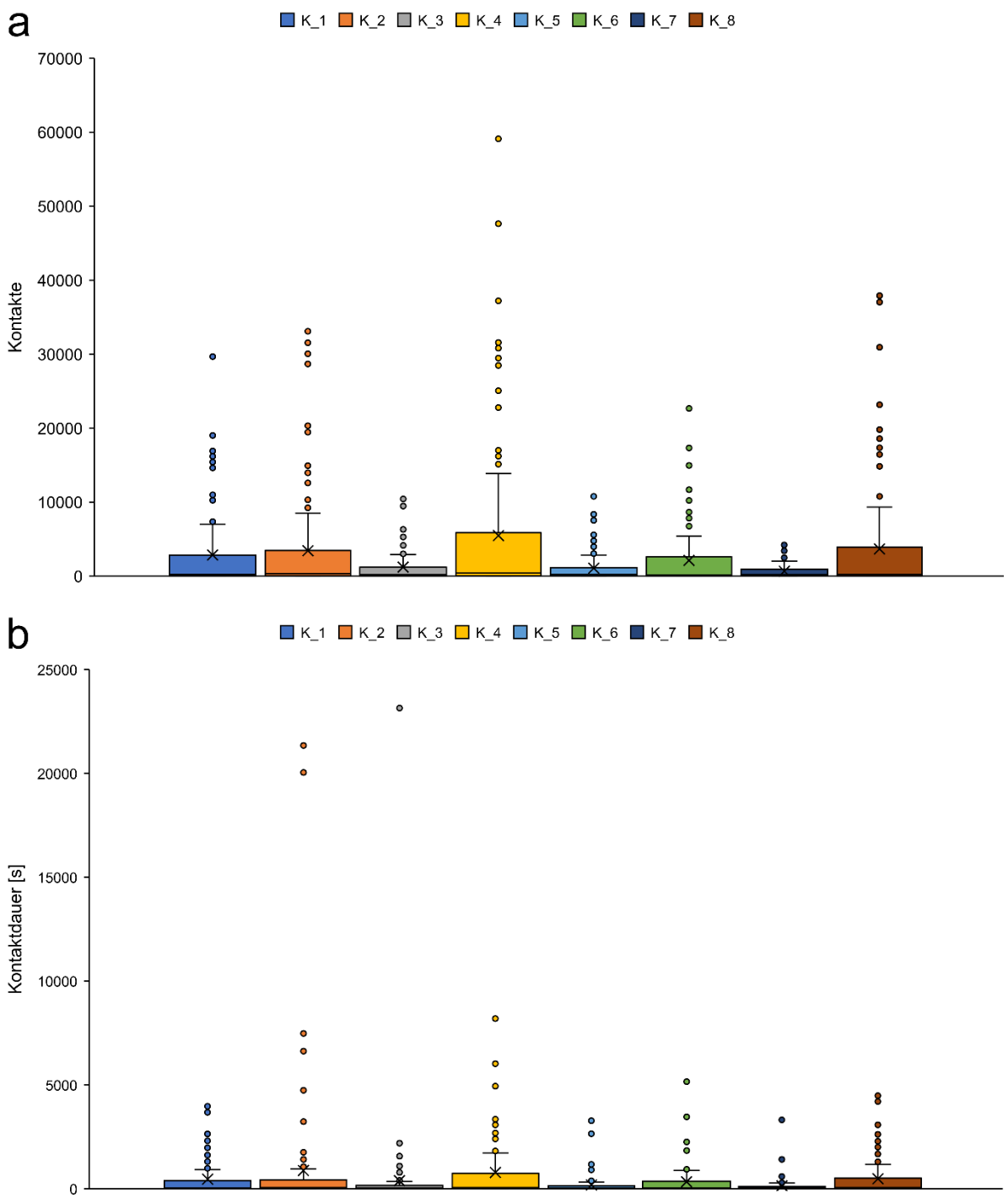

Abbildung 27: Verteilung der Nutzung der neuen Keyboards anhand von Kontaktanzahl a) und Kontaktdauer b) in Sekunden geordnet nach Keyboard (K_1 bis K_8). Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6

Die überwiegende Anzahl der Keyboardtasten wurde bei der Nutzung kaum und nur sehr kurz berührt. Die Mediane liegen maximal bei 404 Kontakten bzw. 47,5 Sekunden (Abbildung 27). Alle Tastaturen wiesen nicht genutzte Tasten auf und die maximalen Werte schwankten von 4853 bis 59126 Kontakten und von 3266,6 bis 23143,8 Sekunden Kontaktdauer. Die maximale, summierte Kontaktdauer einer Taste entsprach 6,43 Stunden. Die überwiegende Verwendung beschränkte sich auf wenige Tasten. Nur 25% der Daten lagen, bei dem am wenigsten genutzten Keyboard (K_7), über 935 Kontakten und über 110,1 Sekunden Kontaktdauer, wobei für das meist

genutzte Keyboard (K_4) 25% der Daten über 5871 Kontakte und 725 Sekunden Kontaktdauer lagen. Insgesamt war nur ein Bruchteil der Tasten regelmäßigem, länger anhaltendem Hautkontakt ausgesetzt. Beinahe jedes Keyboard wies wenige Ausreißer bezüglich Kontaktdauer bzw. Kontaktanzahl auf, die sich auch von den anderen Ausreißern absetzten. Abbildung 28 zeigt die über alle genutzten Keyboards summierten Kontaktdauern pro Taste in Abhängigkeit der summierten Kontaktanzahl zum sechsten, und damit dem letzten, Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Intensität.

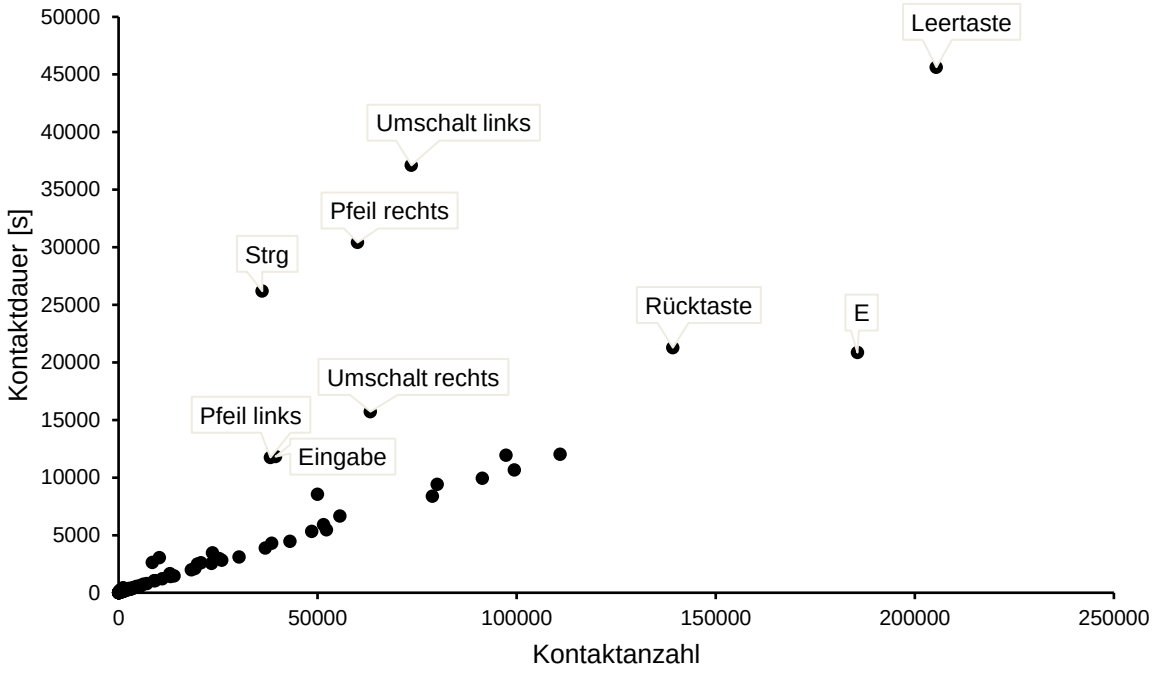

Abbildung 28: Über alle genutzten Keyboards summierte Kontaktdauer und Kontaktanzahl pro Taste zum sechsten Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Intensität

Werte unterhalb des sichtbar linearen Verlaufs sind aufgrund der Mindestkontaktzeit von 100ms pro Kontakt nicht möglich. Die überwiegende Anzahl der Tasten befindet sich an oder knapp an dieser Grenze (Abbildung 28). Gab es einen Tastenkontakt war dieser also überwiegend von einer Dauer von 0,1 Sekunden. Der Buchstabe „E“ als der in der deutschen Sprache meistgebrauchte Buchstabe setzte sich hinsichtlich der Kontaktanzahl ab. Überwiegend Funktionstasten wurden länger als die Mindestkontaktzeit gehalten. Die Leertaste setzte sich sowohl in ihrer Kontaktdauer, als auch ihrer Kontaktanzahl von anderen Tasten ab, da sie von allen Probanden gebraucht wurde. Vermutlich führte der kombinierte Einsatz als Funktionstaste und im allgemeinen Schreibgebrauch zu der im Vergleich zu anderen Tasten starken Nutzung. Tasten die sehr selten gebraucht, dafür lange pro Kontakt gehalten wurden waren nicht vorhanden. Die Keyboards unterschieden sich über alle Tasten hinweg, hinsichtlich der Nutzung nur geringfügig.

Außerdem wurde untersucht, wie sich die Nutzung zu den jeweiligen Zeitpunkten der Bestimmung der Peak Intensität verändert hat. Abbildung 29 zeigt für die Tasten, die für die wiederholte Bestimmung der Peak Intensität ausgewählt wurden (n=108), die summierte Kontaktanzahl (Primärachse) bzw. Kontaktdauer (Sekundärachse) zum jeweiligen Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Intensität. Die wenigen Tasten, die eine höhere Kontaktdauer pro Kontakt haben, fallen nicht ins Gewicht, womit sich ein beinahe paralleler Verlauf zeigt. Zwischen den Zeitpunkten der Bestimmung der Peak

Intensität bestand somit keine Nutzungspause. Kontaktdauer und Kontaktanzahl stiegen stetig. Die Zeitpunkte der Bestimmung der Peak Intensität unterschieden sich hinsichtlich der summierten Nutzung der Tasten. Eine messbar verstärkte Extraktion durch Nutzung hätte damit eine im Vergleich zum ersten Messzeitpunkt geringere Peak Höhe im Verlauf der Messzeitpunkte zur Folge.

