



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

**Gebromeerde brandvertragers in
afgedankte elektrische apparatuur**

*Studie naar grenswaarden, het vóórkomen en
de meting*

RIVM rapport 609021125/2014

M.H. Broekman



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Gebromeerde brandvertragers in afgedankte elektrische apparatuur

Studie naar grenswaarden, het vóórkomen en de meting

RIVM Rapport 609021125/2014

Colofon

© RIVM 2014

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

MH Broekman

Met medewerking van Richard Luit, Martien Janssen, Andre Muller en Joke Herremans

Contact:
Marcel Broekman
Centrum Veiligheid

marcel.broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Inspectie Leefomgeving en Transport, in het kader van project M/609021-Ondersteuning ILT bij toezicht milieu en veiligheid.

Rapport in het kort

Gebromeerde brandvertragers in afgedankte elektrische apparatuur

Afval afkomstig van elektrische- en elektronische apparaten kan gebromeerde brandvertragers bevatten. De hoogste concentraties worden vooral aangetroffen in de kunststofkasten van oude televisies en computers. Ook kunststofonderdelen van bijvoorbeeld toetsenborden, computermuizen en telefoons kunnen hoge concentraties aan dergelijke brandvertragers bevatten. Gebromeerde brandvertragers kunnen vrijkomen als deze onderdelen van afgedankte apparaten opnieuw worden gebruikt. Ze kunnen dan een risico vormen voor mens en milieu.

Gebromeerde brandvertragers zijn vanwege hun stofeigenschappen slecht afbreekbaar (persistent), schadelijk, giftig, mogelijk kankerverwekkend en gevaarlijk voor het milieu. Ook indirect vormen ze een risico als het elektronica-afval in de open lucht onvolledig verbrandt in plaats van in daarvoor geschikte afvalverbrandingsinstallaties. Bij een onvolledige verbranding worden gebromeerde brandvertragers namelijk omgezet in gevaarlijke gebromeerde dioxinen. Het is daarom van belang dat ze volgens Europese wetgeving worden verwerkt.

Dit blijkt uit literatuuronderzoek van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT). Sinds 2002 zijn inzamelaars en verwerkers verplicht om gebromeerde brandvertragers uit elektronica-afval te verwijderen volgens Europese wetgeving. Om hierop te kunnen toezien en handhaven heeft de ILT behoefte aan grenswaarden voor gebromeerde brandvertragers. Hetzelfde geldt voor een effectieve meetmethode om te bepalen of een apparaat gebromeerde brandvertragers bevat.

Op basis van de huidige inzichten blijkt slechts voor vier van circa tien veelgebruikte stoffen bindende grenswaarden zijn af te leiden. Verder blijken er meerdere meetmethoden te bestaan, waarvan de meeste echter nog nauwelijks zijn gevalideerd. Het RIVM stelt voor om de huidige screeningsmethode van de ILT voor broom, de zogeheten XRF-analyse, te combineren met een specifieke analyse om de aanwezigheid van broomhoudende brandvertragers te bepalen.

Trefwoorden: elektrische- en elektronische apparaten, elektronica-afval, broomhoudende brandvertragers, kunststoffen

Abstract

Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment

Waste of electrical and electronic devices might contain brominated flame retardants. The highest concentrations are found predominantly in plastic casings of old televisions and computers. Other plastic items such as keyboards, mechanical mice and telephones also might contain high levels of flame retardants. Brominated flame retardants may be released when plastic components of appliances for disposal are processed into reusable materials. They can pose a risk to humans and the environment.

Based on their properties brominated flame retardants are: persistent, harmful, toxic, potentially carcinogenic and hazardous to the environment. The electronic waste, which burns incompletely in the open air instead of incineration plants for waste, constitutes an indirect risk. In these cases, any brominated flame retardants that are present are converted into dangerous brominated dioxins. It is therefore important that the processing procedure takes place according to European legislation.

The current literature study, performed by the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) and commissioned by the Human Environment and Transport Inspectorate (ILT), has revealed the hazardous properties of brominated flame retardants commonly used. Since 2002, it has been compulsory for manufacturers, collectors and processors to remove brominated flame retardants from electronic waste correctly according to the minimum standard of the national waste management plan. Therefore the ILT needs limit values for the concentration of brominated flame retardants in plastic components. The same is obtained for effective measurement methods to determine the concentration of brominated flame retardants.

The study shows that binding limit values can be derived only for four out of approximately ten commonly used substances. In addition several measurement methods are available for determining whether an electronic device contains brominated flame retardants. Most of them have not been sufficiently validated. The RIVM suggests that the ILT's current screening method for bromine — XRF scanning — is appropriately combined with a specific analysis for the presence of brominated flame retardants.

Key words:

electrical and electronic equipment, waste, brominated flame retardants, plastics

Inhoud

Samenvatting—9

1 Inleiding—11

- 1.1 Achtergrond—11
- 1.2 Doel—12
- 1.3 Projectuitvoering—12
- 1.4 Leeswijzer—13

2 Beleid en regelgeving—15

- 2.1 Inleiding—15
- 2.2 Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur—15
- 2.3 Grensoverschrijdend transport—16
- 2.4 Bepaling gevaarlijke eigenschappen van afvalstoffen—17
- 2.5 Regeling EURAL—19
- 2.6 Stappenplan volgens handreiking EURAL—20
- 2.7 Overige samenhangende bepalingen—21

3 Gevaarseigenschappen van gebromeerde brandvertragers (BFR)—25

- 3.1 Inleiding—25
- 3.2 Arbeidskundige en milieukundige blootstelling aan BFR—25
- 3.3 Toxicologie—26
- 3.4 Gevaarsindeling en grenswaarden van BFR—27
- 3.5 Discussie en conclusie—30

4 Vóórkomen van gebromeerde brandvertragers in afgedankte elektrische en elektronische apparatuur—33

- 4.1 Inleiding—33
- 4.2 Conclusie—39

5 Meetmethoden ter bepaling van BFR in AEEA—41

- 5.1 Inleiding—41
- 5.2 Recente wetenschappelijke publicaties—42
- 5.3 Discussie en conclusie—47

6 Conclusie—49

Lijst afkortingen—53

Literatuur—57

Bijlage A: Gebromeerde brandvertragers en de toxicologie—63

Bijlage B: Risicozinnen—74

Samenvatting

Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) heeft in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) een bureaustudie verricht naar de gevaren van gebromeerde brandvertragers (ofwel Brominated Flame Retardants, BFR) in kunststofmaterialen van Afgedankte Elektrische- en Elektronische Apparaten (AEEA). Tevens geeft de studie inzicht in de wijze waarop een gevaarsindeling van de vrijkomende kunststofmaterialen volgens de Europese Afvalstoffenlijst (EURAL) mogelijk is en welke meetmethoden beschikbaar zijn om de BFR te kunnen detecteren, identificeren en kwantificeren.

In de Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur (Nederlandse implementatie van de Europese Richtlijn 2002/96/EG, die per 15 februari 2014 wordt ingetrokken en vervangen door de Europese Richtlijn 2012/19/EU) is de producent verantwoordelijk gesteld voor de selectieve behandeling van in bijlage II van de Europese Richtlijn 2002/96/EG (wordt bijlage VII van de Europese Richtlijn 2012/19/EU) genoemde onderdelen en materialen uit apparaten tijdens de verwerking in het afvalstadium. Kunststoffen met BFR moeten volgens de richtlijn worden afgezonderd. De richtlijn bevat geen grenswaarden voor gevaarlijke stoffen. De ILT vraagt zich af wanneer er sprake is van gevaarlijke concentraties aan BFR en welke meetmethoden beschikbaar zijn om deze vast te stellen. Tevens vraagt de ILT zich af welke mogelijkheden en beperkingen er zijn voor een gevaarsindeling volgens de EURAL. Het RIVM heeft in de studie ook gekeken naar andere gerelateerde regelgeving.

