

VU Research Portal

Occurrence and Fate of Alternative Flame Retardants in the Environment

Brandsma, S.H.

2014

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Brandsma, S. H. (2014). *Occurrence and Fate of Alternative Flame Retardants in the Environment*.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Hoofdstuk 2.1 bevat een literatuurstudie over de analyse van PFRs, evenals de resultaten van een in het kader van deze studie georganiseerd ringonderzoek. Het doel van het ringonderzoek was om kennis over te dragen tussen de deelnemende laboratoria en het toetsen van de vakbekwaamheid van de laboratoria in het meten van PFRs in binen- en buitenlucht monsters. Uit de resultaten van dit ringonderzoek voor PFRs kwam naar voren dat laboratoria vergelijkbare problemen ondervonden als voor de analyse van BDE209 in het begin van de jaren 2000. De belangrijkste problemen die destijds tijdens de BDE209 analyse naar voren kwamen was de afwezigheid van een geschikte interne standaard en de relatieve hoge achtergrondcontaminatie (blanco) (De Boer et al., 2002). Vergelijkbare problemen werden waargenomen voor een aantal van de PFRs. De hoge achtergrondcontaminatie wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat PFRs aan veel verschillende producten worden toegevoegd als FR en als weekmaker (Marklund et al 2003; Van der Veen en De Boer 2012). Ook door de relatief hoge PFR gehalten ($\mu\text{g/g}$) in huisstof (*Hoofdstuk 4.1 en 4.2*) kan er gemakkelijk contaminatie optreden tijdens de PFR analyse. Niet alle laboratoria hadden problemen met hoge achtergrondcontaminatie (blanco), wat betekent dat het wel mogelijk is om achtergrondcontaminatie te beperken. Aanbevelingen om de achtergrondcontaminatie te beperken en de analytische prestaties te verbeteren worden gegeven in *Hoofdstuk 2.1*. De resultaten van de verrijkte visolie en huisstof waren redelijk tot goed. Matige resultaten werden echter waargenomen voor het sediment monster. De problemen voor het sediment monster werden voornamelijk veroorzaakt door de lage PFR gehalten in het sediment, in de buurt van of lager dan de waargenomen blanco waarden van sommige deelnemers, eerder dan door de matrix zelf. PFRs breken eenvoudig af wanneer ze in contact komen met een base of een zuur. Dit bemoeilijkt het ontwikkelen van een opschoningsmethode omdat er voor het verwijderen van de matrix, zoals lipiden, dan alleen gebruik gemaakt kan worden van niet-destructieve opschoningsmethodes. Een methode om PFRs in biota en sediment te analyseren staat beschreven in *Hoofdstuk 4.3*. Tijdens de methodevalidatie hebben we GC-EI-MS vergelijking met LC-ESI-MS/MS. Ondanks ion-suppressie voor drie (TMPP, TEHP en EHDP) van de tien gemeten PFRs met de LC-ESI-MS/MS, werd LC-ESI-MS/MS toch verkozen als de meest robuuste analysemethode voor het analyseren van PFRs in biota omdat met GC-EI-MS teveel matrix storingen op de GC-kolom zichtbaar waren. Ten tijde van de PFR methodevalidatie waren er slechts twee commerciële interne standaarden beschikbaar (TBP-_{d27} en TPP-_{d15}). Door de groeiende belangstelling voor PFRs in het milieu zijn er in de loop van 2013 meer commerciële interne standaarden beschikbaar gekomen. Dit zal de betrouwbaarheid van de PFR gehalten verbeteren.

PBDPP en BPA-PBDPP kunnen als alternatief voor Deca-BDE worden gebruikt in verschillende consumentenproducten zoals televisies. PBDPP werd alleen gedetecteerd in producten gemaakt voor 2006 met gehalten tot 7.8% per product gewicht (*Hoofdstuk 3.1*). Echter, in producten aangeschaft na 2012 werden zowel PBDPP en BPA-BDPP gedetecteerd, alleen in veel lagere gehalten (0.002-0.3% per product gewicht). De gevonden PBDPP en BPA-BDPP gehalten in de producten aangeschaft na 2012 zijn tamelijk laag en wijzen niet op het gebruik van PBDPP en BPA-BDPP als vlamvertrager in het

product. Dat zou kunnen betekenen dat PBDPP en BPA-BDPP niet de belangrijkste vlamvertragers in het product zijn maar waarschijnlijk worden gebruikt in combinatie met andere vlamvertragers. Een andere hypothese voor de lage PBDPP en BPA-BDPP gehalten in de verschillende producten zou kunnen zijn dat het om gerecyclede producten gaat. Onze studie geeft aan dat PBDPP en BPA-PBDPP worden gebruikt in consumentenproducten en een belangrijke bron kunnen zijn voor de verhoogde concentraties die worden waargenomen in huisstof (*Hoofdstuk 4.2*). Dit wijst er op dat mensen door het inademen of inslikken van huisstof kunnen worden blootgesteld aan deze vlamvertragers. Meer onderzoek over de toxiciteit van PBDPP en BPA-BDPP en hun eventuele metabolieten is nodig om de risico's te kunnen begrijpen.