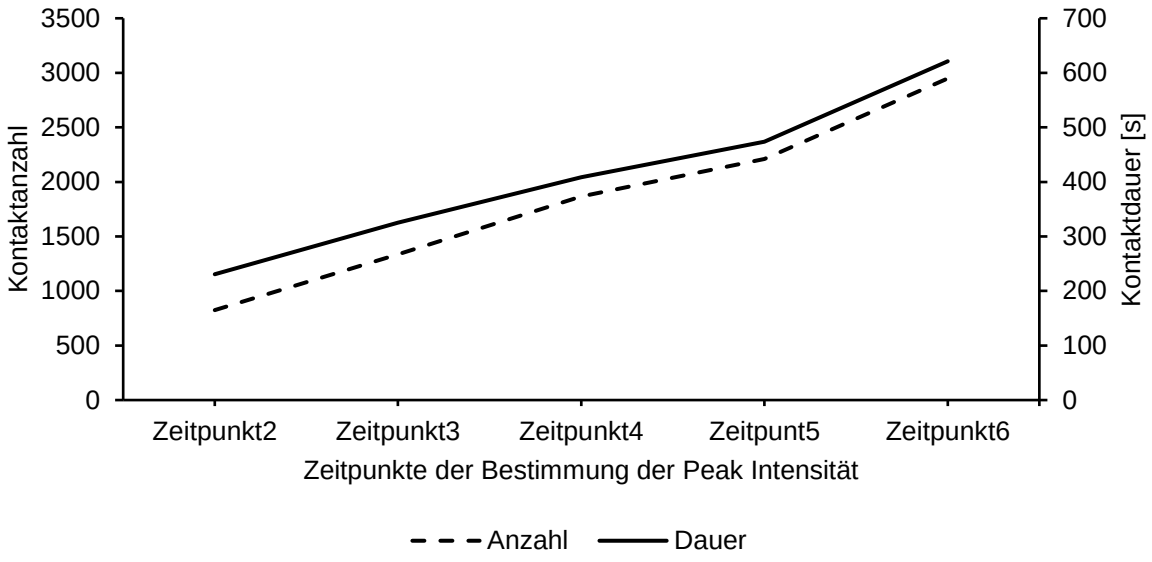

Abbildung 29: Summierte Kontaktanzahl und Kontaktdauer der Tasten der wiederholten Bestimmung der Peak Höhe (n=108) zum jeweiligen Messzeitpunkt

In den folgenden Abschnitten werden die statistischen Auswertungen betreffend des Einflusses der Nutzung auf die Extraktion beschrieben und diskutiert. Dabei wird zuerst der Einfluss der Nutzung über den gesamten Nutzungszeitraum hinweg betrachtet, um dann einen möglichen Verlauf während des Nutzungszeitraums zu analysieren.

4.3.1 Einfluss der Nutzung

Der Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration wurde anhand der Differenz der XRF-Messergebnisse (Peak Höhe) vor und nach der Nutzung für alle Tasten der genutzten Keyboards (K_1 bis K_8 und K_10,) bestimmt. Insgesamt wurden pro Messvorgang 945 Tasten mittels hXRF gemessen. Abbildung 30 zeigt die Verteilung der ermittelten Differenzen der Kα Peak Höhen für alle Tasten, zugehörig zu ihren jeweiligen Keyboards.

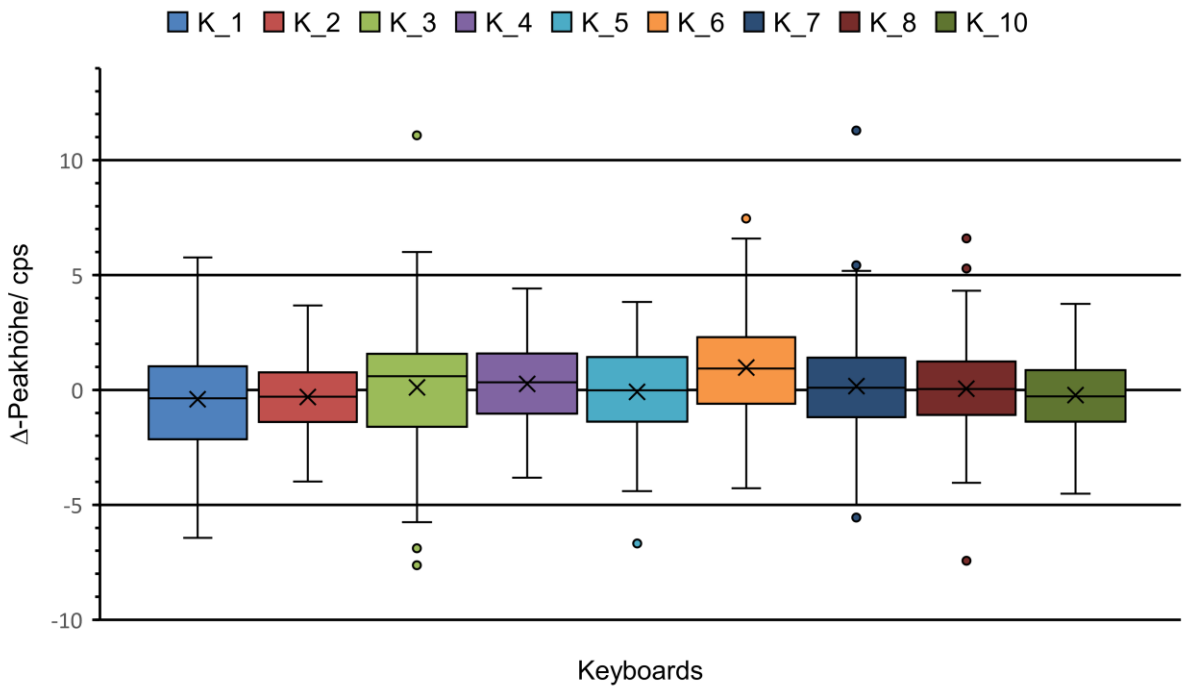

Abbildung 30: Vergleich der Differenzen der Peak Höhe vor und nach der Nutzung ($\Delta I_{1\text{-}6}$) der Keyboards K_1 bis K_8 und K_10. Parameter der Darstellung in Abschnitt 3.6

Die Mediane der ermittelten Differenzen der Peak Höhen schwanken um Null, mit Werten oberhalb und unterhalb der Nulllinie, wobei sich kein Trend abzeichnet (Abbildung 30). Eine Abnahme der Bromkonzentration würde sich durch Werte oberhalb der Nulllinie zeigen.

Durch eine einfaktorielle Varianzanalyse wurde der Einfluss der Keyboards (und damit der Probanden) untersucht. Eine Normalverteilung wurde durch Shapiro-Wilk-Test geprüft und war (ausgenommen K_3 und K_7) gegeben ($p>0,05$). Da die einfaktorielle Varianzanalyse bei gleicher Gruppengröße auch ohne Normalverteilung robust ist (Schmider et al., 2010) wurde keine Transformation der Daten vorgenommen. Varianzhomogenität war nach Levene-Test nicht gegeben ($p<0,05$). Deswegen wurden Welch-ANOVA und Games-Howell Post-Hoc-Test interpretiert. Diese zeigten einen signifikanten Unterschied der Mittelwerte der Intensitätsdifferenzen des Keyboards K_6 im Gegensatz zu K_1, K_2, K_5 und K_10, und weiters keine signifikanten Unterschiede der Mittelwerte der anderen Keyboards. Die signifikant größere Differenz der Intensität für K_6 ergab sich nur zu den Keyboards, die eine, vermutlich durch die Messvarianz bedingte, mittlere Zunahme der Peak Intensität erfahren haben (K_1, K_2, K_5, K_10). Diese wird in Abbildung 30 durch Mittelwerte unterhalb der Nulllinie angezeigt.

Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt unterschieden sich die Keyboards hinsichtlich der Nutzung untereinander nicht wesentlich. Daraus kann geschlossen werden, dass andere Faktoren als die Nutzung für diesen Unterschied verantwortlich sind. Ein tendenzieller Fehler durch die nach Keyboard gruppierten, langen Messserien und die daraus resultierende Beanspruchung des Röntgenfluoreszenzgerätes wurde in Abschnitt 4.1 diskutiert und ausgeschlossen. Außerdem zeigten K_3 und K_6, verglichen mit den anderen Keyboards, die meisten Werte oberhalb der Nulllinie, gehörten jedoch zu den wenig genutzten Keyboards, weswegen die hier gezeigte Abnahme der Peak Höhe die Hypothese der verstärkten Auslaugung durch Nutzung nicht unterstützt. Die in

Abschnitt 4.1 gezeigte Varianz der Messungen von bis zu 12% erschwert die Identifikation von geringen, tendenziellen Änderungen der Peak Intensitäten. Der Einfluss der Kontaktdauer und der Kontaktanzahl wurde durch zwei weitere Varianzanalysen untersucht. Auf eine gemeinsame Analyse der Faktoren wurden aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der erklärenden Variablen verzichtet, die nicht genutzte Tastatur K_10 wurde nicht in folgenden Analysen einbezogen.

Kontaktdauer und Kontaktanzahl wurden für die Varianzanalysen anhand der Quartile in jeweils vier Faktorgruppen (keine Nutzung, geringe Nutzung, mäßige Nutzung, starke Nutzung) eingeteilt. Tabelle 8 zeigt die Einteilung der Faktorgruppen und die Anzahl der in den Gruppen befindlichen Tasten für beide Varianzanalysen. Die geringen Unterschiede der Gruppengröße ergeben sich durch mehrere gleiche Werte an den Gruppengrenzen.

Tabelle 8: Anzahl der Tasten in den Faktorgruppen (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) der Varianzanalysen für Kontaktdauer und Kontaktanzahl; Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) als abhängige Variable; (n=840)

	Keine Nutzung	**Geringe Nutzung**	**Mäßige Nutzung**	**Starke Nutzung**
Kontaktdauer	214	206	210	210
Kontaktanzahl	215	205	210	210

Mit Ausnahme der Gruppe „Geringe Nutzung“ bei beiden Varianzanalysen waren die Werte gemäß Shapiro-Wilk-Test normalverteilt, $p>0,05$. Aufgrund der beinahe gleichen Klassengröße wurde keine Transformation durchgeführt. Interpretiert wurden jeweils der Welch-Test bzw. der Games-Howell Post-Hoc-Test. Es zeigte sich für keine Variable und Gruppe ein signifikanter Unterschied der Mittelwerte.

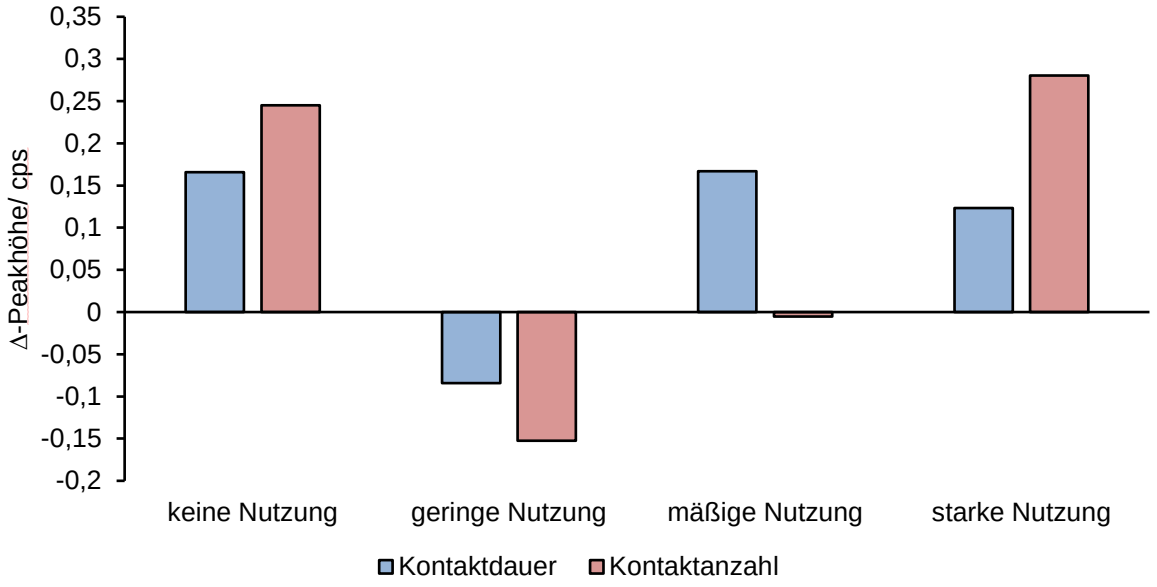

Abbildung 31: Mittelwerte der Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) eingeteilt nach Faktorgruppen der Nutzungsintensität (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) für die Keyboards K_1 bis K_8 und die Variablen Kontaktdauer (blau) und Kontaktanzahl (rot)

Außerdem konnte kein zunehmender Trend der mittleren Intensitätsdifferenz bei zunehmender Nutzung gezeigt werden (Abbildung 31).

Zusätzlich wurde jeweils eine lineare Regression mit Kontaktdauer bzw. Kontaktanzahl als Prädiktor und der Intensitätsdifferenz als Kriterium erstellt. Tabelle 9 fasst die Ergebnisse dieser Regressionen zusammen.

