

Opkomende en nieuwe gebromeerde vlamvertragers (BFR's) in voedsel: Huidige status van de Europese wetgeving

Gauthier Epe, Georges Scholl, Edwin de Pauw en Jean-François Focant
CART Universiteit Luik, Allée de la Chimie 3, B-6c Sart-Tilman, B-4000 Luik, België



Reeds gekende BFR's

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's) zijn antropogene chemische stoffen die gebruikt worden om de vuurbestendigheid van materialen te vergroten. Deze gebromeerde organische verbindingen werden voor het eerst op industriële schaal geproduceerd in het begin van de jaren '70 en het huidige gecumuleerde productievolume ervan ligt hoger dan 400.000 ton/jaar [1]. BFR's worden voornamelijk gebruikt in de elektronische industrie, voornamelijk in de elektronische onderdelen van printplaten, connectoren en kabels of componenten zoals plastic covers (bijvoorbeeld televisie, computers), maar ze worden ook gebruikt in tapijten, bekleding, inrichtingsartikelen en verf.



BFR's worden verwerkt, ofwel als additief (gemengd met polymeren), zoals polybroomdifenylethers (PBDE's), polybroombifenyls (PBB's) en hexabroomcyclododecanen (HBCDD's) ofwel als reactieve ingrediënten (covalente binding met een polymeer), zoals tetrabroombisfenol A (TBBPA). PBB's, PBDE's, HBCDD's, TBBPA's en hun afgeleiden worden het vaakst gebruikt. Deze gebromeerde vlamvertragers kunnen uitloggen of verdampen uit de producten waarin ze zijn verwerkt. Er werd ontdekt dat ze alomtegenwoordig zijn in afgelegen gebieden in zowel abiotische als biotische monsters, wat het bewijs levert dat deze stoffen persistent zijn in het milieu, met inbegrip van transport over lange afstand in het milieu, bioaccumulatie in land- en zeevoedsel en menselijke biota. In 2009 werden HexaBB's, BDE-congeneren 47, 99, 153, 154, 175 en 183 onder het Verdrag van Stockholm geclassificeerd als nieuwe Persistente Organische Verontreinigende stoffen (POP's); in 2013 werden HBCDD's ook toegevoegd aan de nieuwe lijst van POP's. Dit heeft geleid tot een verbod op de productie en het gebruik van bepaalde formuleringen van deze BFR's.

Om de behoefte aan (al dan niet) regulerende maatregelen te beoordelen, vroeg de Europese Commissie aan de Europese Voedselautoriteit (EFSA) om een wetenschappelijk advies voor te bereiden inzake de risico's voor de menselijke gezondheid met betrekking tot de aanwezigheid van BFR's in voedsel. Het Wetenschappelijk Panel voor contaminanten in de voedselketen nam tussen 2010 en 2012 verschillende wetenschappelijke adviezen aan met betrekking tot de verschillende klassen van gebromeerde vlamvertragers [2,3,4,5,6]. De EFSA kwam tot de conclusie dat de belangrijkste BFR's (BDE-congeneren 28, 47, 100, 153, 154, 183 en 209; BB-congener 153; HBCDD α -, β - en γ -isomeren; TBBP-A) zorgvuldig gemonitord moeten worden op basis van de analytische haalbaarheid om hun voorkomen in voedsel en diervoeder te meten in geaccrediteerde laboratoria. De Europese Commissie heeft een aanbeveling (2014/118/EU) aangenomen die aangeeft dat de lidstaten in 2014 en 2015 de aanwezigheid van gebromeerde vlamvertragers moeten monitoren in een grote verscheidenheid aan levensmiddelen die de consumptiegewoonten weerspiegelen. Analytische methoden moeten een bepaalbaarheidsgrens (LOQ) bereiken van 0,01 ng/g vers gewicht of lager voor PBDE's en HBCDD's, terwijl 0,1 ng/g vers gewicht of lager aanvaard wordt als bepaalbaarheidsgrens voor TBBP-A en afgeleiden ervan.