Het bestuderen van anorganische en metaal gebaseerde FRs in het milieu is erg lastig aangezien deze FRs uiteenvallen wanneer ze in het milieu terechtkomen. Om toch inzicht te krijgen in het lot van deze anorganische en metaal gebaseerde FRs, bestudeerden we het uitlooggedrag van deze FRs uit verschillende polymeer-FR formuleringen (*Hoofdstuk 3.2*). Hiervoor werden twee verschillende uitloog protocollen (TCLP en DIN 38414-S4) getest. In het TCLP protocol wordt gebruik gemaakt van worstcase uitloog condities, om zo de condities van een stortplaats simuleren. Het DIN 38414-S4 protocol maakt gebruik van veel mildere uitloogcondities door alleen water te gebruiken. De uitloogbaarheid van de anorganische en metaal-gebaseerde FRs werden vergeleken met dat van de BFRs. Anorganische en metaal-gebaseerde FRs logen gemakkelijk uit het polymeer, daarnaast zijn er verschillen in uitloogbaarheid tussen de verschillende polymeer-FR formuleringen waargenomen. Het uitlooggedrag van de FRs lijkt in hoge mate te worden beïnvloed door het type polymeer.

Auto- en huisstof werd onderzocht op de aanwezigheid van PFRs. In huisstof werden negen verschillende PFRs aangetroffen met gehalten in de $\mu\text{g/g}$ range (*Hoofdstuk 4.1*). TBOEP was de meest dominante PFR in huisstof en wordt hoofdzakelijk gebruikt als weekmaker en in boenmiddelen voor vloeren (Marklund et al, 2003; Kajiwarra et al, 2011.). Op TMPP en TPHP na werd er geen significant verschil waargenomen tussen het huisstof bemonsterd op en rond de elektronica. Hieruit blijkt dat elektronica waarschijnlijk maar een beperkte bijdrage levert aan de hoge PFR gehalten in huisstof en dat deze waarschijnlijk worden beïnvloed door andere bronnen in huis. PFRs werden ook aangetroffen in stof van auto's. TDCIPP was de meest dominante PFR en wordt veelal gebruikt als vlamvertrager in het polyurethaanschuim van de autostoel. Op het eerste gezicht lijken de PFR patronen tussen auto- en huisstof sterk van elkaar te verschillen. Maar door het uitsluiten van de meest dominante PFRs, TBOEP en TDCIPP, werd er een meer vergelijkbaar patroon zichtbaar. Dit zou kunnen betekenen dat stof uit auto's eigenlijk een mengsel is van stof uit de auto en stof afkomstig van andere bronnen, zoals stof uit huizen en kantoren dat door de bestuurder/passagiers meegenomen wordt in de auto.

Twee relatief nieuwe PFRs, PBDPP en BPA-BDPP, werden gedetecteerd in huisstof afkomstig uit drie verschillende landen in Europa (*Hoofdstuk 4.2*). Relatief hoge PBDPP en BPA-PDPP gehalten ($\mu\text{g/g}$ range) werden aangetoond in stof afkomstig van elektronica. BPA-BDPP gehalten in huisstof waren hoger dan PBDPP gehalten. De lagere PBDPP en BPA-BDPP gehalten in huisstof bemonsterd rond de

elektronica zouden kunnen indiceren dat elektronica een bron voor PBDPP en BPA-BDPP in huisstof is. Hetzelfde patroon werd aangetoond in huisstof afkomstig uit Zweden en Griekenland. Een sterke positieve correlatie werd waargenomen tussen TPHP en PBDPP of BPA-BDPP, hetgeen waarschijnlijk kan worden gerelateerd aan het gebruik van TPHP als bijproduct in het technisch PBDPP en BPA-BDPP mengsel. De hoge PBDPP en BPA-BDPP gehalten in huisstof uit verschillende landen impliceert dat Europeanen voortdurend kunnen worden blootgesteld aan deze stoffen via inademing en inslikken van huisstof. Blootstelling aan PBDPP en BPA-BDPP via huisstof werd berekend voor peuters en volwassenen.

PFRs zijn aangetroffen in de pelagische en benthische voedselketen van de Westerschelde (Nederland) (*Hoofdstuk 4.3*). De detectiefrequentie van de PFRs (6-56%) was lager dan die van de BFRs (50-97%) hoewel de concentraties van sommige PFRs hoger waren dan die van de BFRs. Met uitzondering van BDE209 stapelen alle PBDEs in de voedselketen van de Westerschelde. Een indicatie voor biomagnificatie werd alleen in de benthische voedselketen waargenomen voor drie (TBOEP, TCIPP en TCEP) van de 10 bestudeerde PFRs. De meeste PFRs ondergaan trofische verdunning in zowel de benthische als pelagische voedselketen. PFRs kunnen gemakkelijk worden gemetaboliseerd (WHO, 1990, 1991, 1997, 1998, 2000). Het aantonen van PFRs in de biota monsters van de Westerschelde suggereert daarom dat de emissie en blootstelling aan deze PFRs relatief hoog en continu moet zijn. De door het verbod op het gebruik van sommige BFRs toenemende vraag naar PFRs kan leiden tot verdere toename van de PFR gehalten in het milieu en een hogere blootstelling van organismen aan PFRs.

References.

De Boer, J., Cofino, W.P. First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs). *Chemosphere*. **2002**, 46, 625-633.

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami H., Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *J. Hazard Matter*. **2011**, 192, 1250-1259.

Marklund, A., Andersson, B., Haglund, P., 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*. **2003**. 53, 1137–1146.

Van der Veen, I., De Boer, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere*. **2012**, 88, 1119-1153.

WHO, **1990**. EHC 110. Tricresyl phosphate. Geneva, Switzerland.

WHO, **1991**. EHC 112: Tri-n-butyl phosphate. Geneva, Switzerland.

WHO, **1997**. EHC 192: Flame retardants: A general introduction. Geneva, Switzerland

WHO, **1998**. EHC 209: Flame retardants: Tris(chloropropyl)phosphate and Tris(2-chloroethyl)phosphate. Geneva, Switzerland.

WHO, **2000**. EHC 209: Flame retardants: Tris(2-butoxyethyl) phosphate, Tris(2-ethyl-exyl) phosphate and Tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salts. Geneva, Switzerland.