Het RIVM concludeert op basis van recente wetenschappelijke publicaties en rapporten dat de volgende BFR regelmatig zijn aan te treffen in kunststofmaterialen van AEEA: polybroombifenylen (PBB) zoals hexabroombifenylen, polybroomdifenylethers (PBDE), waaronder tetra-, penta-, hepta-, octa- en deca-BDE, hexabroomcyclododecaan (HBCDD), decabroomdifenylethaan (DBDPE), tetrabroombisfenol-A (TBBPA) en 2,4,6-tribroomfenol (2,4,6-TBP). Tevens zijn er alternatieve BFR aan te treffen. De hoogste concentraties zijn in kunststofbekastingen van televisies en CRT-monitoren aangetoond voor deca-BDE (10 %) en TBBPA (2%). TBBPA is ook veelvuldig als additief in printplaten aan te treffen.

De BFR zijn op grond van hun stoffeigenschappen schadelijk, giftig, (mogelijk) kankerverwekkend, persistent en milieugevaarlijk. Een indirect gevaar schuilt bij de onvolledige verbranding van BFR tot de vorming en verspreiding van gebromeerde dioxinen en furanen. Onderzoeken naar de milieukwaliteit in kwetsbare (a)biota, maar ook in de buurt van verwerkingsbedrijven, tonen significant verhoogde concentraties van BFR en gebromeerde dioxinen/furanen aan vergeleken met de achtergrondwaarden.

Het RIVM concludeert dat penta-BDE ($\geq 0,25\%$), octa-BDE ($\geq 0,5\%$), TBBPA ($\geq 0,25\%$) en HBCDD ($\geq 5\%$) op basis van de geharmoniseerde classificatie van de CLP Verordening bindende grenswaarden hebben die bij overschrijding op grond van de systematiek van de EURAL als gevaarlijke afvalstoffen aangemerkt moeten worden. Voor PBB ($\geq 1\%$), deca-BDE ($\geq 1\%$), DBDPE ($\geq 25\%$) en 2,4,6-TBP ($\geq 0,25\%$) zijn niet-bindende grenswaarden volgens dezelfde systematiek van de afvalstoffenwetgeving afgeleid op basis van de zelfclassificatie, waarbij producenten en importeurs volgens de EU Verordening verplicht zijn om stoffen die op de markt gebracht worden in te delen in gevaarsklassen.

Vanwege de persistentie zijn volgens de POP Verordening 850/2004 voor hexambroombifenyl een bindende grenswaarde ($\geq 0,005\%$) en voor de som van polybroomdifenylethers een voorgestelde grenswaarde ($\geq 0,1\%$) vastgesteld. Van de BFR waarvoor op basis van de EURAL methodiek en gevaarsclassificaties geen grenswaarden zijn vast te stellen is niet aan te geven vanaf welke concentratie er sprake is van gevaarlijk afval.

BFR zonder vastgestelde grenswaarden zullen in de praktijk veelal worden aangetroffen in het kunststofafval waarin ook de BFR met grenswaarden aanwezig zijn.

Het RIVM concludeert in deze studie dat er voldoende analysetechnieken beschikbaar zijn om de BFR te kunnen meten. Er vindt veel onderzoek naar methodeontwikkeling plaats, echter er zijn geen uitgebreide wetenschappelijke publicaties van validatieonderzoeken gevonden.

Het RIVM ziet een goede mogelijkheid voor een effectieve en efficiënte meetstrategie om de identiteit en de concentratie van BFR in kunststoffen van AEEA vast te stellen. Dit is een combinatie van screeningsonderzoek door XRF-analyse van het totaalgehalte aan broom en een stofselectief onderzoek door de gehaltebepaling van de individuele gebromeerde brandvertragers op basis van een GC-MS-analyse (gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie) of LC-MS-analyse (vloeistofchromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie). De NEN-EN-IEC 62321- *Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*- schrijft deze combinatie voor. De norm bevat een gedetailleerd voorschrift voor de nauwkeurige GC-MS-analyse voor de gehaltebepaling van individuele PBB en PBDE en een generiek voorschrift voor de XRF-analyse van het totaalgehalte aan broom. In IEC 62321-3-1 - *Determination of certain substances in electrotechnical products-part 3-1: Screening- Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry* - is een uitgebreide beschrijving van de XRF analyse gegeven.

Volgens het RIVM dient er speciale aandacht uit te gaan naar de juiste bemonsteringsmethoden. Het RIVM verwijst naar de NEN-EN 14899 'Characterisation of waste – Sampling of waste materials' en vijf technische normen: CEN/TR 151310 1 tot en met 5.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) is door de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) gevraagd om ondersteuning te geven bij het vinden van een effectieve methode voor toezicht en handhaving bij (af)gescheiden kunststoffracties van afgedankte elektrische- en elektronische apparaten die gebromeerde brandvertragers kunnen bevatten. Volgens Bijlage II van de Europese Richtlijn 2002/96/EG 'betreffende afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur (AEEA)' moeten uit gescheiden ingezamelde AEEA onder andere kunststoffen die gebromeerde brandvertragers bevatten, uit de afvalstroom worden verwijderd. Deze richtlijn wordt per 15 februari 2014 ingetrokken en vervangen door de Europese Richtlijn 2012/19/EU. In bijlage VII van de nieuwe richtlijn staat dat kunststoffen die gebromeerde brandvertragers bevatten selectief moeten worden behandeld door ze af te zonderen. Deze verplichting geldt voor de marktdeelnemers die betrokken zijn bij de levenscyclus van elektrische- en elektronische apparatuur in het bijzonder de marktdeelnemers die betrokken zijn bij de verwerking.

De Europese richtlijn 2002/96/EG en de vervangende richtlijn 2012/19/EU geven geen criteria of concentratiegrenzen waarboven kunststoffen met gebromeerde brandvertragers selectief dienen te worden behandeld. Verder adresseren de richtlijnen deze stofgroep als geheel en legt geen regels op voor individuele gebromeerde brandvertragers (BFR). De ILT vraagt zich af bij welke concentraties aan (de afzonderlijke) BFR in kunststoffracties van AEEA men kan spreken van afval dat als gevaarlijk kan worden geclassificeerd. Dit is van belang indien het kunststofafval met gebromeerde brandvertragers op transport moet worden overgebracht volgens de Europese Verordening Overbrenging Afvalstoffen. De basis voor classificatie is de Europese beschikking 2000/532/EG (Europese Afvalstoffenlijst ofwel EURAL), maar de (berekenings)methode is gecompliceerd, aldus de inspectie.

De ILT vraagt een analyse van de gevaarseigenschappen van gebromeerde brandvertragers in kunststoffracties van AEEA en de grenswaarden die op basis van deze gevaarseigenschappen zijn vastgesteld in bestaande wettelijke kaders. Deze grenswaarden kunnen door ILT worden gebruikt bij het toezicht en de handhaving op deze AEEA afvalstromen (transport, inzameling, verwerking, terugwinning en hergebruik). De wettelijke verplichtingen die zijn gekoppeld aan de verschillende grenswaarden zijn afhankelijk van de wettelijke context. Een aandachtspunt is dat apparaten meestal verschillende kunststofsoorten bevatten, zodat er bij het afscheiden van deze materialen mengsels zullen ontstaan van kunststoffen met relatief hoge concentraties aan broomhoudende brandvertragers en kunststoffen met lage concentraties. Het is niet in te schatten hoe hoog het resulterende gehalte is aan gebromeerde brandvertragers. Dit zou in het proces van de afscheiding alleen vastgesteld kunnen worden door elke kunststofstroom voldoende nauwkeurig in aard en omvang chemisch analytisch te onderzoeken. ILT vraagt RIVM een analyse te maken van beschikbare of te ontwikkelen meetmethoden om het gehalte aan (afzonderlijke) broomhoudende brandvertragers met de gewenste nauwkeurigheid te kunnen bepalen. Hierbij wordt tevens een analyse gemaakt van de bruikbaarheid (uitvoerbaarheid) van de beschikbare methodes voor ILT. De ILT wil ook weten of er methoden zijn om AEEA te onderscheiden die verschillende kunststofsoorten met verschillende concentraties aan broomhoudende brandvertragers bevatten.