Tabelle 9: Ergebnisse der jeweiligen linearen Regression mit Kontaktdauer bzw. Kontaktanzahl als Prädiktor und der Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-6}) als Kriterium

	Kontaktdauer	**Kontaktanzahl**
R	0,067	0,045
Regressionskoeffizient	0,000094	0,000017
Signifikanz	0,052	0,189

Für beide Modelle zeigte sich eine sehr geringe Anpassungsgüte mit R=0,067 bzw. R=0,045. Ein Einfluss der Nutzung konnte anhand der Differenzen der Peak Intensitäten vor und nach der Nutzung somit nicht gezeigt werden.

4.3.2 Wiederholte Bestimmung der Peak Intensität

Weiters wurde ein Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration anhand von wiederholten Messungen während des Nutzungszeitraums untersucht. Pro Messvorgang (Zeitpunkt) wurden 108 Tasten (12 Tasten pro Keyboard) mittels hXRF gemessen. Abbildung 32 stellt die Mittelwerte der Peak Höhe, eingeteilt nach Keyboard und Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Höhe dar, wobei kein Trend ersichtlich wird.

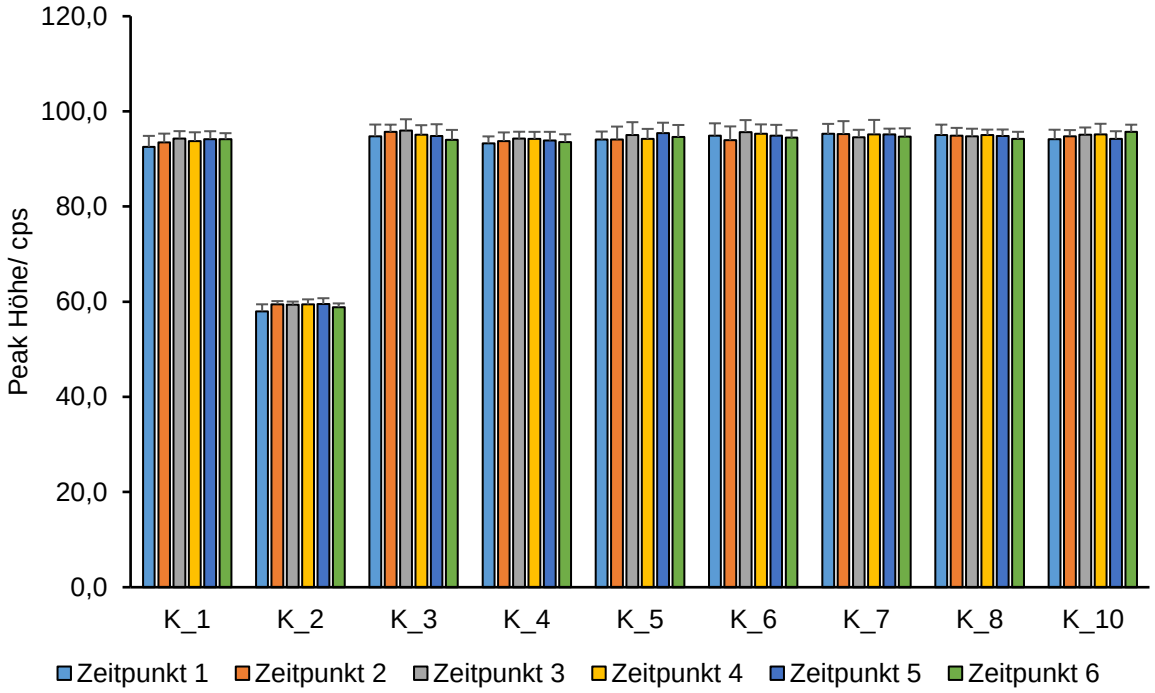

Abbildung 32: Mittlere Peak Höhe der Tasten eingeteilt nach Keyboard (K_1 bis K_8 und K_10), zum jeweiligen Zeitpunkt der Bestimmung der Peak Höhe. Es wurde pro Zeitpunkt die Peak Höhe von 12 Tasten je Keyboard mittels hXRF bestimmt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung an

Eine Varianzanalyse (keine Normalverteilung – Shapiro-Wilk-Test, $p < 0{,}05$, gleiche Gruppengröße, Varianzhomogenität gegeben – Levene-Test, $p > 0{,}05$) zeigte keine

signifikanten Unterschiede der Mittelwerte der jeweiligen Zeitpunkte über alle Keyboards, wobei der Mittelwert zwischen geringstem und größtem Wert um weniger als 1 cps schwankte. Innerhalb der Keyboards unterschieden sich die Zeitpunkte nur für K_2 signifikant. Die zum Zeitpunkt eins bestimmte Peak Höhe war signifikant kleiner als die zu Zeitpunkt zwei, drei, vier und fünf.

Es wurde weiters jeweils eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt, um jeweils den Einfluss der Variablen Kontaktdauer und Kontaktanzahl auf die Differenz der Peak Höhe für alle Zeitpunkte (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) für die genutzten Keyboards (K_1 bis K_8; 12 Tasten pro Keyboard; n=480) zu testen. Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit wurde ein gemeinsamer Einfluss der Variablen nicht untersucht. Die Variablen wurden anhand der Quartile in jeweils vier Faktorgruppen (keine Nutzung, geringe Nutzung, mäßige Nutzung, starke Nutzung) eingeteilt. Tabelle 10 zeigt die Einteilung der Gruppen und die Gruppengröße für beide Variablen.

Tabelle 10: Anzahl der Tasten in den Faktorgruppen der Varianzanalysen für die Variablen Kontaktdauer und Kontaktanzahl; Differenz der Peak Höhe (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) als abhängige Variable; (n=480)

	Keine Nutzung	**Geringe Nutzung**	**Mäßige Nutzung**	**Starke Nutzung**
Kontaktdauer	120	120	120	120
Kontaktanzahl	124	117	119	120

Als abhängige Variable wurden für alle Zeitpunkte und alle Tasten die Differenzen der gemessenen Peak Höhe der jeweiligen Messzeitpunkte zum ersten Messzeitpunkt berechnet. Eine Abnahme der Bromkonzentration durch die Nutzung würde eine Zunahme der Differenz bedeuten.

Die Werte der Varianzanalysen waren nach Shapiro-Wilk-Test jeweils normalverteilt ($p>0,05$), wogegen Varianzhomogenität nach Levene-Test jeweils nicht gegeben war ($p<0,05$), weswegen Welch-Test und Games-Howell Post-Hoc-Test interpretiert wurden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Variablen und der daraus resultierenden Überschneidung der Gruppen ergaben sich ähnliche Mittelwerte (Abbildung 33). Es zeigte sich jeweils ein signifikanter Einfluss der Kontaktdauer und der Kontaktanzahl (beide $p=0,04$). Abbildung 33 zeigt jeweils die Mittelwerte der ermittelten Differenzen für alle Faktorgruppen beider Variablen.

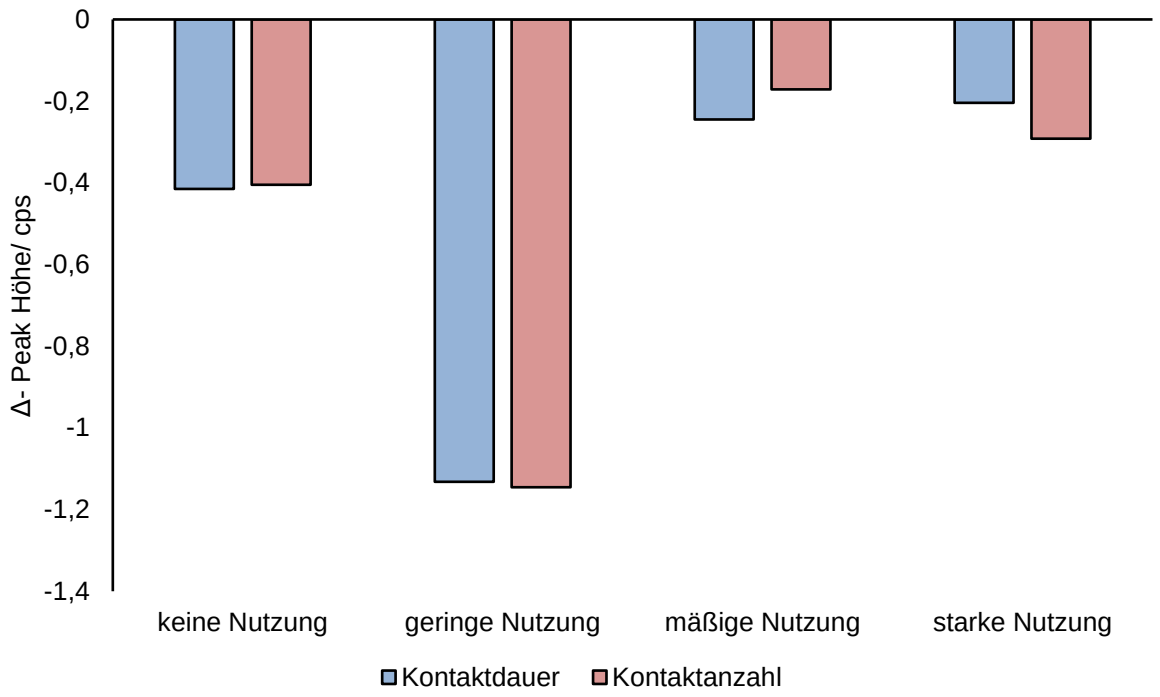

Abbildung 33: Mittelwerte der Differenzen der Peak Höhe (ΔI_{1-2}, ΔI_{1-3}, ΔI_{1-4}, ΔI_{1-5}, ΔI_{1-6}) eingeteilt nach Faktorgruppen der Nutzungsintensität (keine, geringe, mäßige, starke Nutzung) für die Keyboards K_1 bis K_8 und die Variablen Kontaktdauer (blau) und Kontaktanzahl (rot)

Die Post-Hoc-Tests zeigten signifikante Unterschiede bei beiden Varianzanalysen für alle Faktorgruppen zur Faktorgruppe „geringe Nutzung“. Der im Vergleich zu den anderen Mittelwerten geringe Wert der Faktorgruppe „geringe Nutzung“ durchbrach den Trend der Zunahme der Differenzen bei Zunahme der Nutzung. Alle Mittelwerte lagen im negativen Bereich, was mit einer durch die kurze Nutzungsdauer geringen zu erwartenden Veränderung der Bromkonzentration und damit einer Veränderung innerhalb der Messvarianz erklärbar ist. Auf eine lineare Regression wurde aufgrund von Autokorrelation (die aufeinanderfolgenden Zeitpunkte sind nicht unabhängig voneinander) und Multikollinearität (Kontaktdauer und Kontaktanzahl korrelieren stark miteinander) der Variablen Kontaktdauer und Kontaktanzahl verzichtet. Ein Einfluss der Nutzung konnte anhand der Peak Intensitätsdifferenzen des ersten zu den jeweiligen Messzeitpunkten somit nicht gezeigt werden.

Der Einfluss könnte aufgrund von zu geringen Unterschieden nicht messbar gewesen sein, wofür die insgesamt geringe Kontaktdauer der einzelnen Tasten verantwortlich sein könnte. Kemmlein et al. (2003) maßen in Emissionskammerversuchen mit vergleichbarer Dauer, bei IT-Ausrüstung Konzentrationen im unteren Nanogrammbereich pro m³. Liu et al. (2017) zeigten durch das Abwischen von Hautpartien mit Tüchern höhere Konzentrationen von PBDE-183 auf Händen von Personen, die länger als 8 Stunden täglich an einem Computer arbeiteten im Gegensatz zu Personen, die weniger als 8 Stunden täglich an einem Computer arbeiten. Im Mittel verzeichneten sie dabei nur 25 ng pro Tuch. Die Verteilung der Bromkonzentration der gebrauchten Tastaturen (KU_1 bis KU_9) zeigte nur wenige Ausreißer unterhalb der je Keyboard vorherrschenden Bromkonzentration (Abschnitt 4.2). Eine durch Nutzung erhöhte Extraktion müsste, aufgrund der Tasten die im Vergleich zu anderen Tasten sehr häufig genutzt werden (Abschnitt 4.3) vermehrt solche Ausreißer zur Folge haben.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Extraktionsversuche beschrieben.

