




Verspreiding van gebromeerde 2.24 vlamvertragers

Claude Belpaire, Geert Goemans, IBW
Jacob de Boer, Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek, IImuiden
Hugo Van Hooste, MIRA, VMM

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's, Brominated Flame Retardants) zijn scheikundige stoffen die tijdens het productieproces toegevoegd worden aan kunststof voor gebruik in computers, televisietoestellen, textiel, isolatiemateriaal. Het is de bedoeling om de ontvlambaarheid van die producten te verminderen en de kunststofmaterialen niet te laten bijdragen aan de verdere ontwikkeling of verspreiding van een brand. We onderscheiden vier hoofdtypen: de inmiddels niet meer geproduceerde polygebromeerde bifenylen (PBB's), polygebromeerde difenylethers (PBDE's), tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) & derivaten, en hexabromocyclododecaan (HBCD).

Bij opname door mens en dier worden gebromeerde vlamvertragers opgeslagen in het vetweefsel en kunnen allerlei gezondheidseffecten veroorzaken. Gebromeerde vlamvertragers zijn potentieel hormoonverstorende stoffen. Het verwarmen en/of verbranden van producten die PBB's, PBDE's of andere gebromeerde vlamvertragers bevatten, kan aanleiding geven tot de vorming van polygebromeerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen. Deze stoffen hebben gelijkaardige toxicologische effecten als gechlloreerde dioxines (mogelijks kankerverwekkend, effecten op groei, reproductie en ontwikkeling van het afweersysteem).

387

-
-  Evolutie van het gebruik van gebromeerde vlamvertragers
 -  Concentratie van gebromeerde vlamvertragers in waterbodem
 -  Concentratie van gebromeerde vlamvertragers in paling uit oppervlaktewater
-

1 Milieudruk

— Evolutie van het gebruik van gebromeerde vlamvertragers

Afhankelijk van het aantal broomatomen worden de PBDE's voor verschillende toepassingen gebruikt. PentaBDE wordt voornamelijk aangewend in

2.24 Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers

polyurethaanschuimen (vooral voor gebruik in wagens, openbare transportmiddelen en meubels). OctaBDE wordt voor 95 % gebruikt in acrylonitril butadien styreen (ABS) maar kent ook nog andere toepassingen. DecaBDE wordt naast toepassingen in textiel vooral gebruikt in plastics (voornamelijk in HIPS (high impact polystyreen), maar ook in polypropyleen, polyesterharsen en andere engineering plastics. HIPS wordt o.a. gebruikt voor de behuizing van TV's, HBCD in polystyreen (voor isolatiepanelen) en in textiel (rugcoatings). De toepassing van TBBP-A ligt vooral in harsen (als reactieve vlamvertrager) voor de productie van platen voor gedrukte bedrading (van elektrotechnische apparatuur en consumenten elektronica) en daarnaast ook voor ABS en als tussenproduct in de bereiding van andere gebromeerde vlamvertragers.

In tabel 1 zijn cijfers over de omvang van het BFR-gebruik in Europa vermeld. Voor België zijn enkel schattingen beschikbaar.

Tabel 1: Verbruik van de belangrijkste BFR's in Europa in 1994 en 1999 en schattingen voor België in 2001 (in ton)

vlamvertrager	wereld (1994) (EU, 2002)	Europa (1999) (BSEF, 2000)	België (2001) (RDC, 2001)
TBBP-A		13 800	2 000
HBCD		8 900	1 000
DecaBDE	30 000	7 500	900
OctaBDE	6 000	450	0
PentaBDE	4 000	210	< 10