1.2 Doel

De ILT wil een effectieve methode voor het toezicht en de handhaving bij de inzameling, verwerking en transport van kunststofafval afkomstig van (onderdelen van) elektrische- en elektronische apparaten dat BFR kan bevatten.

In dat kader stelt ILT de volgende vragen aan het RIVM:

- Wat zijn de gevaarseigenschappen van de diverse soorten gebromeerde brandvertragers in kunststofafval dat afkomstig is uit elektrische- en elektronische apparaten? Welke relatie heeft dit tot de grenswaarden zoals vastgelegd in de EURAL en in andere (Europese) regelgeving?
- In welke afvalstromen afkomstig van elektrische- en elektronische apparaten (bijvoorbeeld een categorie apparaten) worden deze soorten brandvertragers aangetroffen en welke stromen bevatten de hoogste percentages BFR?
- Welke methoden, die uitvoerbaar zijn voor de handhaving, zijn er om de aanwezigheid van gevaarlijke brandvertragers te meten? In welke mate levert de XRF-analyse hiervoor betrouwbare resultaten op?

1.3 Projectuitvoering

Het RIVM heeft diverse rapporten en documenten, zoals die door de ILT beschikbaar zijn gesteld, bestudeerd. De stukken zijn:

- Europese-Richtlijn 2002/96/EG, 27 januari 2003 betreffende afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur (AEEA)
- Leidraad bij Bijlage II en artikel 6.1 van de bovengenoemde Richtlijn
- Normatief document WEEELABEX, treatment, 2 mei 2011
- EMPA-rapport 'RoHS substances in mixed plastics from Waste electrical and electronic equipment', final report, 17 september 2010
- Frequently Asked Questions (FAQs) on Regulation (EC) 1013/2006 on shipments of waste, European Commission Directorate-General Environment, 10 september 2010
- VROM-inspectierapport 'Monitoringsrapportage ICT-Milieu 2009 nader bekeken', 28 september 2011
- End of Waste criteria for waste plastic for conversion, Technical Proposals, IPTS, november 2011, Sevilla, Spanje
- IVM rapport over laboratoriumonderzoek van kunststoffen met PBDE van afgedankte auto's en elektronische en elektrische apparatuur uitgevoerd door het Instituut Voor Milieuvraagstukken (IVM), december 2013

Verder heeft het RIVM rapporten over kunststoffen in het afvalstadium en (de classificatie van) AEEA, die in opdracht van de ILT (voorheen VROM-inspectie) zijn uitgevoerd, gescreend.

Het RIVM heeft kennis genomen van de huidige nationale en internationale afvalstoffen wetgeving zoals:

- de Europese afvalstoffen kaderrichtlijn 2008/98/EG,
- de Europese Afvalstoffen Lijst (EURAL) betreffende de beschikking 2000/532/EG,
- de Europese Verordening Overbrenging Afvalstoffen 1013/2006, de Verordening (in dit rapport ook wel de EVOA genoemd) bevat onder andere ook de EURAL en het Verdrag van Basel,
- het sectorplan 71 'Afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur' dat onderdeel is van het Landelijk Afvalbeheer Plan (LAP),
- de Europese Verordening 1272/2008 betreffende de indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels (in dit rapport ook wel de CLP Verordening genoemd),

- de EU Verordening Persistent Organic Pollutants (POP) 850/2004 (in dit rapport ook wel de POP Verordening genoemd),
- de Regeling Europese Afvalstoffen Lijst
- de Handreiking Europese Afvalstoffen Lijst en
- Europese Verordening 1907/2006 (REACH)
- de herschikking van de Europese Richtlijn 2002/96/EG, te weten de Europese Richtlijn 2012/19/EU.

Op de volgende onderdelen van de onderzoeksvragen heeft het RIVM kennis en inzichten verworven.

- Stofeigenschappen, gevaarseigenschappen en gezondheidsrisico's

Dit rapport bevat een overzicht van de gevaarseigenschappen voor mens en milieu van de individuele BFR. Daarnaast is op hoofdlijnen een beeld van de daarmee samenhangende gezondheidsrisico's van individuele BFR voor de mens geschetst. Daarvoor is aanvullende wetenschappelijke literatuur geraadpleegd. Er is geen analyse gemaakt van de PBT (Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch) karakterisering van BFR.

- Classificatiemethode bij de verwerking van AEEA

De verzamelde kennis uit de literatuur dient, voor zover mogelijk, een goed onderbouwde basis te geven voor een handhaafbare grenswaarde van BFR in kunststofstromen, zowel in het kader van de Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) als de Europese Verordening Overbrenging Afvalstoffen (EVOA). Indien een dergelijke normering niet mogelijk bleek, heeft het RIVM mogelijkheden onderzocht om 'broom-rijke' en 'broom-arme' kunststofdeelstromen te kunnen onderscheiden. Hiervoor heeft de ILT voorgesteld om aan de hand van praktische meetmethoden grenswaarden te beoordelen om gevaarlijke, minder gevaarlijke en niet-gevaarlijke categorieën te definiëren en te onderscheiden.

- Beschikbaarheid van meetmethoden

Voor de beantwoording van de vragen over het nut en de noodzaak tot het toepassen van metingen van gebromeerde brandvertragers in gescheiden kunststoffracties van AEEA, heeft het RIVM literatuuronderzoek verricht en kennis verzamelt uit het interne en externe netwerk op het gebied van chemische analyses. Hierin betreft het RIVM ook methoden om kunststofsoorten te kunnen onderscheiden tijdens het verwerkingsproces van AEEA.

- Ver- en bewerkingsprocessen van AEEA

Het RIVM heeft inzicht verworven in de verwerkingsprocessen. In overleg met de ILT is het RIVM onder andere in contact getreden met Wecycle. Dit is de nationale uitvoeringsorganisatie die namens de aangesloten producenten verantwoordelijk is voor de inzameling en be- en verwerking van AEEA tot herbruikbare onderdelen en materialen en de verwijdering van gevaarlijke onderdelen en materialen. Verder is het RIVM op zoek gegaan naar kennis in de literatuur en andere bronnen (internet).

1.4 Leeswijzer

In dit inleidende hoofdstuk zijn de probleem-, vraag- en doelstelling van de ILT over kunststoffen met BFR in AEEA toegelicht. De werkwijze waarop het RIVM hierop antwoord geeft, is eveneens in dit hoofdstuk uitgelegd.

In hoofdstuk 2 komt het wettelijke kader en het Nederlandse beleid aan de orde. Een inhoudelijke bijdrage over de gevaarseigenschappen van BFR en hun aanwezigheid in kunststoffen van AEEA is in hoofdstuk 3 toegelicht.

Vervolgens geeft het rapport in hoofdstuk 4 inzichten in de meest voorkomende BFR en de AEEA waar ze worden aangetroffen in de aanwezige kunststoffen.

In hoofdstuk 5 is een overzicht gegeven van de mogelijkheden om BFR te

meten. Het rapport rondt in hoofdstuk 6 af met de beantwoording van de drie onderzoeksvragen van de ILT.