4.4 Extraktionsversuche

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche werden gegliedert nach den in Kapitel 3.5 beschriebenen Szenarien getrennt ausgewertet.

4.4.1 Szenario Nutzung

Für das Szenario Nutzung wurden in zwei Versuchsreihen jeweils drei Proben 7, oder 14, oder 21 Tage mit Kunstschweiß in Kontakt gebracht. Die jeweils vor und nach der Extraktion vorliegende Bromkonzentration der einzelnen Proben wurde mittels Dreifachmessung bestimmt und die Mittelwerte bewertet. Eine Versuchsreihe wurde bei Raumtemperatur (~23°C), die andere bei 50°C im Trockenschrank durchgeführt.

Abbildung 34 zeigt den Mittelwert der Bromkonzentration vor und nach der Extraktion bei Raumtemperatur und jeweiliger Extraktionsdauer. Eine größere Abnahme der Bromkonzentration bei längerer Extraktionsdauer ist erkennbar.

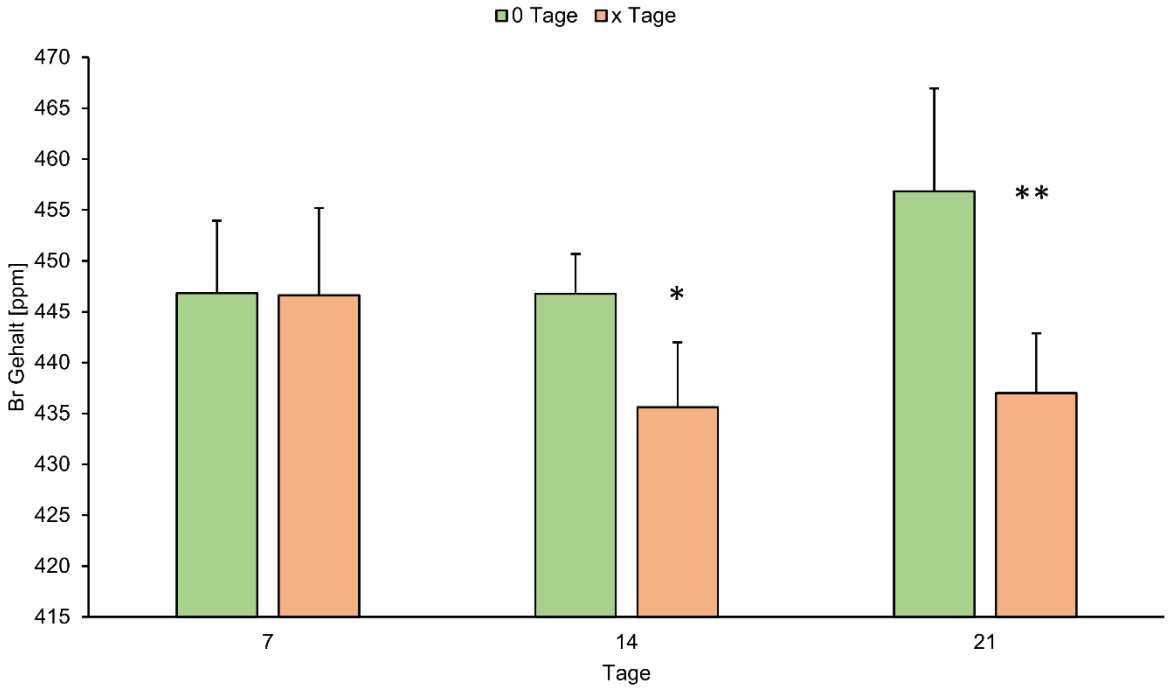

Abbildung 34: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor (0 Tage) und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei Raumtemperatur und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Es wurden pro Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung. t-test Signifikanzniveaus: p<0,05 (*); p<0,01 (**); p<0,001 (***)

Es wurde für jede Kontaktdauer jeweils einzeln ein ungepaarter t-Test durchgeführt, da sich die Ausgangswerte der initialen Bromkonzentrationsbestimmung unterschieden. Mittels Shapiro-Wilk-Test wurde eine Normalverteilung der Intensitätswerte für alle Analysen überprüft, die jeweils gegeben war (p>0,05). Die Überprüfung auf Gleichheit der Varianzen erfolgte durch den Levene-Test. Eine Gleichheit der Varianzen konnte für alle Tests angenommen werden (p>0,05). Signifikant unterschieden sich die Mittelwerte der Bromkonzentration vor und nach 14 (p=0,015) bzw. 21 (p=0,002) Tagen Auslaugung. Die Versuche bei 50°C zeigten ähnliche Ergebnisse. Abbildung 35 stellt die Mittelwerte der Bromkonzentration vor und nach der Extraktion bei 50°C dar.

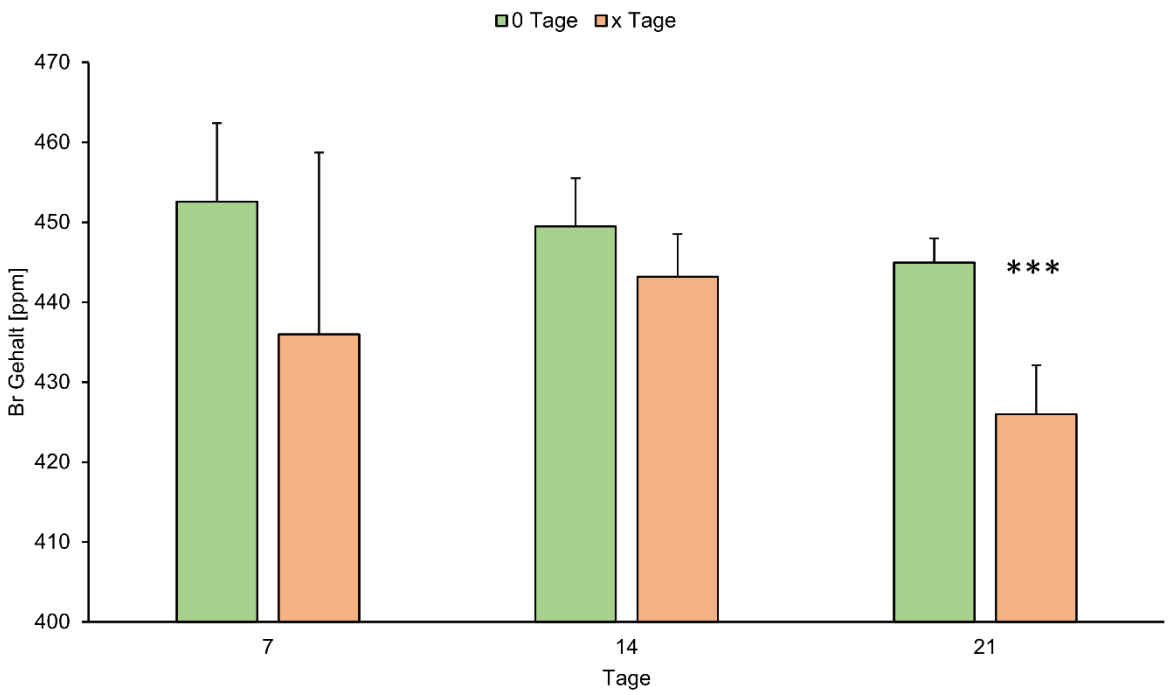

Abbildung 35: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor (0 Tage) und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei 50°C und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Es wurden pro Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung. t-Test Signifikanzniveaus: p<0,05 (*); p<0,01 (**); p<0,001 (***)

Die statistische Auswertung erfolgte analog zur Versuchsreihe bei Raumtemperatur durch ungepaarte t-Tests für jede Extraktionsdauer, wobei auch hier die Normalverteilung der Intensitätswerte (Shapiro-Wilk-Test, p>0,05) erfüllt war. Der Levene-Test zeigte Varianzgleichheit für die Extraktionen nach 14 und 21 Tagen (p>0,05), aber nicht für den 7-Tage-Versuch. Der Unterschied nach 14 Tagen zeigte sich bei einseitigem t-Test knapp nicht signifikant (p=0,05). Bei zweiseitigem t-Test zeigte sich die Auslaugung nach 21 Tagen signifikant (p<0,001). Der niedrigere Bromgehalt nach sieben Tagen war, trotz der in Abbildung 35 sichtbaren Abnahme nicht signifikant, wobei dies auf die hohe Standardabweichung zurückzuführen war.

Um die Ergebnisse der Versuchsreihen über die verschiedenen Kontaktdauern und Temperaturen vergleichbar zu machen, wurde die relative Änderung der Bromkonzentration bei jeweiliger Extraktionsdauer bestimmt. Abbildung 36 zeigt diese relative Änderung der Bromkonzentration nach der Extraktion verglichen zur Bromkonzentration vor der Extraktion für die jeweilige Kontaktdauer und bei jeweiliger Temperatur.

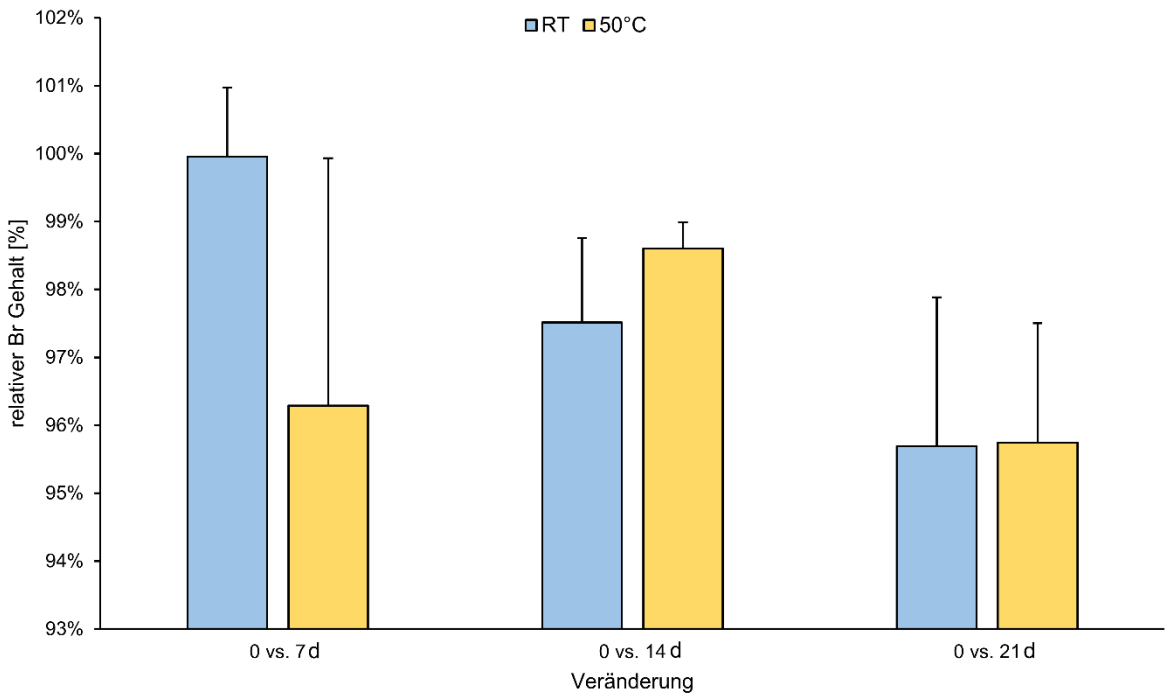

Abbildung 36: Relative Änderung der Bromkonzentration vor und nach der Extraktion durch Kunstschweiß bei Raumtemperatur (blau), 50°C (gelb) und jeweiliger Extraktionsdauer (7, 14 und 21 Tage). Die Konzentration vor der Extraktion (0 Tage) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur und Extraktionsdauer jeweils 3 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung

Die Extraktion bei Raumtemperatur zeigte einen Trend der Abnahme des Bromgehaltes mit längerer Extraktionsdauer. Eine Varianzanalyse (ANOVA) mit Kontaktdauern und Temperaturen als unabhängige Variablen und der relativen Veränderung der Bromkonzentration als abhängige Variable zeigte jedoch keine signifikanten Einflüsse der Faktoren Dauer und Temperatur und keine signifikante Interaktion zwischen den Faktoren. Varianzgleichheit und Normalverteilung waren nach Levene-Test ($p>0,05$) und Shapiro-Wilk-Test ($p>0,05$) gegeben. Der Trend lässt darauf schließen, dass eine Extraktion über einen längeren Zeitraum zu einer signifikanten Reduktion des Broms geführt hätte.