In Zweden zijn de textiel- en plasticindustrie de voornaamste bronnen van gebromeerde vlamvertragers in het milieu. Kleine hoeveelheden van deze stoffen zijn aangetoond in de werkomgeving (in binnenhuisstof en lucht). De aanwezigheid van BFR's in biota van de Arctische zee en hun aanwezigheid in lucht in afgelegen gebieden tonen aan dat er lange afstandstransport via de lucht mogelijk is. Zeer recent werden ook in alpiene gebieden in Oostenrijk een aantal BFR's teruggevonden, zowel in sneeuw als in vissen van alpiene meren. De aanwezigheid ervan in RWZI slib geven aan dat deze stoffen ook aangetroffen kunnen worden in huishoudelijke bronnen of afkomstig zijn vanuit het verkeer of andere diffuse bronnen. Lager gebromeerde PBDE's en HBCD zijn biobeschikbaar in het sediment, zoals aangetoond door hun aanwezigheid in vis. De aanwezigheid van BFR's in vis werd in verband gebracht met bedrijven die gebromeerde vlamvertragers gebruiken of produceren.

De mens wordt niet alleen via het voedsel aan deze stoffen blootgesteld, maar mogelijk ook door recente blootstelling aan elektronische toepassingen en textiel die gebromeerde vlamvertragers bevatten in huis- en werkomgeving. Recent Zweeds onderzoek heeft PBDE aangetoond in het bloed van kantoorbedienden die computers gebruiken, hetzelfde werd teruggevonden bij schoon-

maakpersoneel in hospitalen en bij arbeiders van een ontmantelingsbedrijf voor elektronica. Ook TBBP-A werd gerapporteerd in het bloed van kantoorbedienden.

Studies omtrent tijdsevoluties illustreren verhoogde concentraties van PBDE's in het milieu sedert de jaren '70. Onderzoek naar de aanwezigheid van PBDE's in eieren van de zilvermeeuw in de Canadese meren in de periode 1981-2000 toonde aan dat de concentraties om de 3-5 jaar verdubbelen. Een tijdsreeks gemeten in zeekoeten toonde aan dat de waarden van een aantal PBDE's in de Baltische Zee dalen, sinds de vrijwillige terugtrekking van het gebruik van deze stoffen in een aantal landen, maar de waarden van HBCD blijven stijgen. De tijdsreeks voor metingen van lager gebromeerde PBDE's in humane moedermelk in Zweden vertoont een exponentiële stijging van 1972 tot ca 1998 (met elke vijf jaar een verdubbeling), de meest recente data wijzen op een stabilisering en zelfs daling.

Gebromeerde vlamvertragers zijn opgenomen in de OESO-lijst van potentieel hormoonverstorende stoffen (lijst B waarbij in-vitro effecten werden waargenomen). OSPAR beschouwt gebromeerde vlamvertragers als prioritair te behandelen stoffen. Op de vierde Noordzeeconferentie te Esbjerg in 1995 werd besloten dat de nodige aandacht moest geschonken worden aan de vervanging van deze stoffen. De PBDE's zijn als groep opgenomen in de lijst van prioritair stoffen van de Kaderrichtlijn Water (KRLW).

Er bestaat een rapporteringplicht voor gebromeerde difenylethers in het kader van het European Pollutant Emission Register (IPPC-EPER): vanaf een lozing van 1 kg/jaar dienen de gebromeerde difenylethers gerapporteerd te worden in EPER.

De criteria voor het toekennen van Europese milieukeuren (ecolabelling) voor bijvoorbeeld textielproducten, computers en televisietoestellen bevatten beperkende bepalingen inzake het gebruik van sommige gebromeerde vlamvertragers.

Recentelijk werd op Europees niveau heel wat aandacht geschonken aan de (voorbereiding van) de regulering van het gebruik van BFR's. Voor een aantal stoffen zijn risico-analyses beschikbaar (bv. van pentaBDE, octaBDE en decaBDE) of in voorbereiding (HBCD en TBBP-A). Het gebruik van PBB's werd al eerder aan banden gelegd en vanaf 15 augustus 2004 worden ook pentaBDE en octaBDE verboden (Richtlijn 2003/11/EC). Voor decaBDE, dat 75 % van alle PBDE's vertegenwoordigt, stelt de risico-analyse dat verder onderzoek nodig is. Bovendien heeft de Europese Commissie een richtlijn uitgebracht (Richtlijn 2002/95/EC), die de aanwezigheid van PBB's en PBDE's in nieuw elektrisch en elektronisch materiaal verbiedt vanaf 1 juli 2006.