2 Beleid en regelgeving

2.1 Inleiding

Het RIVM licht tegen de achtergrond van de studie in dit rapport het nationale afvalbeleid en de (inter)nationale wet- en regelgeving toe over de behandeling van AEEA.

Voor een goed begrip van AEEA wordt in de Europese Richtlijn 2002/96 (geïmplementeerd in de Nederlandse Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur) de volgende definitie gegeven: 'AEEA zijn apparaten die afvalstoffen vormen in de zin van artikel 1, onder a) van EU- Richtlijn 75/442/EEG, daaronder begrepen alle onderdelen, subeenheden en verbruiksmaterialen die deel uitmaken van het product op het moment dat het wordt afgedankt.'

Hierin zijn elektrische- en elektronische apparaten volgens voornoemde EU-Richtlijn 2002/96 gedefinieerd als:

'Apparaten die elektrische stromen of elektromagnetische velden nodig hebben om naar behoren te kunnen werken en apparaten voor het opwekken, overbrengen en meten van die stromen en velden, die onder een van de in Bijlage I A genoemde categorieën vallen en bedoeld zijn voor gebruik met een spanning van maximaal 1000 volt bij wisselstroom en 1500 volt bij gelijkstroom'

De EU-Richtlijn 75/442/EEG en zijn opvolger EU-Richtlijn 2006/12/EG zijn inmiddels vervangen door de huidige EU-Richtlijn 2008/98/EG, die ook wel de Europese afvalstoffen kaderrichtlijn wordt genoemd.

2.2 Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur

Nederland heeft als EU-lidstaat bij de behandeling van EEA te maken met de volgende drie Europese Richtlijnen:

- Richtlijn 2002/96/EG (per 15 februari 2014 ingetrokken en vervangen door Richtlijn 2012/19/EU) over het beheer van de verwerking van afgedankte elektrische- en elektronische apparaten,
- Richtlijn 2002/95/EG (inmiddels vervangen door Richtlijn 2011/65/EU) over de beperking van gevaarlijke stoffen in elektrische- en elektronische apparaten en
- Richtlijn 2005/32/EG over ontwerpen van EEA gericht op de vermindering van de milieubelasting.

De Richtlijn 2002/96/EG (1) maakt producenten bij wettelijke regeling verantwoordelijk voor het beheer van AEEA. In Nederland is deze Richtlijn geïmplementeerd door de Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur (REEA) (19 juli 2004). Deze regeling hangt samen met het Besluit beheer elektrische- en elektronische apparatuur (BEA) die op zijn beurt een implementatie van de Europese Richtlijn 2002/95/EG is. Deze richtlijn geeft bepalingen voor het verder beperken van het gebruik van gevaarlijke stoffen zoals lood, cadmium, kwik, zeswaardig chroom en polybroombifenylen en polybroomdifenylethers in EEA die op de markt worden afgezet.

De essentie van de REEA is dat de producent van de apparaten zorg draagt voor de inzameling, het transport en de verwerking van door hem geproduceerde EEA. De producent moet zich in dit proces committeren aan wettelijk vastgestelde percentages van het gemiddelde gewicht per apparaat, waarbij apparaten of materialen na gebruik een nieuwe of andere toepassing krijgen of voor recycling in aanmerking komen. De REEA bevat een verplichting voor de

producent om aan het ministerie van Infrastructuur en Milieu mee te delen op welke wijze hij voldoet aan de bepalingen volgens de REEA. Hiervoor kan de producent individueel of collectief mededelingen indienen. Veruit de meeste producenten hebben daarbij gekozen voor een collectieve mededeling via de uitvoeringsorganisatie Wecycle.

Provincies en gemeenten zorgen er bij de vergunningsverlening aan inrichtingen voor dat de (wettelijke) voorschriften hierin zijn opgenomen. Op deze wijze zijn inrichtingen gehouden om de verwerking van AEEA volgens bijlage II van de Richtlijn 2002/96 te realiseren. Dit gaat specifiek over de behandeling van materialen en onderdelen van AEEA, overeenkomstig artikel 6, lid 1 van de regeling. De vervangende Richtlijn 2012/19/EU beschrijft dit in artikel 8, lid 2 en bijlage VII.

Vanwege discussie binnen de EU-lidstaten over de wijze waarop er in de praktijk (een redelijke) invulling kan worden gegeven aan de bepalingen in Bijlage II, heeft een werkgroep met stakeholders van de overheid, producenten en verwerkers in mei 2006 een leidraad opgesteld die protocollen geeft over bedrijfsmatige en technische methoden bij de inzameling, verwerking en afzet van (*end of waste*) deelstromen van AEEA om te voldoen aan de gestelde (wettelijke) prestatie-eisen. In mei 2011 is door de samenwerkende Europese productenorganisaties het normatieve document WEEELABEX treatment versie 9.0 uitgebracht.

In de Europese Richtlijn 2002/96/EG richt de wetgever zich ook tot de producent om inspanningen te leveren door zo milieuvriendelijk mogelijk te handelen bij het ontwerp en de productie van EEA. Het doel van de producent moet zijn dat de inzameling en verwerking van AEEA zo weinig mogelijk milieubelastende bijdragen leveren (*design for recycling*). Daarnaast is de Europese Richtlijn 2005/32/EG (3) van kracht om de producent te stimuleren nieuw te ontwikkelen EEA zodanig te ontwerpen dat ze behalve in de afvalfase ook in de gebruiksfase zo weinig mogelijk milieubelastend zijn (*ecodesign*).

In het Landelijk Afvalbeheer Plan 2 (LAP 2) is de minimumstandaard bij de behandeling van AEEA geheel in overeenstemming met de REEA. Deze standaard sluit aan bij het doel om de kringloop van stromen te sluiten en om afvalstoffen nuttig toe te passen op een zo hoogwaardig mogelijke wijze en met zo min mogelijk kwaliteitsverlies. De verwerking van AEEA volgens de minimumstandaard vermindert het gebruik van primaire grondstoffen, zonder dat bewerkingen van de reststoffen nodig zijn die grote negatieve gevolgen voor het milieu hebben. Sectorplan 71 licht de minimumstandaard van afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur toe. Dit houdt in dat onderdelen en materialen worden afgescheiden voor hergebruik of recycling. Indien dit niet mogelijk is volgt verbranding van de onderdelen en materialen als een vorm van nuttige toepassing. Indien de onderdelen en materialen niet nuttig kunnen worden toegepast volgt verbranding als een vorm van verwijdering. Indien verbranden niet mogelijk is resteert storten als een vorm van verwijdering.

2.3 Grensoverschrijdend transport

Voor de overbrenging van (fracties van) AEEA is de te volgen procedure afhankelijk van de bestemming, aard van de afvalstof en de verwerkingswijze. Als sprake is van uitvoer uit EU naar een niet_OESO-land dient op grond van bijlage V van de EVOA bepaald te worden of sprake is van gevaarlijk afval. Voor gevaarlijk afval geldt een verbod. Onder code A1180 van bijlage V valt AEEA met gevaarlijke onderdelen. Uitvoer hiervan is verboden. Ander AEEA valt onder code B1110, waarvoor uitvoer in beginsel mogelijk is. Voor de procedure dient dan gekeken te worden of het afval op de groene of oranje lijst staat. Hieruit

volgt dat AEEA niet is ingedeeld op een van beide lijsten. Dit betekent dat kennisgeving noodzakelijk is. Voor de verschillende deelfracties zoals metaal, kunststof en elektronische onderdelen als printplaten dient afzonderlijk te worden bepaald op welke lijst deze staan.