Danon-Schaffer et al. (2013) zeigte, dass die größte Menge an PBDEs in den ersten 24 Stunden in destilliertes Wasser übergehen. Darüber hinaus lösten sich PBDEs nur langsam und eine Sättigung konnte im Beobachtungszeitraum nicht erreicht werden. Eine Ursache des raschen Anstiegs der Konzentration im Solvat könnte die Ablösung feinster Partikel sein. Diese Ursache würde durch die XRF-Bestimmung der Bromkonzentration der festen Probe nicht erkannt werden, weswegen die starke Abnahme der Bromkonzentration der Einzelprobe nach 7 Tagen bei 50°C damit nicht erklärt werden kann. Eine mögliche Erklärung für diese starke Abnahme der Bromkonzentration ist eine heterogene Verteilung der BFRs innerhalb der Probe, die zu einer schnelleren Auslaugung bei oberflächennahen Molekülen geführt hat.

In der Literatur wird eine höhere Auslaugbarkeit bei höherer Temperatur beschrieben (Danon-Schaffer et al., 2013; Stubbings und Harrad, 2016), während die vorliegenden Ergebnisse auf keine signifikant höhere Auslaugung hindeuten. Lounis et al. (2019) untersuchten die Migration diverser Flammschutzmittel aus Polstermöbeln in Kunstschweiß. Dafür nutzten sie dieselbe Kunstschweiß-Lösung wie in der vorliegenden Studie. BFRs wurden im Gegensatz zu weniger hydrophoben

Flammschutzmitteln nicht ausgelaugt, aber die Möglichkeit der Auslaugung wenig hydrophiler Substanzen konnte nicht ausgeschlossen werden.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Vermutung der Mobilisierbarkeit der hydrophoberen bromierten Flammschutzmittel. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die verwendete Kunstschweiß-Lösung keine Talgkomponenten enthielt. Diese kann laut Abdallah und Harrad (2018) möglicherweise für eine erhöhte Löslichkeit und einer damit einhergehenden erhöhten Hautabsorption von BFRs verantwortlich sein. BFRs, die grundsätzlich einen lipophilen Charakter aufweisen, könnten durch gelöste Stoffe mit amphiphilen Eigenschaften (z.B. Seifen) also leichter extrahiert werden.

Die Extraktionsversuche der Deponieszenarios unterschieden sich hinsichtlich der Lösungsmittel, der Versuchsdauer und der Vorgehensweise von den Versuchen des Nutzungsszenarios. Die Parameter der Versuche sind in Abschnitt 3.5 beschrieben. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Versuche getrennt nach dem Kriterium des Lösungsmittels behandelt.

4.4.2 Szenario Deponie 1

Die zwei Versuchsreihen des Deponieszenarios 1 umfassten jeweils sechs Proben. Diese wurden jeweils bei 50°C und 80°C, 48 Stunden mit einer Huminsäure-Lösung (1 g l^{-1} OC) in Kontakt gebracht. Nach 6, 24 und 48 Stunden erfolgte eine Dreifachbestimmung der Bromkonzentration mittels hXRF-Messung, nach der die Proben wieder mit der Extraktionslösung in Kontakt gebracht wurden. Temperaturen im Inneren von Hausmülldeponien befinden sich üblicherweise im Bereich von 30 bis 65°C. Es wurden in Ausnahmefällen auch erhöhte Temperaturen von über 100°C gemessen (Jafari et al., 2017). Die hohen Temperaturen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche dienten der Beschleunigung und der Simulation der langfristigen Auslaugung auf Reaktordeponien mit hohen Mengen an organischen Abfällen. In Österreich ist dieses Szenario unwahrscheinlich, da WEEEs nicht über den Restmüll entsorgt werden dürfen. Auch die hohen Temperaturen werden in österreichischen Deponien nicht mehr erreicht, da die Deponierung von leicht abbaubarem, organischem Material durch die Deponieverordnung 2008 verboten wurde. Diese Regularien gelten aber nicht in den meisten Teilen der Welt. Abbildung 37 zeigt die relative Änderung der Bromkonzentration bei 50 bzw. 80°C und jeweiliger Extraktionsdauer gegenüber dem Zustand vor der Extraktion.

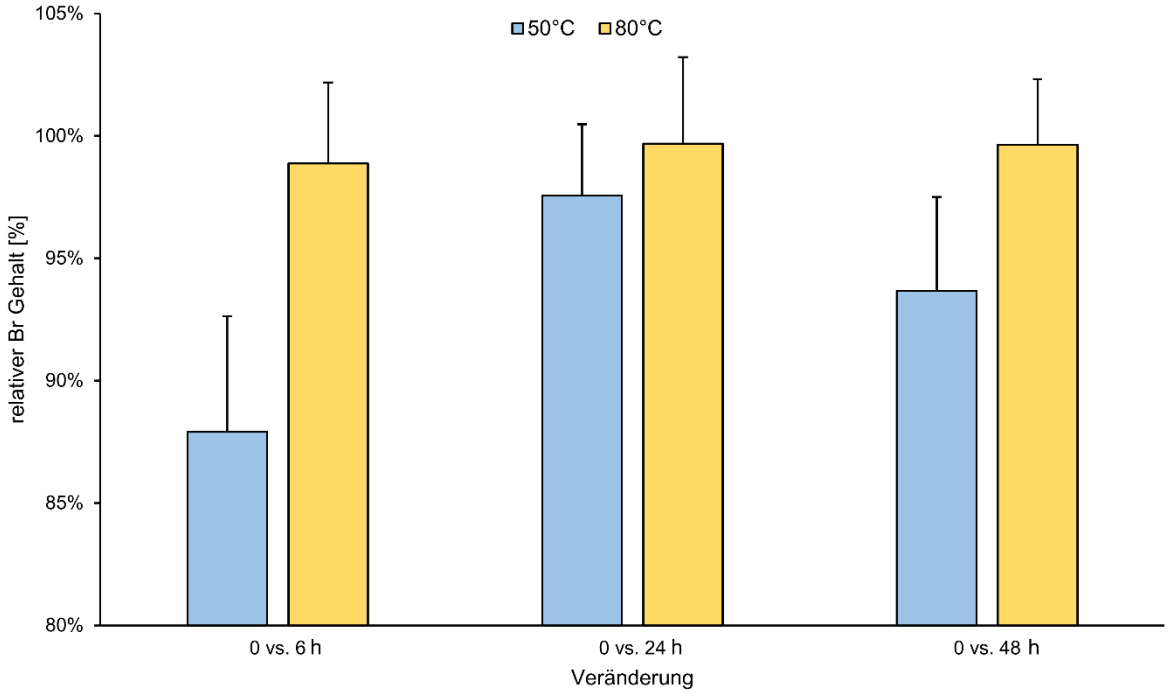

Abbildung 37: Relative Änderung der Bromkonzentration bei Extraktion durch Huminsäure-Lösung (1 g l^{-1}OC) bei 50°C (blau) und 80°C (gelb), jeweiliger Extraktionsdauer (6, 24 und 48 Stunden) und dem ersten Reinigungsvorgang. Die Bromkonzentration vor der Extraktion (0 Stunden) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur jeweils 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung

Das Experiment zeigte eine starke Abnahme der Bromkonzentration nach 6 Stunden bei 50°C gefolgt von einer Zunahme nach 24 Stunden. Da bei diesem Ansatz die Bromkonzentration derselben Proben im Zeitverlauf mehrfach bestimmt wurde, musste die Abnahme der Bromkonzentration nach 6 Stunden mit darauffolgender Zunahme durch einen Messfehler entstanden sein. Mögliche Einflussfaktoren auf die Messung sind Verschmutzungen an der Oberfläche der Probe (Aldrian et al., 2015). Huminsäuren, die in wässrigen Lösungen nur dispergiert und nicht gelöst werden, können sich am Kunststoff ablagern und nur unzureichend durch eine Spülung mit deionisiertem Wasser entfernt worden sein. Eine weitere Einflussquelle könnten Lösungsmittelreste im Steckzapfen der Keyboardtasten darstellen.

Um zu prüfen ob Ablagerungen eine Rolle gespielt haben, wurde eine weitere Spülung der Proben vorgenommen und danach die Bromkonzentration gemessen (Abbildung 38). Nach diesem Spülvorgang konnte keine signifikante Reduktion des Broms gemessen werden, wodurch der Einfluss durch die Ablagerung geklärt werden konnte. Allerdings zeigte sich, dass keine Auslaugung stattfindet, wie sie in der Literatur beschrieben wurde (Danon-Schaffer et al. 2013; Stubbings und Harrad, 2016).

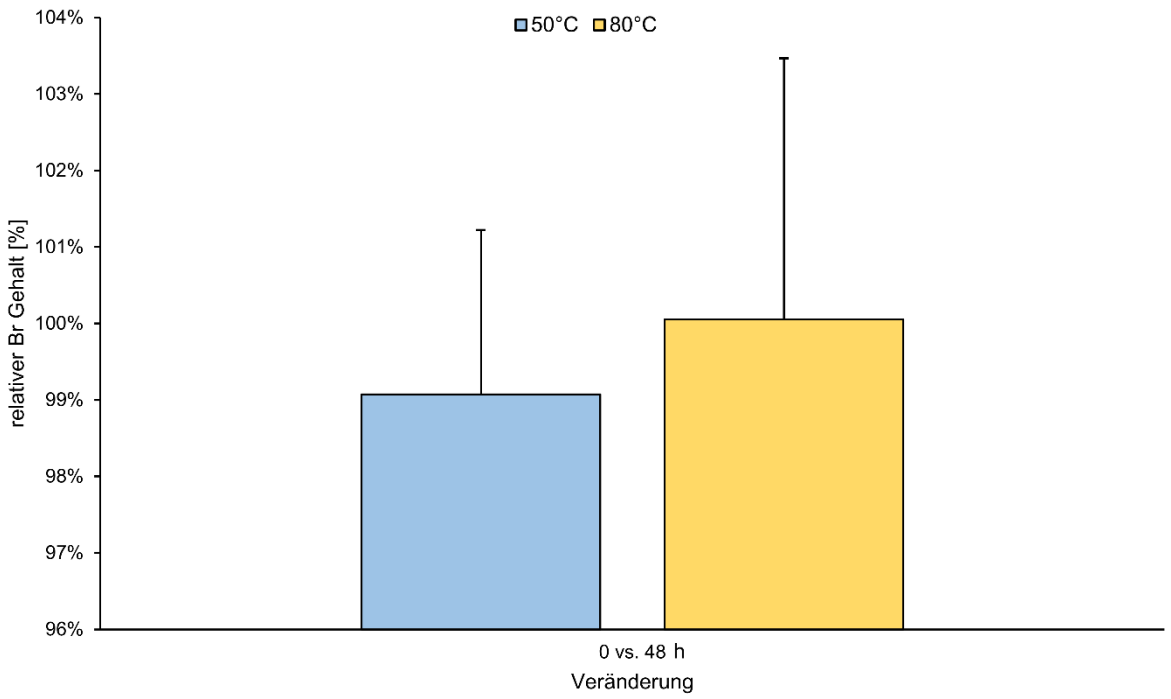

Abbildung 38: Relative Änderung der Bromkonzentration bei Extraktion durch Huminsäure-Lösung (1 g l^{-1} OC) bei 50°C (blau) und 80°C (gelb), 48 Stunden Extraktionsdauer und dem zweiten Reinigungsvorgang. Die Bromkonzentration vor der Extraktion (0 Stunden) entspricht 100%. Es wurden pro Temperatur jeweils 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung

4.4.3 Szenario Deponie 2

Als zweites Deponieszenario wurde die methanogene Deponiephase durch eine 20% Methanol-Lösung simuliert. Dabei wurden sechs Proben für fünf Tage bei 30°C mit der Extraktionslösung in Kontakt gebracht. Die Probengefäße wurden zweimal täglich für 30 Sekunden händisch geschwenkt. Abbildung 39 zeigt, dass keine signifikante Abnahme des Bromgehaltes festgestellt werden konnte (t-Test). Diese Ergebnisse unterscheiden sich zu jenen, die Kim et al. (2006) gefunden haben. Die Autoren berichteten, dass die stärkste Extraktion durch 20% Methanol-Lösung gefolgt von einer Huminsäure-Lösungen (1 g l^{-1} OC) und Wasser erreicht wurde. Außerdem fanden Stubbings und Harrad (2016) bei der Auslaugung von BFRs durch Huminsäure-Lösungen eine höhere BFR-Konzentration im Solvat von bewegten Proben als im Solvat von nicht bewegten Proben und führten den Einfluss auf den Abrieb der Probenoberfläche durch die Bewegung zurück.

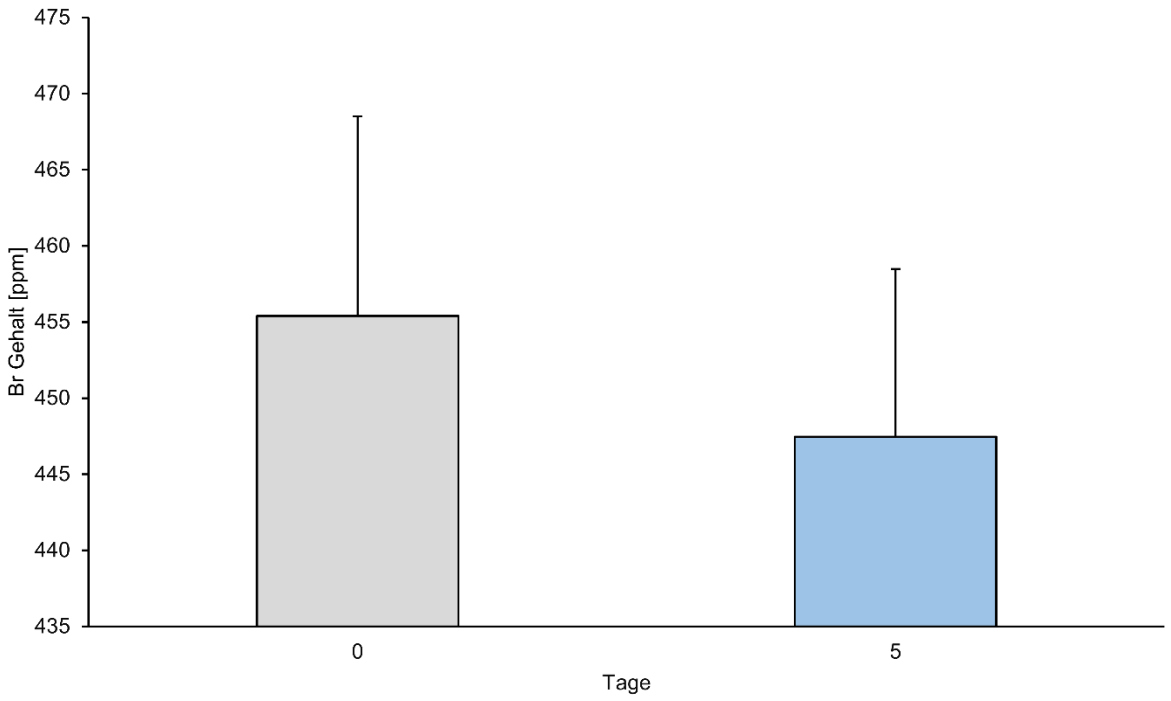

Abbildung 39: Vergleich der mittleren absoluten Bromkonzentration in ppm vor und nach der Extraktion durch 20% Methanol-Lösung bei 30°C und 5 Tagen Extraktionsdauer. Es wurden 6 Proben untersucht. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung

Da die Proben dieser Studie einzeln in Probengefäßen befestigt waren, limitierte sich der Effekt der Bewegung der Probengefäße auf die Durchmischung des Solvats und eine mögliche Erhöhung des Konzentrationsgradienten an der Oberfläche der Proben. Ein mögliches Abreiben von Oberflächenpartikeln würde weiters durch die XRF-Messungen der Feststoffproben nicht erfasst werden.

Im folgenden Abschnitt werden die in der Einleitung beschriebenen Forschungsfragen zusammenfassend beantwortet.

5. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Zusammenfassung und Schlussfolgerung erfolgt gegliedert nach den in der Einleitung dargelegten Forschungsfragen.

Die durchgeführten Versuche konnten keine Abnahme und keinen Einfluss der Nutzung auf die Bromkonzentration der Keyboards zeigen. Weder die Kontaktdauer noch die Kontaktanzahl zeigten einen signifikanten Einfluss auf die Bromkonzentration. Grund könnte ein zu kurzer Untersuchungszeitraum und damit eine zu geringe Dauer des Hautkontaktes, sehr geringe Konzentrationsänderungen und eine zu große Varianz der XRF-Messungen sein. Die Verteilung der Bromkonzentration der gebrauchten Keyboards zeigte weiters, dass sofern eine verstärkte Auslaugung durch Nutzung besteht, diese keine große Abnahme der Konzentration im Vergleich zu nicht genutzten Tasten zur Folge hätte. Weitere Untersuchungen sollten eine Ausweitung des Untersuchungszeitraums und einen größeren zeitlichen Abstand bzw. eine erhöhte Nutzungsintensität zwischen den Bestimmungen der Bromkonzentration beinhalten.

Durch die Kunstschweiß-Lösung wurden BFRs ausgelaugt, wobei es zu einer zunehmenden, signifikanten Abnahme der Bromkonzentration der Proben bei zunehmender Extraktionsdauer kam. Dabei ist zu beachten, dass die verwendete Kunstschweiß-Lösung keine Talgkomponenten, wie sie normalerweise in Schweiß vorkommen, enthält und bromierte Flammschutzmittel einen lipophilen Charakter aufweisen. Eine verstärkte Auslaugung durch talgigen Schweiß könnte die Folge sein. Anschließende Untersuchungen sollten die Extraktion durch Talgkomponenten enthaltende Kunstschweiß-Lösungen und Hautpflegeprodukte beinhalten.

Bei den Versuchen mit Huminsäure- und Methanol-Lösungen kam es, gegensätzlich zu in der Literatur gezeigten Ergebnissen, zu keiner signifikanten Abnahme der Bromkonzentration, wobei diese auf eine Dislokation feinster Partikel zurückgeführt wurde, welche durch den Versuchsaufbau dieser Arbeit nicht erfasst wurde. Das experimentelle Design weiterführender Untersuchungen sollte die Ablösung feinster Kunststoffpartikel während der Nutzung berücksichtigen.

Die gezeigte enge Verteilung der Bromkonzentration innerhalb der Keyboards lässt darauf schließen, dass diese wahrscheinlich von der Produktionscharge abhängig ist. Die unterschiedlichen Teile der Keyboards bestehen aus unterschiedlichen Kunststoffchargen, wobei die Tasten als homogene Gruppe, die aus einer Kunststoffcharge hergestellt wird, angesehen werden kann. Tasten mit stark abweichender Bromkonzentration gelangen vermutlich über das spätere Austauschen von defekten Tasten in die Keyboards. Die insgesamt geringen und unterhalb des RoHS-Grenzwert liegenden Konzentrationen, sind ein Indiz für eine (erlaubte) Verunreinigung des Recyclingkunststoffes mit BFRs, da diese geringen Konzentrationen keinen Flammschutz bieten.

Die Persistenz, Bioakkumulation und wenig erforschte Toxizität von bromierten Flammschutzmitteln macht den Einsatz dieser Additive, im Sinne des Vorsorgeprinzips, auch in geringen Mengen problematisch. Die Auslaugbarkeit durch Schweiß und Deponiesickerwasser legt weitere Grenzwertverschärfung nahe, wobei dies negative Auswirkungen auf das Kunststoffrecycling aus WEEEs haben würde. Als Alternative könnte es zu selektiven Verschärfungen für den Einsatz von mit BFR

belasteten Kunststoffen in Produkten (Keyboards), oder speziellen Komponenten (Tasten), die bei Gebrauch vermehrt Hautkontakt haben, kommen.

Literaturverzeichnis

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

Abdallah, M.A.-E., Harrad, S., Covaci, A., 2008. Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, U.K: implications for human exposure. Environmental science & technology 42 (18), 6855–6861. https://doi.org/10.1021/es801110a

Achilias, D.S., Antonakou, E.V., 2015. Chemical and Thermochemical Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment. https://doi.org/10.5772/59960

Adams, F.C., 2017. X-Ray Absorption and Diffraction—Overview, in: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.

Alaee, M., Wenning, R.J., 2002. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. Chemosphere 46 (5), 579–582. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00224-7

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 (6), 683–689. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1

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

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 (11), 4222–4228. https://doi.org/10.1021/es702964a

APME, 2001. Plastic. A material of innovation for the electrical and electronic industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe 2000.

Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann,P., 2017. The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA). Bonn/Geneva/Vienna.

Beccagutti, B., Cafiero, L., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Tuffi, R., Vecchio Ciprioti, S., 2016. Characterization of Some Real Mixed Plastics from WEEE: A Focus on Chlorine and Bromine Determination by Different Analytical Methods. Sustainability 8 (11), 1107. https://doi.org/10.3390/su8111107

Bi, X., Thomas, G.O., Jones, K.C., Qu, W., Sheng, G., Martin, F.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 (16), 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 (1), 9–17. https://doi.org/10.1289/ehp.6559.

BMNT, 2018. Erläuterungen zur Verordnung Abfallbehandlungspflichten. Wien.

BMNT, 2019. Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich. Statusbericht 2019 Wien.

Boer, J. de, Boer, K. de, Boon, J.P., 2000. Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. In: Hutzinger, O., Paasivirta, J. (eds) Volume 3 Anthropogenic Compounds Part K. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 3K. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-48915-0_4

Boer, J. de, Wester, P.G., van der Horst, A., Leonards, P.E.G., 2003. PII: S0269-7491(02)00280-4 // Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. Environmental Pollution 122 (1), 63–74. https://doi.org/10.1016/s0269-7491(02)00280-4

Bossert I.D., Häggblom M.M., Young L.Y., 2004. Microbial Ecology of Dehalogenation. In: Häggblom M.M., Bossert I.D. (eds), Dehalogenation. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_2

Bremekamp, M., 2017. Energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse technischer Mikrostrukturen. Dissertation. Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften. Technische Universität Berlin.