2 Milieukwaliteit

In het kader van een internationaal onderzoek in opdracht van het 'Bromine Science and Environmental Forum (BSEF)' en gecoördineerd door het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek werden ook in Vlaanderen op een aantal gemeenschappelijke meetpunten zowel in de waterbodem als in biota (paling) BFR-concentraties gemeten. Dit onderzoek is aanbesteed door de industrie als input voor het zogenaamde Product Stewardship Program dat erop gericht is de aanwezigheid van de stoffen in het milieu te verminderen.

De stalen werden geanalyseerd op het voorkomen van HBCD, TBBP-A en PBDE's (de Boer *et al.*, 2002)

— Concentratie van gebromeerde vlamvertragers in waterbodem

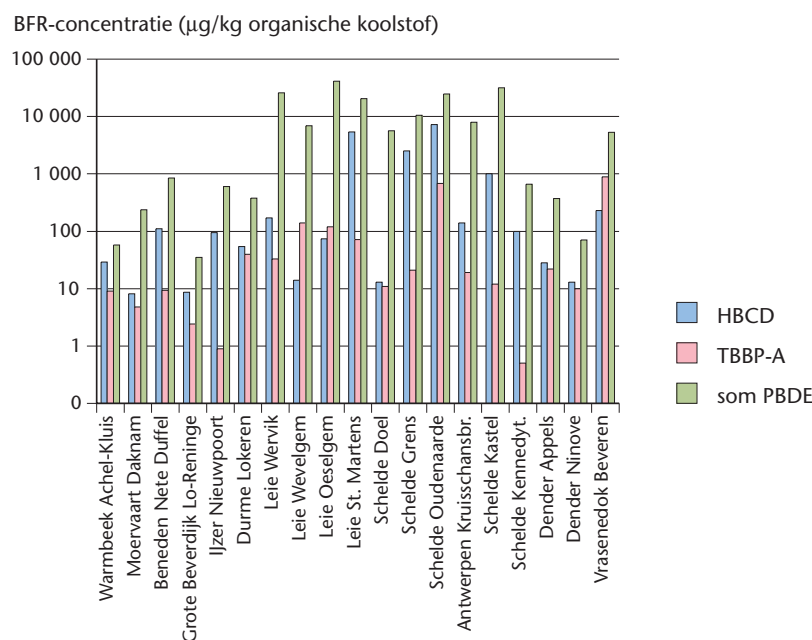
In 2001 werden sedimentstalen genomen op 16 meetplaatsen in het Scheldebekken en op 3 referentiesites (Warmbeek, Grote Beverdijk en IJzer) (figuur 1). De logaritmische schaal onderdrukt de piekwaarden visueel.

De HBCD-concentraties schommelden tussen 8,1 en 7 200 µg/kg O.C. (organische koolstof). De hoogste waarden werden gevonden in de Schelde te Oudenaarde (7 200 µg/kg O.C.), de Leie te St.-Martens-Leerne (5 400 µg/kg O.C.) en de Schelde aan de Nederlandse grens (2 500 µg/kg O.C.). Ook in de IJzer werd HBCD in de waterbodem aangetroffen, alhoewel in veel lagere concentraties. In Nederland varieerden de sedimentconcentraties (9 meetplaatsen) tussen 48 en 580 µg/kg O.C.

In sediment werden ook vrij hoge TBBP-A concentraties gemeten in de Schelde te Oudenaarde (670 µg/kg O.C.) en te Beveren, Vrasenedok (890 µg/kg O.C.). Op de meeste andere meetplaatsen zijn de concentraties beduidend lager (meestal < 30 µg/kg O.C.). In Nederland variëren de gehalten tussen 14 en 130 µg/kg O.C. De TBBP-A gehalten zijn in het algemeen wel veel lager dan die van HBCD.