In het kader van de EVOA (EG-verordening 1013/2006) zijn er drie regimes die van toepassing kunnen zijn bij de grensoverschrijdende overbrenging van afval. Dit zijn:

- afvalstoffen die vergezeld moeten gaan van bepaalde informatie als bedoeld in artikel 18 van de EVOA (zie EVOA Bijlage III, Groene lijst-afvalstoffen);
- afvalstoffen waarvoor de procedure van voorafgaande schriftelijke kennisgeving en toestemming geldt (zie EVOA, Bijlage IV Oranje lijst-afvalstoffen);
- afvalstoffen waarvoor het uitvoerverbod van artikel 36 van de EVOA geldt (zie EVOA, Bijlage V) wanneer ze worden geëxporteerd naar landen buiten de Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling (OESO).

De EURAL voorziet in kwantitatieve normstelling door grenswaarden vast te stellen bij verschillende kwantificeerbare gevaarseigenschappen.

In de volgende paragraaf gaat het onderhavige rapport in op de relatie tussen de EVOA en de EURAL.

2.4 **Bepaling gevaarlijke eigenschappen van afvalstoffen**

Bij het duiden van de gevaarseigenschappen van kunststoffen in AEEA die BFR (kunnen) bevatten, bestaan twee routes. Beide routes resulteren uiteindelijk in toetsing aan de criteria uit de EURAL om te bepalen of een afvalstof gevaarlijk is. Hieronder volgt een nadere toelichting:

- Omschrijving in sommige afvalstofcodes

Bij een aantal codes in Bijlage III van EVOA, die afkomstig zijn uit Bijlage IX van het verdrag van Basel, wordt de volgende zinsnede gebruikt:

'... die geen stoffen van bijlage I of <met name genoemde stoffen> in zodanige concentraties bevat dat de <afvalstof> gevaarlijke eigenschappen als bedoeld in bijlage III vertoont ...'

Bijlage I van het verdrag van Basel bevat 45 (afval)stofcategorieën. Bijlage III van het verdrag van Basel geeft middels een aantal H-codes de gevaarseigenschappen van stoffen weer. Op het einde van Bijlage III staat het volgende:

'... The potential hazards posed by certain types of wastes are not yet fully documented; tests to define quantitatively these hazards do not exist. Further research is necessary in order to develop means to characterize potential hazards posed to man and/or the environment by these wastes. Standardized tests have been derived with respect to pure substances and materials. Many countries have developed national tests which can be applied to materials listed in Annex I, in order to decide if these materials exhibit any of the characteristics listed in this Annex ...'

Bovenstaande passage geeft aan dat nationale methoden mogen worden gebruikt om te bepalen of de gevaarseigenschappen, uitgedrukt in H-codes, van toepassing zijn. De nationale methode in Nederland (in de hele EU) zit opgesloten in de (Regeling) EURAL.

- Via inleidende pagina van Bijlage III en Bijlage V (chapeau) van de EVOA (EG-verordening 1013/2006)

In de inleidende zin, het zogenoemde chapeau, van Bijlage III (onder a.) en

Bijlage V (onder 3.a.) van de EVOA is bepaald dat de afvalstoffen die gevaarseigenschappen bezitten van Bijlage III Richtlijn 91/689/EEG kennisgevingsplichtig zijn.

NB: met het van kracht worden van een nieuwe kaderrichtlijn is Richtlijn 91/689/EEG komen te vervallen (is dan onderdeel van de kaderrichtlijn 2008/98/EG).

Bijlage III van Richtlijn 91/689/EEG (is nu Bijlage III van kaderrichtlijn 2008/98/EG) bevat een lijst met H-codes die gevaarlijke eigenschappen van afvalstoffen aanduiden. Richtlijn 91/689/EEG betreffende gevaarlijke afvalstoffen verwijst in artikel 1 lid 4 (artikel 7 lid 1 van kaderrichtlijn) voor de definitie van gevaarlijk afval naar Beschikking 2000/532/EG. Deze laatste beschikking is bekend onder naam EURAL.

De EURAL bevat een lijst van (gevaarlijke) afvalstoffen en een systematiek voor het beoordelen van de vraag of een afvalstof als gevaarlijk moet worden bestempeld.

In artikel 2 van de EURAL is bepaald dat een afvalstof de gevaarseigenschappen van de codes H3 tot en met H8, H10 en H11 bezit indien deze gevaarlijke stoffen bevat of daarmee verontreinigd is zodanig dat één of meer van de in de handreiking genoemde drempelwaarden overschrijdt. Er wordt voor deze H-codes (*hazardous*) een koppeling gemaakt met de R-zinnen (risico) uit Richtlijn 67/548/EEG (die op 15 januari 2009 geactualiseerd is in Richtlijn 2009/2/EG).

De EU richtlijnen 67/548/EEG en 1999/45/EG (ook wel de Stoffenrichtlijn en Preparatenrichtlijn genoemd) worden vanaf 2009 stapsgewijs vervangen door de CLP Verordening. In paragraaf 2.5 van dit rapport is dit nader toegelicht.

De volgende tabel geeft een overzicht van de gevaarseigenschappen en de daarmee samenhangende R-zinnen. Door wijzigingen van de Stoffenrichtlijn na het beschikbaar komen van de Europese afvalstoffen regeling zijn er verschillen ontstaan tussen de gebruikte R-zinnen in beide richtlijnen. Dit zal na juni 2015 nog sterker worden door het vervallen van de Stoffenrichtlijn en de Preparatenrichtlijn omdat er dan geen R-zinnen meer vermeld moeten worden op het etiket en in het veiligheidsinformatieblad (VIB).

Tabel 1: Overzicht van gevaarseigenschappen en samenhangende R-zinnen en drempelwaarden (Bron: Handreiking EURAL, Regeling EURAL, Richtlijn 67/548/EEG die in 2015 wordt vervangen door de CLP Verordening)

H-code	Gevaarseigenschap	R-zin	Drempelwaarde ^a (massaprocenten)
H1	Ontpofbaar	R2, R3	geen
H2	Oxiderend	R7, R8, R9	geen
H3	Ontvlambaar	R10, R11, R12, R15, R17	< 55 °C
H4	Irriterend	R41 R36, R37, R38	≥ 10% (totaal) ≥ 20% (totaal)
H5	Schadelijk	R20, R21, R22, R68/20, R68/21, R68/22 R65, R48/20, R48/21, R48/22	≥ 25% (totaal)
H6	Vergiftig	R26, R27, R28 R39/26, R39/27, R39/28 R23, R24, R25, R39/23, R39/24, R39/25 R48/23, R48/24, R48/25	≥ 0,1% (totaal) ≥ 3% (totaal)
H7	Kankerverwekkend	R49, R45 R40	≥ 0,1% (per stof) ≥ 1% (per stof)
H8	Corrosief	R35 R34	≥ 1% (totaal) ≥ 5% (totaal)
H9	Infectueus	geen	geen
H10	Vergiftig voor de voortplanting	R60, R61 R62, R63	≥ 0,5% (per stof) ≥ 5% (per stof)
H11	Mutageen	R46 R68	≥ 0,1% (per stof) ≥ 1% (per stof)
H12	Vergiftig in contact met water	R29	geen
H13	Gevaarlijk door ontstaan gevaarlijke stof bij verwijdering (bv uitloging)		geen
H14	Milieugevaarlijk	R50 t/m R59	geen

a) Voor H3 t/m h8 en H10 en H11 zijn grenswaarden af te leiden conform de EURAL systematiek. Voor de overige H-codes zijn op basis van de beschikking 2000/532/EG (EURAL) geen specificaties te geven.

Opmerking: gevaarlijke stoffen kunnen meerdere R-zinnen bevatten die op hun beurt meerdere gevaarseigenschappen kunnen bevatten.