Opkomende en nieuwe BFR's

Naast deze 'gekende' BFR's, werden een reeks minder gekende en bestudeerde BFR's geclassificeerd als 'opkomende' en 'nieuwe' BFR's [8]. Volgens het EFSA-verslag over deze nieuwe klassen van BFR's en ook op basis van de wetenschappelijke publicatie van Bergman en medewerkers, worden [9] opkomende BFR's gedefinieerd als '*chemicals which are applied as flame retardants that have been identified as anthropogenic chemicals in any environmental compartment, in wildlife, in food or in humans*'. Nieuwe BFR worden gedefinieerd als '*chemicals applied as flame retardants, and with confirmed presence in materials and/or goods in concentrations above 0,1% but not identified in environmental samples, wildlife, food or humans*'. Deze twee groepen van gebromeerde vlamvertragers omvatten respectievelijk 17 en 10 individuele componenten. De volledige lijst is beschikbaar in het EFSA-verslag [8]. Het is vrij moeilijk om accuraat de productie van deze nieuwe gebromeerde vlamvertragers in te schatten. Het verslag van Harju en medewerkers schat het totaal productievolume op ongeveer 180.000 ton/jaar [10]. Met betrekking tot de analytische methodes, wees het EFSA-verslag op het gebrek aan specifieke analytische methoden voor veel van deze BFR's. Wat de lijst betreft, werd in de Aanbeveling van de Commissie 2014/118/EU echter gevraagd om analyses uit te voeren op tris(2,3-dibroompropyl)fosfaat (TDBPP); N,N'- ethyleenbis (tetrabroomftaalimide (EBTEBPI)); hexabroomcyclodecaan (HBCYD); bis(2-ethylhexyl) tetrabroomftalaat (BEH-TEBP); 2-ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabroombenzoaat (EH-TBB) en dibroomneopentylglycol (DBNPG) in vis en andere visserijproducten, vlees en vleesproducten, dierlijke en plantaardige vetten en oliën, melk en zuivelproducten, eieren en eiproducten en voeding voor zuigelingen en peuters [7.] Een bepaalbaarheidsgrens van 1 ng/g vers gewicht of lager is aanbevolen voor deze BFR's. Er dient te worden opgemerkt dat de analytische uitdagingen om nauwkeurige methodes te ontwikkelen in dit geval veel moeilijker is in vergelijking met de methodes die enkele jaren geleden werden ontwikkeld voor reeds gekende gebromeerde vlamvertragers zoals PBDE's. Een veelheid aan analytische metho-

des zijn nodig voor monsterextractie, voorzuivering en instrumentele analyse [11]. Bovendien zijn nog maar een beperkt aantal standaarden beschikbaar voor opkomende en nieuwe gebromeerde vlamvertragers, waaronder enkele ¹³C-gemerkte standaarden voor isotoop dilutie kwantificering met technieken gebaseerd op vloeistofchromatografie- of gaschromatografie-massaspectrometrie. Er dient nog een groot aantal standaarden en referentiematerialen te worden ontwikkeld.

Wetenschappelijke verslagen, adviezen en publicaties toonden aan dat er een aantal onderzoeksleemtes zijn met betrekking tot analytische aspecten, milieuproblemen, gehalten van BFR's in voeding, fysico-chemische eigenschappen, toxicologische gevaren en menselijke blootstelling aan deze opkomende en nieuwe BFR's. Er moeten studies en onderzoeksprojecten worden uitgevoerd om bijkomende experimentele data te verzamelen. In deze context brengt een recente publicatie mogelijke bedenkingen naar voren met betrekking tot de aanwezigheid van Dechloranen (Dechloraan Plus, Dechloraan 602, Dechloraan 603, Dechloraan 604 en Chlordaan Plus) in monsters van menselijk serum afkomstig van West-Europa [12]. Ondanks het feit dat deze gechloroerde en gemengde chloor-broom FR's nooit geproduceerd werden in Europa, werden ze gemeten aan hogere niveaus dan de meest voorkomende PBDE's. Dechloranen werden verder nog gevonden in Belgische levensmiddelen aan een gehalte in pg/g vet dat overeenkomt met een geschatte dagelijkse inname van meer dan 100 pg [13]. Aangezien er weinig geweten is over de toxiciteit van dechloranen, wijzen deze verslagen nog niet op de nood aan regelmatige levensmiddelen-diervoeder controle, maar ze brengen wel dechloranen naar voren als één van de mogelijk volgende doelwitten.

Referenties:

- (1) Eljarrat E, Barcelo, Brominated Flame Retardants, New York : Springer 2011
- (2) Scientific Opinion on Polybrominated Biphenyls (PBBs) in Food. *EFSA Journal* 2010; 8(10):1789. [151 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2010.1789.
- (3) Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011; 9(5):2156. [274 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2156.
- (4) Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food. *EFSA Journal* 2011; 9(7):2296. [118 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2296.
- (5) Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food. *EFSA Journal* 2011; 9(12):2477. [61 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2477.
- (6) Scientific Opinion on Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food: Brominated Phenols and their Derivatives. *EFSA Journal* 2012; 10(4):2634. [42 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2634.
- (7) Commission Recommendation 2014/118/EU of 3 March 2014, Official Journal of the European Union
- (8) Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food. *EFSA Journal* 2012; 10(10):2908. [125pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2908.
- (9) Bergman A, Ryden A, Law R. J., de Boer J., Covaci A., Alae M., Birnbaum L., Petreas M., Rose M., Sakai S., Van den Eede N., van der Veen I., *Environment International* 49 (2012) 57-82
- (10) Harju M, Heimstad ES, Herzke D, Sandanger T, Posner S, Wania F. Report 2462. Oslo, Norway: Norwegian Pollution Control Authority; 2009. 113.
- (11) Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C. A., *Environment International*, 37 (2011), 532-556.
- (12) Brasseur C., Pirard C., Scholl G., De Pauw E., Viel J-F., Shen L., Reiner E.J., Focant J-F., *Environment International*, 65 (2014), 33-40.
- (13) L'Homme B., Calaprice C., Calvano C., Zambonin C., Leardi R., Focant J-F., *Chemosphere*, 139 (2015), 525-533.

G.Eppe@ulg.ac.be