De concentraties van de zestien gemeten PBDE-congeneren werden gesommeerd. De concentraties PBDE's aangetroffen in sediment zijn sterk verschillend afhankelijk van de meetplaats. In de Warmbeek, Moervaart, Durme, Nete en Dender zijn de gemeten concentraties laag (< 500 µg/kg O.C.), terwijl de meetplaatsen op Leie en Schelde hoog (tussen 5 000 en 41 000 µg/kg O.C.) zijn.

Figuur 1: BFR-concentratie in sediment (Vlaanderen, 2001)



Bron: IBW en RIVO.

— Concentratie van gebromeerde vlamvertragers in paling uit oppervlaktewater

In 2000 werd paling bemonsterd op 18 meetplaatsen (15 in het Scheldebekken en 3 referentiesites) en geanalyseerd op HBCD, TBBP-A en PBDE's. De logaritmische schaal onderdrukt de piekwaarden visueel.

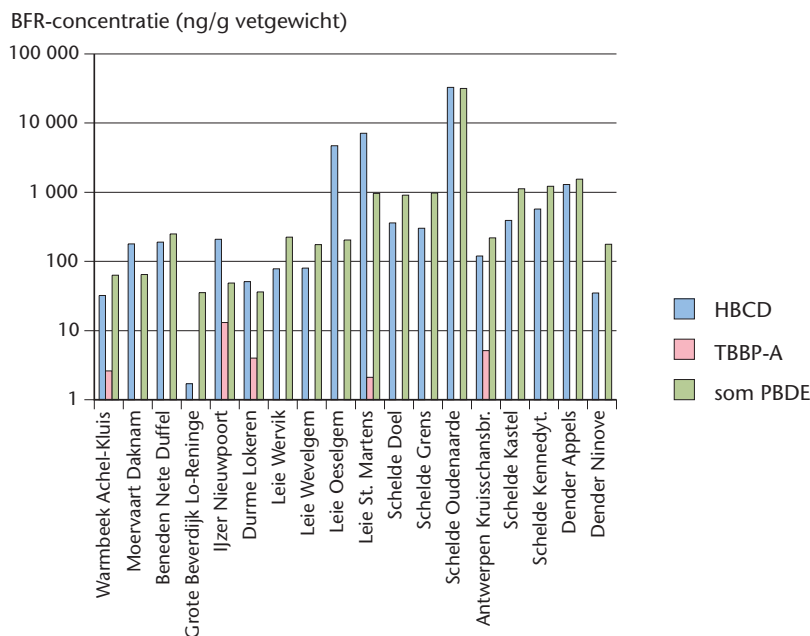
De concentraties van HBCD in paling uit Vlaamse oppervlaktewaters lopen heel erg uiteen, afhankelijk van de meetplaats. Tussen de 18 meetplaatsen schommelden ze van $< 1,7$ tot $33\ 000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ vetgewicht. De hoogste HBCD concentraties werden aangetroffen in de Schelde te Oudenaarde ($33\ 000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ vetgewicht), de Leie te St.-Martens-Lerne ($7\ 100\ \mu\text{g}/\text{kg}$) en te Oeselgem ($4\ 700\ \mu\text{g}/\text{kg}$) en de Dender te Appels ($1\ 300\ \mu\text{g}/\text{kg}$). Ter vergelijking: in Nederland werd paling van 11 plaatsen op riviersystemen geanalyseerd. De meetwaarden varieerden van 12 tot $850\ \mu\text{g}/\text{kg}$ vetgewicht.

De gemeten concentraties van TBBP-A zijn meestal laag. In de IJzer waren de concentraties het hoogst ($13\ \mu\text{g}/\text{kg}$ vetgewicht). Ook in Nederland waren de concentraties laag, de hoogste meetwaarde bedroeg $1,3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ vetgewicht.