2.5

Regeling EURAL

De EURAL is in Nederland geïmplementeerd in de Regeling EURAL van 27 maart 2002. In artikel 4 wordt een relatie gelegd tussen de 14 H-codes uit de Europese Richtlijn betreffende Gevaarlijke Afvalstoffen (91/689/EEG die is omgezet naar Richtlijn 2008/98/EG ofwel de kaderrichtlijn afvalstoffen) en de R-zinnen, zoals in Tabel 1 van het onderhavige rapport is toegelicht. Volgens de Europese

Richtlijn 67/548/EEG moeten (gevaarlijke) stoffen die op de markt worden gebracht, zijn voorzien van R-zinnen. Inmiddels worden de Europese Richtlijnen 67/548/EEG en 1999/45/EG vanaf 2009 stap voor stap vervangen door de CLP Verordening. Vanaf 1 juni 2015 zullen de genoemde richtlijnen zijn ingetrokken. In de CLP Verordening zijn de nieuwe bepalingen vastgelegd voor de indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels. Conform de CLP Verordening worden de R- en S-zinnen in de richtlijn 67/548/EEG vervangen door respectievelijk H- en P-zinnen. In Bijlage VI van deze Verordening staat de stoffenlijst met bij elke stof de wettelijk verplichte gevaarsindeling. De informatie is tevens te raadplegen via de RIVM-website.

http://www.rivm.nl/rvs/Gevaarsindeling/EU_GHS.

Als een stof niet is geklassificeerd volgens de CLP Verordening, wil dit niet zeggen dat er geen gevaarseigenschappen hoeven te zijn. De producent of importeur die EEA op de markt brengt, moet in dat geval tot zelfclassificatie overgaan waarbij diverse bronnen gebruikt kunnen worden.

Afvalstoffen met BFR kunnen in een gevarenklasse zijn ingedeeld waarvoor geen grenswaarden volgens de systematiek van de EURL zijn gespecificeerd. In de kaderrichtlijn afvalstoffen is bepaald dat de grenswaarden in die situatie moeten worden afgeleid volgens de systematiek in de Preparatenrichtlijn (vanaf 2015 de CLP Verordening). Voor afvalstoffen met BFR in de klasse *gevaarlijk voor het aquatische milieu*, ofwel de gevaarseigenschap H14, is dit van toepassing. In tabel 1.1 van bijlage I van de CLP Verordening staan de algemene ondergrenzen van de betrokken gevaarscategorieën vermeld.

2.6 Stappenplan volgens handreiking EURL

De Regeling Eural verwijst naar de handreiking Eural en het stappenplan, waarmee een systematiek is voorgeschreven om de gevaarseigenschappen van een complementaire¹ categorie van afvalstoffen (zoals kunststoffen in AEEA) te bepalen. Deze bepaling dient te worden gebruikt om een uitspraak te geven of een partij afval eigenschappen bevat als beschreven in Bijlage III van het Verdrag van Basel en als gevaarlijk afval kan worden geclassificeerd.

De relevante stappen (in cursief is uitleg gegeven voor de classificatie van kunststof afkomstig van AEEA), zoals ze in de handreiking staan toegelicht, zijn:

- Is het vlammpunt bekend (kleiner dan 55 °C is ontvlambaar)?
AEEA en daarin voorkomende kunststoffen met gevaarlijke stoffen zijn niet ontvlambaar.
- Bepaal de (chemische) samenstelling van de afvalstof
Relevante gevaarlijke stoffen in kunststofmaterialen van AEEA zijn zware metalen en hun verbindingen, gebromeerde brandvertragers, organohalogenen verbindingen en additieven.
- Komt de stof voor in de lijst met veel voorkomende stoffen (Bijlage 2 van de handreiking) en/of de EU 1272/2008 (vervangt 67/548/EEG)?
Bovengenoemde stoffen komen allemaal voor, een voorbeeld van een gevaarlijke stof die als additief gebruikt wordt, is diantimontrioxide, maar ook typische kleurstoffen zoals loodchromaat.
- Komt de stof met bijbehorende R-zin voor in Bijlage I van de Stoffenrichtlijn (is vervangen door tabel 3.1 van bijlage VI van de CLP Verordening)

¹ Complementaire categorieën zijn combinaties van twee of meerdere afvalcategorieën. Enerzijds is dan sprake van afval van een specifiek proces dat gevaarlijke stoffen bevat, anderzijds van alle overige stoffen uit dat proces die niet onder de eerste vallen.

Bovengenoemde stoffen hebben één of meerdere R-zinnen, waarvoor corresponderende concentratie grenswaarden (kunnen) gelden.

- Bepaal de R-zinnen op grond van bestaande gegevens
Voor met naam genoemde stoffen in de EVOA en de EURAL zijn de R-zinnen bekend en daarmee ook de betreffende gevaarseigenschappen.
- Vergelijk gemeten concentraties van de stof(fen) met de grenswaarden uit artikel 4 van de Regeling van de EURAL
Deze laatste stap is nog onvoldoende gestandaardiseerd door onduidelijkheid in de relevante individuele BFR en hun stoffeigenschappen (op basis waarvan grenswaarden af te leiden zijn) en door het ontbreken van gevalideerde meetmethoden.

Dit rapport geeft in de volgende hoofdstukken een onderbouwing en leidraad voor een praktische invulling van de aandachtspunten in de laatste hierboven genoemde stap. De ILT-onderzoeksvragen in het inleidende hoofdstuk hebben grotendeels betrekking hierop.

2.7 Overige samenhangende bepalingen

Richtlijn 2002/95/EG, ofwel RoHS (inmiddels vervangen door Richtlijn 2011/65/EU)

Naast deze afvalstoffen regelgeving zijn er nog enkele Europese richtlijnen en verordeningen van belang die de toepassing van stoffen, mengsels of voorwerpen betreffen. In de Europese richtlijn 2002/95/EG betreffende beperking van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen in elektrische- en elektronische apparatuur is de concentratie van polybroombifenylen en polybroombifenylethers geregeld: "Met het oog op artikel 5, lid 1, onder a), van Richtlijn 2002/95/EG wordt een maximale concentratie van 0,1 gewichtsprocent in homogene materialen voor lood, kwik, zeswaardig chroom, polybroombifenylen (PBB's) en polybroom-difenylethers (PBDE) en van 0,01 gewichtsprocent in homogene materialen voor cadmium getolereerd." Hoewel bovengenoemde percentages in de richtlijn geen beperking inhouden voor het verwerken van afval met PBB's en PBDE geven ze wel aan in hoeverre gerecycled materiaal kan worden toegepast.

REACH (Registratie, Evaluatie en Autorisatie van Chemische stoffen)

Binnen REACH, EU Verordening 1907/2006, is een zeer beperkt aantal bepalingen omtrent afval opgenomen. In artikel 2.2 van REACH is gesteld dat afvalstoffen, als omschreven in Richtlijn 2006/12/EG, geen stof, mengsel of voorwerp zijn conform de definities in artikel 3 van REACH. De reikwijdte van REACH bestrijkt de levering en gebruik van chemische stoffen inclusief het afvalstadium. Dit betekent dat het afvalstadium dient te worden meegenomen in de chemische veiligheidsbeoordeling. Daarnaast regelt REACH onder bepaalde voorwaarden een uitzondering van onder andere registratieplicht voor bedrijven die chemische stoffen in de EU terugwinnen uit afvalstromen (artikel 2.7.d). REACH kent tevens beperkingen ten aanzien van het op de markt brengen van polybroombifenylen en octa-BDE. Daarnaast staat HBCDD in Annex XIV van REACH, de lijst met autorisatie-plichtige stoffen en zijn er gebromeerde brandvertragers geplaatst op de kandidaatslijst voor Annex XIV. Voor BFR die in bijlage XIV zijn opgenomen geldt vanaf een vastgestelde datum een verbod op in de handel brengen en gebruik, tenzij bedrijven die gebruik willen maken van een uitzondering daartoe een autorisatieverzoek hebben ingediend. Na verlening van de autorisatie via wetgeving, kan het bedrijf en haar eventuele afnemers tijdelijk doorgaan met het gebruik van de stof waarvoor autorisatie is verleend. Autorisatie-plicht geldt ook voor bedrijven die gebromeerde

brandvertragers als component in kunststof dat teruggewonnen wordt uit afval in de handel brengen en gebruiken.