Buekens, A., Yang, J., 2014. Recycling of WEEE plastics: a review. J Mater Cycles Waste Manag 16 (3), 415–434. https://doi.org/10.1007/s10163-014-0241-2

Bunke, D., Wirth, O., Reihlen, A., Jepsen D., 2013. REACH in der Praxis III. Vorbereitungspapier zum Fachworkshop Nr. 7. SVHC in den Lieferketten: Risiken ausgewählter Chemikalien am Beispiel von PFC. UFOPLAN-Vorhaben 3711 67 430 im Auftrag des Umweltbundesamtes und des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Hamburg, Freiburg.

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

Cocco, V., 2018. Quantification of brominated flame retardants in WEEE plastic samplesusing portable X-Ray fluorescence. Master´s thesis. Facoltà di ingegneria e architettura. Università degli studi di Cagliari, Cagliari.

Costa, L.G., Giordano, G., Tagliaferri, S., Caglieri, A., Mutti, A., 2008. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. Acta bio-medica : Atenei Parmensis 79, 172–183.

Danon-Schaffer, M.N., Mahecha-Botero, A., Grace, J.R., Ikonomou, 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

Darnerud, P., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. Environment International 29 (6), 841–853. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00107-7

Diehl. F., 2019 Further development of measuring brominated flame retardants in WEEE plastics. Masterarbeit. Institut für Abfallwirtschaft. Universität für Bodenkultur Wien.

DVO, 2008. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008 – DVO 2008).

EFSA, s.a. Brominated flame retardants. https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/brominated-flame-retardants [Abfrage am 22.02.2021].

Eskenazi, B., Chevrier, J., Rauch, S.A., Kogut, K., Harley, K.G., Johnson, C., Trujillo, C., Sjödin, A., Bradman, A., 2013. In utero and childhood polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposures and neurodevelopment in the CHAMACOS study. Environmental health perspectives 121 (2), 257–262. https://doi.org/10.1289/ehp.1205597

Eurostat, 2020. Waste Statistics – electrical and electronic equipment. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment [Abfrage am 22.02.2021].

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 (2), 109–134. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2008.04.005

Freegard K., Tan G., Morton R., Coggins C., Froes D., Alger M., Cracknell P., Maeurer A., Studds P., Freer E., Huisman J., 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers. Final Report. London: 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

Goodship, V., Stevels, A., 2012. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials No. 30. Oxford, England; Philadelphia, PA: Woodhead Publishing Limited.

Guerra, P., Alaee, M., Eljarrat, E., Barceló, D., 2011. Introduction to Brominated Flame Retardants: Commercially Products, Applications, and Physicochemical Properties, in: Eljarrat, E., Barceló, D. (Eds.), Brominated Flame Retardants, vol. 16. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–17.

Guzzonato, A., Puype, F., Harrad, S.J., 2016. Improving the accuracy of hand-held X-ray fluorescence spectrometers as a tool for monitoring brominated flame retardants in waste polymers. Chemosphere 159, 89–95. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.086

Hahn-Weinheimer P., Hirner A., Weber-Diefenbach K., 1995. Methodische Grundlagen. In: Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-57848-9_2

Hakk, H., Letcher, R.J., 2003. Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants—a review. Environment International 29 (6), 801–828. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00109-0

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 (9), 3221–3231. https://doi.org/10.1021/es903476t

Helgason, L.B., Polder, A., Føreid, S., Baek, K., Lie, E., Gabrielsen, G.W., Barrett, R.T., Skaare, J.U., 2009. Levels and temporal trends (1983-2003) of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in seabird eggs from north Norway. Environmental toxicology and chemistry 28 (5), 1096–1103. https://doi.org/10.1897/08-404.1

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

Huisman, J., Botezatu, I., Herreras, L., Liddane, M., Hintsa, J., Luda di Cortemiglia, V., Leroy, P., Vermeersch, E., Mohanty, S., van den Brink, S., Ghenciu, B., Dimitrova, D., Nash, E., Shryane, T., Wieting, M., Kehoe, J., Baldé, C.P., Magalini, F., Zanasi, A.; Ruini, F., Männistö, T., Bonzio, A., 2015. Countering WEEE Illegal Trade (CWIT) Summary Report, Market Assessment, Legal Analysis, Crime Analysis and Recommendations Roadmap, August 30, 2015, Lyon, France.

Hutzinger, O., Thoma, H., 1987. PII: 0045-6535(87)90181-0 // Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: the flame retardant issue. Chemosphere 16 (8-9), 1877–1880. https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90181-0

Imm, P., Knobeloch, L., Buelow, C., Anderson, H.A., 2009. Household exposures to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort. Environmental health perspectives 117 (12), 1890–1895. https://doi.org/10.1289/ehp.0900839

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, F., Fink, N., Cocco, V., Mouillard, F., Huber-Humer, M., Salhofer, S., Zafiu, C., 2020. 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

Johnson, P.I., Stapleton, H.M., Mukherjee, B., Hauser, R., Meeker, J.D., 2013. Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men. The Science of the total environment 445-446, 177–184. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.017

Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Addink, R., Adams, D.H., 2005. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in a marine foodweb of coastal

Florida. Environmental science & technology 39 (21), 8243–8250. https://doi.org/10.1021/es051551y

Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., Diamond, M.L., Archbold, J.A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J., Wilford, B., 2005. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. Environmental science & technology 39 (14), 5121–5130. https://doi.org/10.1021/es048267b

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H., 2011. Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. Journal of hazardous materials 192 (3), 1250–1259. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.043

Kemmlein, S., Hahn, O., Jann, O., 2003. Emissionen von Flammschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern. Forschungsbericht im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin 2003

Kemmlein, S., Herzke, D., Law, R.J., 2009. Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-Regulation and determination in materials. Journal of chromatography. A 1216 (3), 320–333. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.085

Kim, U.-J., Oh, J.-E., 2014. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane flame retardants in infant-mother paired serum samples, and their relationships with thyroid hormones and environmental factors. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987) 184, 193–200. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.034

Kim, Y.-J., Osako, M., Sakai, S.-i., 2006. Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics. Chemosphere 65 (3), 506–513. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.019

Kodavanti, P.R.S., Loganathan, B.G., 2019. Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Biphenyls, and Brominated Flame Retardants, in: Gupta, R.C. (Ed.), Biomarkers in toxicology, vol.29. Academic Press, London, United Kingdom, pp.501–518.

Kuhn, E., Frey, T., Arnet, R., Känzig, A., 2004: Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffprodukten des Schweizer Marktes. Umwelt-Materialien NR. 189 Umweltgefährdende Stoffe. Bern: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL.

Küçükönder, A., Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, E., Çam, H., 2003. Kβ/Kα x-ray intensity ratios for bromine and iodine compounds. X-Ray Spectrom. 32 (1), 60–63. https://doi.org/10.1002/xrs.620

Laane, R.W.P.M., Groshart C.P., Wassenberg. W.B.A., 2000. Chemical Study on Brominated Flame-retardants. Ministerie van Verkeer en Waterstaat. Directioraat-Generaal Rijkswaterstaat. Rapportnr: RIKZ/2000.017.

Lahl, U., 2004: REACH und die politische Entscheidungsfindung in Deutschland. Nachrichten aus der Chemie 52. 25-30.

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 (2), 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. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 18 (1), 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

Morf, L.S., Tremp, J., Gloor, R., Huber, Y., Stengele, M., Zennegg, M., 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant. Environmental science & technology 39 (22), 8691–8699. https://doi.org/10.1021/es051170k

Niu, L., Xu, J., Yang, W., Ma, J., Zhao, J., Kang, C., Su, J., 2018. Study on the Synergetic Fire-Retardant Effect of Nano-Sb_2O_3 in PBT Matrix. Materials (Basel, Switzerland) 11 (7). https://doi.org/10.3390/ma11071060

Norén, K., Meironyté, D., 2000. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20–30 years. Chemosphere 40 (9-11), 1111–1123. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00360-4

NTP, 2014. TR-587: Tetrabromobisphenol A (CASRN 79-94-7) in F344/NTac Rats and B6C3F1/N Mice and Toxicology and Carcinogenesis Studies of Tetrabromobisphenol A in Wistar Han [Crl:WI(Han)] Rats and B6C3F1/N Mice (Gavage Studies) // Toxicology studies of tetrabromobisphenol A in F344/NTac rats and B6C3F1/N mice and toxicology and carcinogenesis studies of tetrabromobisphenol A in Wistar Han Crl:WI(Han) rats and B6C3F1/N mice (gavage studies). National Toxicology Program technical report series (587). https://doi.org/10.22427/NTP-TR-587

NTP, 2016. TR-589: Pentabromodiphenyl Ether Mixture [DE-71 (Technical Grade)] (CASRN 32534-81-9) in F344/N Rats and B6C3F1/N Mice and a Pentabromodiphenyl Ether Mixture [DE-71 (Technical Grade)] in Wistar Han [Crl:WI(Han)] Rats and B6C3F1/N Mice (Gavage Studies) // Toxicology studies of a pentabromodiphenyl ether mixture DE-71 (technical grade) in F344/N rats and B6C3F1/N mice and toxicology and carcinogenesis studies of a pentabromodiphenyl ether mixture DE-71 (technical grade) in Wistar Han Crl:WI(Han) rats and B6C3F1/N mice (gavage studies). National Toxicology Program technical report series (589). https://doi.org/10.22427/NTP-TR-589

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.

Qu, G., Liu, A., Hu, L., Liu, S., Shi, J., Jiang, G., 2016. Recent advances in the analysis of TBBPA/TBBPS, TBBPA/TBBPS derivatives and their transformation products. TrAC Trends in Analytical Chemistry 83, 14–24. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.021

Richtlinie 2002/96/EG, 2003. RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLATMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte.

Richtline 2003/11/EG, 2003. RICHTLINIE 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, 2008. RICHTLINIE 2008/98/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien.

Richtlinie 2011/65/EU, 2011. RICHTLINIE 2011/65/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten 8 (Neufassung).

Richtlinie 2012/19/EU, 2012. RICHTLINIE 2012/19/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (Neufassung).

Sander, K., Otto, S. J., Rödig, L., Wagner, L., 2018. Behandlung von Elektroaltgeräten (EAG) unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten. Abschlussbericht. Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau.

Schlummer, M., Wolff, F., 2018. Wirtschaftliches Potenzial vorhanden. Das Projekt Add Resources zeigt, wie aus Kunststofffraktionen von Elektroaltgeräten Antimontrioxid und Titandioxid als marktfähige Sekundäradditive für den Wiedereinsatz zurückgewonnen werden können. ReSource 31 (2), 23-29.

Schmider, E., Ziegler, M., Danay, E., Beyer, L., Bühner, M., 2010. Is It Really Robust? Methodology 6, 147–151. https://doi.org/10.1027/1614-2241/a000016

Segev, O., Kushmaro, A., Brenner, A., 2009. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). International journal of environmental research and public health 6 (2), 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, S.M. (Ed.), Toxicants in Food Packaging and Household Plastics, vol. 37. Springer London, London, pp. 61–93.

Shindo, D., Oikawa, T., 2002. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. In: Analytical Electron Microscopy for Materials Science. Springer, Tokyo. https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3_4

Sindiku, O., Babayemi, J., Osibanjo, O., Schlummer, M., Schluep, M., Watson, A., Weber, R., 2015. Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-

waste polymers in Nigeria. Environmental science and pollution research international 22 (19), 14489–14501. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3266-0

Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjölin, S., Bergman, A., Ostman, C., 2001. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. Environmental science & technology 35 (3), 448–454. https://doi.org/10.1021/es000077n

Sjödin, A., Patterson, D.G., Bergman, A., 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants-particularly polybrominated diphenyl ethers. Environment International 29 (6), 829–839. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00108-9

Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Baek, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Petersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E., Skaare, J.U., 2006. untitled // Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Environmental toxicology and chemistry 25 (9), 2502–2511. https://doi.org/10.1897/05-591r.1

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 (2), 215–223. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfi018

Stoifl, B., Bernhardt, A., Karigl, B., Lampert, C., Neubauer, M., Thaler, P., 2017. Kunststoffabfälle in Österreich. Aufkommen & Behandlung. Materialien zum Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017. Wien: Umweltbundesamt GmbH.