De gehalten aan PBDE's gemeten in paling in Vlaanderen zijn ook sterk verschillend afhankelijk van de meetplaats. Lage concentraties werden gemeten in het

IJzerbekken, de Warmbeek, in de Durme en de Moervaart. Matige concentraties in de oude Leiearmen, de Dender, de Nete en de Leie stroomopwaarts van Kortrijk. Hoge concentraties werden aangetroffen op de Leie en de Schelde. Op één meetplaats, nl. de Schelde te Oudenaarde, werden buitengewoon hoge concentraties aangetroffen. De som BDE's bedroeg 32 000 µg/kg vetgewicht. In vergelijking met analysesresultaten voor PBDE's in vis uit andere landen, zijn de concentraties aangetroffen in Leie en Schelde hoog tot zeer hoog, en vergelijkbaar met waarden aangetroffen in verontreinigde sites in het buitenland. Uitzonderlijk hoge concentraties zoals gemeten in paling uit de Schelde te Oudenaarde werden nog maar enkel gerapporteerd in één karper uit Virginia.

Figuur 2: BFR-concentratie in paling uit oppervlaktewater (Vlaanderen, 2000)



Bron: IBW en RIVO.

De patronen van BFR's gemeten in paling en sediment vertonen goede overeenstemming. Voor HBCD kunnen minstens twee duidelijke herkomstbronnen aangeduid worden (Schelde te Oudenaarde en Leie te St.-Martens-Leerne). Bovendien werden er ook hoge waarden gemeten in sediment van de Schelde stroomafwaarts van Antwerpen ter hoogte van de grens. De hoge waarden van bepaalde gebromeerde vlamvertragers aangetroffen in sediment en paling op bepaalde meetplaatsen in het Scheldebekken zijn mogelijk in verband te brengen met de aanwezigheid van een vrij intensieve textielnijverheid die

geografisch zeer geconcentreerd is. 95 % van de activiteiten is gevestigd in West- of Oost-Vlaanderen, de belangrijkste concentraties zijn de regio's rond Kortrijk en Gent.

Het is bekend dat ook hoge PCB-waarden in paling aangetroffen worden. Maximale PCB-waarden (soms zeven merker-PCB's) overschrijden op sommige plaatsen 62 600 µg/kg vetgewicht (Palingpolluentmeetnet IBW, Goemans *et al.*, 2003, zie ook 2.23 Verspreiding van PCB's). De intensiteit van de verontreiniging in paling door BFR's is van dezelfde grootteorde als bij de PCB's. De maximale waarde bedraagt 33 000 µg/kg vetgewicht.

— BFR-concentratie in oppervlaktewater, in zwevend stof en in regenwater

Het opsporen van BFR's in water is omwille van de lage oplosbaarheid van deze stoffen en de analytische detectielimieten weinig realistisch. Wel kan het zinvol zijn om vlamvertragers te meten in zwevend stof. In Vlaanderen zijn nog geen analyseresultaten beschikbaar.

In Nederland heeft zeer recent onderzoek aangetoond dat BFR's ook in regenwater kunnen aangetroffen worden, zij het in zeer lage concentraties: op 28 % van de 50 meetplaatsen werden gehalten gemeten onder 10 ng/l. Eén staalname was in Vlaanderen gesitueerd (Antwerpen). In deze metingen werden HBCD, TBBP-A en PBDE niet aangetroffen. De concentratie van bisphenol-A lag er echter hoog. Hierbij dient opgemerkt te worden dat van het totale volume bisphenol-A, slechts een klein percentage gebruikt wordt voor de productie van TBBP-A.

3 Gevolgen voor mens en natuur

BFR's zijn aanwezig in ons milieu. Ze worden opgenomen door levende organismen en de lager gebromeerde PBDE's biomagnificeren. TBBP-A en PBDE's en/of hun metabolieten vertonen een biologische activiteit. De waarden van PBDE's lijken te verhogen, vooral bij mensen blijkt deze verhoging zeer snel te verlopen (trendmetingen in moedermelk in Verenigde Staten en Zweden).

Concentraties van tetra en pentaBDE zijn laag in zoogdieren en vogels van terrestrische ecosystemen, maar in biota van aquatische en mariene ecosystemen (vis, vogels en zoogdieren) worden hogere concentraties gemeten. PBB's en pentaBDE werden gevonden in vetweefsel van walvissen in de afgelegen diepe waters van de Atlantische Oceaan.