POP (Persistent Organic Pollutants)

In de POP Verordening 850/2004 zijn regels opgenomen over afval waarin POP voorkomen. POP-houdend afval dient te worden vernietigd of zodanig te worden bewerkt dat het resterende afval en de vrijkomende stoffen geen kenmerken van persistente organische verontreinigende stoffen vertonen. Hiertoe zijn in bijlage IV van de Verordening grenswaarden opgenomen waaronder afval mag worden gerecycled.

In de POP Verordening zijn tetra-, penta-, hexa- en hepta-BDE opgenomen als persistente organische verbinding (POP). Productie en gebruik van deze stoffen is daarmee verboden en afval dat deze stoffen bevat dient vernietigd te worden of dusdanig behandeld te worden dat de POPs irreversibel getransformeerd worden.

In de POP Verordening wordt gewerkt aan concentratie-grenswaarden voor afvalstoffen. Voor POP geldt dat producenten en houders van afval alle redelijke inspanningen verrichten om, waar mogelijk, verontreiniging van dit afval met in bijlage IV vermelde stoffen te voorkomen (POP Verordening artikel 7.1). In bijlage IV bij de Verordening is een lijst opgenomen met stoffen waarvoor de in artikel 7 vermelde bepalingen inzake afvalbeheer gelden. Onder die gehalten kan afval dat POPs bevat in overeenstemming met de toepasselijke communautaire regelgeving worden verwijderd of nuttig worden toegepast.

Letterlijk luidt artikel 7.4: In afwijking van lid 2 kan afval dat: a) een in bijlage IV vermelde stof bevat of daarmee verontreinigd is, op een andere manier in overeenstemming met de toepasselijke communautaire regelgeving worden verwijderd of nuttig worden toegepast, mits het gehalte van de vermelde stoffen in het afval onder de in bijlage IV vast te leggen concentratiegrenswaarden ligt. Deze maatregelen, die niet-essentiële onderdelen van deze Verordening beogen te wijzigen, worden vastgesteld volgens de in artikel 17, lid 3, bedoelde regelgevingsprocedure met toetsing. Voordat deze concentratiegrenswaarden zijn vastgesteld volgens de hierboven genoemde procedure kan de bevoegde instantie van een lidstaat krachtens dit punt concentratiegrenswaarden of specifieke technische eisen met betrekking tot verwijdering of nuttige toepassing van afval vaststellen en toepassen.

Voor hexabroombifenyyl is momenteel een bindende grenswaarde opgenomen van 50 milligram per kilogram, voor BDE's wordt er gewerkt aan grenswaarden. Sinds eind 2013 ligt er een voorstel van de Europese Commissie om de grenswaarde van PBDE-totaal op 1000 milligram per kilogram vast te stellen. Van belang is verder artikel 95 in de 'Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs)', die stelt dat POP-houdend afval als gevaarlijk afval moet worden beschouwd. Citaat luidt:

Wastes consisting of, containing or contaminated with POPs above the low POP contents referred to in section III.A should be managed as hazardous waste, to prevent spills and leaks leading to worker exposure, releases to the environment and exposure to the community.

Een aantal van de stoffen in dit rapport zijn of worden in de toekomst mogelijk vastgesteld (HBCDD) als Persistente Organische Verbinding. De vaststelling van een stof als POP, onder het Verdrag van Stockholm, en opname in de POP Verordening heeft geen effecten op de officiële classificatie van een stof. Dat geldt ook voor de vaststelling onder REACH dat een stof PBT (persistente, bioaccumulerende en toxische) eigenschappen heeft. Hier ligt de beperking van

de huidige bepaling van de grenswaarden zoals gepresenteerd in tabel 2a, 2b en 3 van het onderhavige rapport.

3 Gevaarseigenschappen van gebromeerde brandvertragers (BFR)

3.1 Inleiding

Het RIVM belicht de relevante factoren die van invloed zijn op de vraag welke risico's te verwachten zijn bij de toepassing van BFR in kunststoffen van (A)EEA. Ze worden voor een belangrijk deel bepaald door de schaalgrootte waarin de BFR zijn/worden toegepast en door de stoffeigenschappen van BFR zoals fysische, chemische en toxicologische eigenschappen. Verder worden de risico's bepaald door de processen zoals: de productie van kunststoffen met BFR, de productie van EEA met kunststoffen die BFR bevatten, de gebruiksfase van EEA en ten slotte de processen zoals inzameling, verwerking en transport en opslag van AEEA waaruit kunststoffen met BFR moeten worden gescheiden voor verwijdering. De kunststoffen zonder BFR kunnen in aanmerking komen voor een nuttige nieuwe toepassing. Gedurende al deze processen bestaat de kans dat er een arbeidskundige, milieukundige en gezondheidskundige blootstelling aan BFR plaats kan vinden, waardoor er een risico op schadelijke effecten is.

3.2 Arbeidskundige en milieukundige blootstelling aan BFR

In recente wetenschappelijke publicaties (Basha S. en Murthy ZVP, 2010; Law RJ et al, 2006; Ma J et al, 2009 en Townsend TG, 2011) is aangetoond, dat op basis van meetprogramma's in verschillende delen van de wereld (Amerika, Europa en China) significant (ruim boven de bepalingsgrens van de meetmethoden) verhoogde concentraties van BFR en hiervan afgeleide gebromeerde dioxinen en furanen zijn gemeten in abiotische receptoren (grond, sediment, oppervlaktewater en lucht) en biotische receptoren (vissen, zoogdieren en planten). De onderzoekers van deze publicaties zijn vrij eensgezind over de herkomst en de ontstaanswijze van de aangetoonde stoffen. De stoffen komen volgens de onderzoekers vooral vrij tijdens de productie, de gebruiksfase en de afvalfase van kunststoffen met BFR. Hierin dragen (in toenemende mate) de EEA met kunststofmaterialen aan bij. In de afvalfase van AEEA zijn bij de ILT voorbeelden bekend van verwerkingsmethoden waarbij AEEA ongecontroleerd (en daarmee onvolledig) worden verbrand waarbij het gevaar van de vorming van schadelijke stoffen groot is. In enkele RIVM-studies (RIVM, 2005 en 2006) zijn de milieuhygiënische risico's van dergelijke praktijken benoemd. Voor AEEA met kunststoffen die BFR's bevatten, is toegelicht dat de vorming en verspreiding van gebromeerde dioxinen en furanen tijdens een ongecontroleerde verbranding een risico op blootstelling van mens en milieu tot gevolg heeft. In een Amerikaanse studie (Townsend, 2011) zijn voor verschillende methoden van be- en verwerking van AEEA de mogelijke risico's aangegeven bij het vrijkomen van de gevaarlijke stoffen en de blootstelling in de arbeids- en leefomgeving.