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

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 (4), 366–370. https://doi.org/10.1039/b104304h

Tomy, G.T., Halldorson, T., Danell, R., Law, K., Arsenault, G., Alaee, M., MacInnis, G., Marvin, C.H., 2005. Refinements to the diastereoisomer-specific method for the analysis of hexabromocyclododecane. Rapid communications in mass spectrometry : RCM 19 (19), 2819–2826. https://doi.org/10.1002/rcm.2129

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.

UBA, 2008. Bromierte Flammschutzmittel – Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Dessau-Roßlau.

Verordnung (EG) Nr. 1013/2006, 2006. VERORDNUNG (EG) Nr. 1013/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom (14. Juni 2006) über die Verbringung von Abfällen.

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, 2006. 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) 2017/997, 2017. VERORDNUNG (EU) 2017/997 des Rates vom 8. Juni 2017 zur Änderung von Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates in Bezug auf die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 14 „ökotoxisch“.

Verordnung (EU) 2019/1021, 2019. VERORDNUNG (EU) Nr. 2019/1021 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung).

Wäger, P., Schluep, M., Müller, E., 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report.

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 (9), 1247–1252. https://doi.org/10.1289/ehp.1003271

Webster, T.F., Harrad, S., Millette, J.R., Holbrook, R.D., Davis, J.M., Stapleton, H.M., Allen, J.G., McClean, M.D., Ibarra, C., Abdallah, M.A.-E., Covaci, A., 2009. Identifying transfer mechanisms and sources of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in indoor environments using environmental forensic microscopy. Environmental science & technology 43 (9), 3067–3072. https://doi.org/10.1021/es803139w

Webster, T.F., Stapleton, H.M., McClean, M.D., 2015. Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers in the Indoor Environment. Fire Technol 51 (1), 85–95. https://doi.org/10.1007/s10694-013-0334-9

Webster, T.F., Vieira, V., Schecter, A., 2005. Estimating Human Exposure to PBDE-47 Via Air, Food and Dust Using Monte Carlo Methods. Organohalogen Compounds (67), 505–508

WHO, 1994. Environmental Health Criteria 162 BROMINATED DIPHENYL ETHERS. Genf 1994.

Wit, C.A. de, Alaee, M., Muir, D.C.G., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. Chemosphere 64 (2), 209–233. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.029

Wolf, J., Brüning, R., Nellesen L., Schiemann J., 2017. Anforderungen an die Behandlung spezifischer Elektroaltgeräte unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten. Abschlussbericht. Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau.

Wu, N., Herrmann, T., Paepke, O., Tickner, J., Hale, R., Harvey, L.E., La Guardia, M., McClean, M.D., Webster, T.F., 2007. Human exposure to PBDEs: associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. Environmental science & technology 41 (5), 1584–1589. https://doi.org/10.1021/es0620282

Yilmaz, R., 2017. Kβ/Kα X-ray intensity ratios for some elements in the atomic number range 28≤Z≤39 at 16.896 keV. Journal of Radiation Research and Applied Sciences 10 (3), 172–177. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.04.003

Zhang, X., Diamond, M.L., Ibarra, C., Harrad, S., 2009. Multimedia modeling of polybrominated diphenyl ether emissions and fate indoors. Environmental science & technology 43 (8), 2845–2850. https://doi.org/10.1021/es802172a

Zheng, X., Sun, R., Qiao, L., Guo, H., Zheng, J., Mai, B., 2017. Flame retardants on the surface of phones and personal computers. The Science of the total environment 609, 541–545. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.202

Anhang

Anh.1: Gerätekategorien nach Richtlinie 2002/96/EG 67
Anh.2: Proben des Vortests 68
Anh.3: E-Tasten des Vortests 69
Anh.4: Zeitpunkte der wiederholten Bestimmung der Peak Höhe 69
Anh.5: Proben der wiederholten Bestimmung der Peak Intensität (I2, I3, I4, I5) 70

Anhang 1: Gerätekategorien nach Richtlinie 2002/96/EG

Tabelle 11: Gerätekategorien und Geräte (Beispiele) nach ausgelaufener WEEE-Richtlinie (Richtlinie 2002/96/EG)

Kategorie	Geräte (Beispiele)
1. Haushaltsgroßgeräte	Große Kühlgeräte, Kühlschränke, Gefriergeräte, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Geschirrspüler, Herde, Großgeräte zum Beheizen von Räumen, Klimageräte
2. Haushaltskleingeräte	Staubsauger, Bügeleisen, Toaster, Kaffeemaschinen, Elektrische Messer, Haarschneidegeräte, Haartrockner
3. IT- und Telekommunikationsgeräte	Großrechner, Minicomputer, Drucker, PCs (einschließlich CPU, Maus, Bildschirm und Tastatur), Laptops (einschließlich CPU, Maus, Bildschirm und Tastatur) Kopiergeräte
4. Geräte der Unterhaltungselektronik	Radiogeräte, Fernsehgeräte, Videokameras, Videorekorder, Hi-Fi-Anlagen, Audio-Verstärker, Musikinstrumente
5. Beleuchtungskörper	Leuchten für Leuchtstofflampen, Stabförmige Leuchtstofflampen, Kompaktleuchtstofflampen, Entladungslampen
6. Elektrische und elektronische Werkzeuge	Bohrmaschinen, Sägen, Nähmaschinen, Geräte zum Drehen, Fräsen, Schleifen, Zerkleinern, Sägen, Schneiden, Abscheren, Bohren, Lochen, Stanzen, Falzen, Biegen oder zur entsprechenden Bearbeitung von Holz, Metall und sonstigen Werkstoffen
7. Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte	Elektrische Eisenbahnen oder Autorennbahnen, Videospielkonsolen, Videospiele
8. Medizinische Geräte	Geräte für Strahlentherapie, Laborgeräte für In-vitro-Diagnostik, Analysegeräte
9. Überwachungs- und Kontrollinstrumente	Rauchmelder, Heizregler ,Thermostate, Geräte zum Messen, Wiegen oder Regeln in Haushalt und Labor
10. Automatische Ausgabegeräte	Heißgetränkeautomaten, Automaten für heiße oder kalte Flaschen oder Dosen, Automaten für feste Produkte, Geldautomaten, jegliche Geräte zur automatischen Abgabe von Produkten

Anhang 2: Proben des Vortests

Tabelle 12: Proben-ID des Vortests mit Kα Peak Höhe im soils-modus bei 50 Sekunden Messdauer in counts per second und Kβ/Kα-Verhältnis bei 50 Sekunden Messdauer im soils- und plastics-modus

ID	Kα Soils 50s	Kβ/Kα Soils	Kβ/Kα Plastics	ID	Kα Soils 50s	Kβ/Kα Soils	Kβ/Kα Plastic
Pre_Roll_1	0,513	2,35	2,22	**Pre_Roll_19**	2,30	0,81	0,71
Pre_Roll_2	0,71	1,90	4,20	**Pre_Roll_20**	15,83	0,28	0,24
Pre_Roll_3	67,26	0,16	0,16	**Pre_Roll_21**	0,65	2,36	1,62
Pre_Roll_4	10,21	0,31	0,33	**Pre_Roll_22**	3,21	0,55	0,66
Pre_Roll_5	19,47	0,20	0,20	**Pre_Roll_23**	0,65	1,91	1,78
Pre_Roll_6	8,21	0,33	0,25	**Pre_Roll_24**	97,27	0,16	0,16
Pre_Roll_7	0,63	2,26	2,00	**Pre_Roll_25**	0,50	2,49	3,70
Pre_Roll_8	0,94	1,60	1,65	**Pre_Roll_26**	3,44	0,50	0.,53
Pre_Roll_9	16,08	0,23	0,21	**Pre_Roll_27**	0,64	2,32	2,53
Pre_Roll_10	1,60	1,05	1,04	**Pre_Roll_28**	171,37	0,15	0,15
Pre_Roll_11	1,03	1,33	1,92	**Pre_Roll_29**	123,09	0,16	0,16
Pre_Roll_12	1,03	1,33	0,89	**Pre_Roll_30**	113,45	0,16	0,16
Pre_Roll_13	0,7	2,53	1,75	**Pre_Roll_31**	131,30	0,15	0,15
Pre_Roll_14	35,36	0,19	0,19	**Pre_Roll_32**	44,13	0,17	0,15
Pre_Roll_15	1,80	0,97	0,98	**Pre_Roll_33**	10,23	0,27	0,29
Pre_Roll_16	2,39	0,70	0,94	**Pre_Roll_34**	2,40	0,75	0,71
Pre_Roll_17	13,01	0,30	0,27	**Pre_Roll_35**	0,51	2,23	3,18
Pre_Roll_18	2,23	0,72	0,93	**Pre_Roll_36**	49,33	0,17	n.a.

Anhang 3: E-Tasten des Vortests

Tabelle 13: Peak Höhe der E-Tasten des Vortests mit zugehörigen Rollen-Tasten

ID	Modell	Messdauer [s]	Kα/ cps	Kβ/ cps
Pre_Roll_3	Logitech 1	50	67,26	10,54
Pre_E_1	Logitech 1	50	67,69	11,12
Pre_Roll_31	Logitech 1	50	131,30	20,19
Pre_E_2	Logitech 1	50	134,79	20,18
Pre_Roll_30	Logitech 1	50	113,49	18,22
Pre_E_3	Logitech 1	50	133,67	20,81

Anhang 4: Zeitpunkte der wiederholten Bestimmungen der Peak Höhe

Tabelle 14: Daten der Zeitpunkte (ZP) der wiederholten Bestimmung der Peak Höhe der Keyboards K_1 bis K_8 und K_10, alle Messungen wurden im Jahr 2020 durchgeführt

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_10
1.ZP	12.08	13.08	14.08.	17.08.	17.08.	17.08./ 18.08.	18.08.	18.08/ 19.08.	21.08.
2.ZP	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.	28.09.
3.ZP	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10
4.ZP	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.	27.10.
5.ZP	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.	09.11.
6.ZP	11.12.	18.12	16.12	17.12	15.12	21.12	10.12	14.12	22.12

Anhang 5: Proben der wiederholten Bestimmung der Peak Intensität (I_2, I_3, I_4, I_5)

Tabelle 15: Tasten der wiederholten Bestimmung der Peak Intensität (I_2, I_3, I_4, I_5) anhand des Trivialnamens (alphabetisch geordnet) zugeordnet zum jeweiligen Keyboard (K_1 bis K_8 und K_10)

K_1	**K_2**	**K_3**	**K_4**	**K_5**	**K_6**	**K_7**	**K_8**	**K_10**
.	Bild runter	3	2	2	,	3	-	-
,	F1	Alt links	5	F6	^	ä	3	2
6	F8	Entfernen	Bild runter	Numpad /	5	Alt links	9	ä
9	g	F1	Entfernen	Numpad 1	Bild runter	Escape	e	e
e	k	g	F7	Numpad 9	Entfernen	f	Ende	Entfernen
F4	n	n	j	Pause	F11	F11	g	Escape
F9	Numpad 4	Numpad ,	k	Pfeil runter	F6	Numpad 1	j	F7
Numpad 1	Numpad 6	Numpad 8	Numpad ,	Pos links	k	Numpad 6	k	g
o	o	o	Numpad 8	Steuerung	Numpad 2	Pause	Numpad -	Numpad ,
Pfeil links-	Pfeil rechts	Pfeil rechts	Pfeil rechts	t	Pause	t	Numpad 7	Numpad /
t	Tabulator	Tabulator	Rollen	Tabulator	Steuerung	u	o	Numpad 3
Tabulator	ü	ü	t	u	u	Windows rechts	t	Steuerung