In Zweden worden de hoogste concentraties van tetraBDE teruggevonden in vis van de Viskan-rivier, waarlangs verschillende textielindustrieën gevestigd zijn. Sedimenten van deze rivier bevatten ook decaBDE en HBCD, de vis bevat ook HBCD. Hoge concentraties van vooral tetraBDE zijn tevens teruggevonden in

2.24 Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers

visetende vogels en zoogdieren, mogelijks ten gevolge van bioaccumulatie en -magnificatie, omdat deze congeneer de hoogste biobeschikbaarheid vertoont.

Bepaalde BFR's hebben gelijkaardige eigenschappen als organochloorverbindingen zoals DDT of PCB's. Ze zijn persistent, lipofiel en bioaccumuleren. Sommige BFR's vertonen hormoonversturende effecten. Blootstelling van jonge muizen aan lage doses van PBDE's veroorzaakt permanente verstoring van gedrag, geheugen en leercapaciteit, en schildklierhormoonsysteem.

De exponentiële toename van PBDE's in moedermelk in sommige landen (Amerika, Zweden) is alarmerend en vraagt naar maatregelen om de blootstelling aan PBDE's te stoppen. Monitoring van moedermelk is een geschikte methode om de aanwezigheid van deze stoffen en de blootstellingsgraad in ons milieu te meten.

Gezien de hoge meetwaarden aangetroffen in Vlaanderen is het wenselijk om op korte termijn een aantal acties rond BFR's te starten, waaronder de inventarisatie van het gebruik van deze stoffen en de monitoring in het milieu en specifiek in aquatische biota, maar ook in de mens. De producenten van gebromeerde brandvertragers hebben reeds een programma gestart om emissies van BFR's te reduceren (het Product Stewardship Programma). Onderzoek en monitoring dient te worden ingezet om vast te stellen welke maatregelen nodig zijn om contaminatie van deze stoffen via de voedselketen te vermijden (o.a. op het vlak van visserijmaatregelen). Bovendien dient onderzocht te worden hoe en in welke mate deze stoffen vervangen kunnen worden door minder schadelijke alternatieven.



Meer informatie in het achtergronddocument Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers op www.milieurapport.be/AG

Referenties

RDC (2001) Substitutie van hooggechloreerde korte keten paraffines, trichloorbenzeen, musk-xylenen, nonylfenolen, nonylfenoethoxylaten, gebromeerde vlamvertragers en ftalaten, studie uitgevoerd in opdracht van AMINABEL.

Bromine Science and Environmental Forum (2000) <http://www.bsef.com>

de Boer J., Wester P.G., van der Horst A. and Leonards P.E.G. (2003) Polybrominated-diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands, *Environmental pollution* 122 (2003) 63-74.

de Boer J. (2002) HBCD and TBBP-A in sewage sludge, sediments and biota, including interlaboratory study, RIVO Netherlands Institute for Fisheries Research. European Union Risk Assessment Report of decaBDE (2002).

Goemans G., Belpaire C., Raemaekers M. en Guns M. (2003) Het Vlaamse palingpolluentenmeetnet, 1994-2001: gehalten aan polychloorbifenylen, organochloorpesticiden en zware metalen in paling, Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

VMM (2002) Gebromeerde vlamvertragers: waar rook is, is vuur?

Lectoren

Ward De Cooman, Miet D'heer, Sofie Van Volsem, VMM

Raf De Fré, Mai Wevers, Vito

Isabel Dobbelaere, WES Onderzoek & Advies

Victor Dons, Vlaamse Gezondheidsinspectie

Frederic Lefevre, BFE

Maja Mampaey, Cel Milieu en Gezondheid, AMINAL

Marc Raemaekers, CLO

Klaus Rothenbacker, BSEF-Science Program

Christel Smets, ELIA

Toon Van Daele, IN

Elizabeth Van Eycken, Vlaamse Liga tegen Kanker

Tom Van Gerven, Afdeling Milieutechnologie, K.U.Leuven

Hugo Westyn, Electrabel