Het zonder enige beschermende maatregelen in de open lucht verbranden of smelten, het handmatig scheiden, het behandelen met zuur en het storten van AEEA worden als gevaarlijke be- en verwerkingsmethoden aangemerkt. Werknemers van recyclingbedrijven van AEEA lopen risico op verhoogde blootstelling. Zo zijn volgens Townsend in een Zweeds onderzoek PBDE aangetroffen in het bloedserum van werknemers van recyclingsbedrijven als gevolg van blootstelling aan de BFR in de binnenlucht. Dergelijke bevindingen zijn volgens Townsend ook ontdekt bij werknemers in Noorwegen bij een bedrijf dat AEEA ontmantelt. Een belangrijk risico is het verbranden van AEEA door de

vorming van PBDD/F's uit de chemische reactie van BFR. Andere verbrandingsproducten zijn PCDD/F's en PAK. Het bewijs hiervoor vindt Townsend in publicaties over luchtstof-, bodem- en vegetatieonderzoeken waarin verhoogde concentratieniveaus van voornoemde stoffen zijn aangetoond in de nabijheid van AEEA-verwerkingsbedrijven. Ook PBDE worden in luchtstof enkele orden van grootte hoger gevonden vergeleken met die van normale stedelijke achtergrond. De verhoogde meetwaarden worden verklaard door open verbranding van AEEA en de PBDE-emissie uit kunststofmaterialen in AEEA. Townsend geeft een overzicht van diverse on-site onderzoeken in aard en omvang van schadelijke stoffen afkomstig van de be- en verwerking van AEEA. Het gaat om (zware) metalen, PAK, PBDD/PBDF, PBDE, PCB en PCDD/PCDF. Opvallend zijn de soms erg hoge concentraties van vooral PBDD in grond, vegetatie en luchtstof in Chinese onderzoeken (bijvoorbeeld Ma et al., 2009)

3.3 Toxicologie

BFR kunnen worden onderscheiden in enerzijds 'additieve' verbindingen en anderzijds 'reactieve'. De additieve BFR bevinden zich in ongebonden toestand in de kunststofmatrix en kunnen daarom, zoals ook uit de literatuur blijkt, vrijkomen uit het materiaal. De reactieve BFR hebben covalente binding met de kunststof en ontsnappen daarom minder gemakkelijk.

Er kunnen diverse groepen BFR worden onderscheiden. De oudste groep zijn de polybroombifenylen (PBB). Dit zijn de gebromeerde analogen van de bekende polychoorbifenylen (PCB). De tot voor kort belangrijkste groep van BFR zijn de polybroomdifenylethers (PBDE). Een andere belangrijke BFR is de verbinding hexabroomcyclododecaan (HBCDD). De PBB, PBDE en HBCDD zijn allemaal additieve BFR. Een andere additieve BFR is decabroomdifenylethaan (DBDPE). Een BFR die in recente jaren belangrijker is geworden, is tetrabroombisfenol-A (TBBPA) en de daarvan afgeleide derivaten. TBBPA en de derivaten zijn reactieve BFR.

Bijlage A van dit rapport geeft een meer gedetailleerd overzicht van de toxicologische en toxicokinetische eigenschappen van de verschillende hierboven genoemde BFR. De primaire informatiebronnen daarvoor zijn de toxicologische beoordelingen die de European Food Safety Authority (EFSA) in recente jaren heeft uitgebracht naar aanleiding van het voorkomen van BFR in voedsel. Uit studies naar de toxiciteit van BFR en de risicobeoordeling van de algemene bevolking door blootstelling aan BFR stelt de EFSA vast dat de blootstelling aan BFR via opname door voeding het meest dominant is. De afgeleide blootstellingsgrenswaarden zijn voor vrijwel alle BFR dermate hoog vergeleken met de gemeten en berekende BFR-concentraties dat een gezondheidsrisico voor de algemene bevolking niet is te verwachten. Een uitzondering geeft EFSA voor de blootstelling van jonge kinderen aan penta-BDE via de voeding. Daarbij wordt een gezondheidsrisico niet uitgesloten.

In een RIVM-studie (RIVM, 2006) is de blootstelling en risicobeoordeling van BFR in de voedselketen van de mens onderzocht. De onderzoekers hebben vastgesteld dat de BFR in de voedselketen zijn doorgedrongen. Zowel in voedingsmiddelen als de moedermelk zijn respectievelijk 12 en 11 verschillende BFR aangetoond. In de periode 1998 tot 2003 bleek de hoeveelheid van deze stoffen in de moedermelk niet te zijn afgenomen. Vooralsnog vormt de aanwezigheid van deze stoffen nog geen gezondheidskundig risico, aldus het rapport. Echter, er bestaat wel het gevaar dat het gehalte in voedingsmiddelen toeneemt.

Voor één stof, te weten penta-BDE, is de marge tussen de blootstelling aan de stof via voeding en de maximaal toelaatbare inname zeer klein. Ofschoon op grond hiervan nog geen nadelige effecten voor de gezondheid zijn te verwachten, kunnen bij een (snelle) verandering schadelijke gezondheidseffecten in de toekomst niet worden uitgesloten.

3.4 Gevaarsindeling en grenswaarden van BFR

Op basis van de classificatie van stoffen in de CLP Verordening zijn de risicozinnen gevonden van de hierboven besproken BFR. Geharmoniseerde classificaties zijn bindend voor levering en gebruik van stoffen in de EU. Deze staan in Tabel 3.1 en 3.2 van bijlage VI van de CLP Verordening. Tabel 3.1 vervangt bijlage I van de richtlijn 67/548/EEG. Tabel 3.2 van bijlage VI van de CLP Verordening bevat vermeldingen die ongewijzigd uit bijlage I van de richtlijn 67/548/EEG zijn overgenomen (betreft de (R-) risicozinnen van de stoffenlijst). Voor stoffen zonder Europese geharmoniseerde classificatie is gebruik gemaakt van zelfclassificatie door bedrijven in het kader van de CLP Verordening.

Door een koppeling te maken volgens het stappenplan van de handreiking EURAL, zijn de grenswaarden te bepalen. Deze grenswaarden zijn met nadruk bedoeld om een afvalstof te kunnen indelen als gevaarlijk of ongevaarlijk. In tabel 2a geeft het RIVM een overzicht van de meest voorkomende BFR in afgedankte elektronica afval en een voorstel van de afgeleide grenswaarden. In de CLP Verordening zijn penta-BDE, octa-BDE en TBBPA te vinden als gevaarlijk ingedeelde BFR op basis van de geharmoniseerde classificatie die wettelijk is vastgesteld. De overige BFR staan niet in bijlage VI van de CLP Verordening vermeld, zodat de gevaarsindeling niet wettelijk is vastgesteld. Voor deze stoffen geldt het principe van zelfclassificatie. Dit betekent dat de nalevingsplichtige (producent, importeur) gehouden is zelf de indeling van de stof per gevaar te bepalen. Hiervoor gebruikt hij de informatie die hem ter beschikking staat.

De CLP Verordening stelt dat, als een bedrijf een ingedeelde stof op de markt brengt, het bedrijf deze indeling moet aanmelden bij het European Chemicals Agency (ECHA). Het ECHA heeft een openbare database voor indeling en etikettering (C&L Inventory) opgesteld. Hierin worden de wettelijk verplichte indelingen van Annex VI en de aangemelde indelingen opgenomen. Het RIVM heeft gebruik gemaakt van de actuele databestanden van de ECHA. Volgens stap 7 van het stappenplan van de handreiking Eural mogen ook R-zinnen van niet wettelijk ingedeelde stoffen gebruikt worden. Dit betekent dat R-zinnen van BFR die bepaald zijn met de zelfclassificatie in principe ook bruikbaar zijn. De zelfclassificatie verschilt echter sterk tussen bedrijven. Hierdoor is de indeling niet eenduidig vast te stellen. De zelfclassificatie is omgezet naar de indeling in tabel 2a op basis van de onderscheiden gevaarsindelingen van de zelfclassificatie, maar moet worden beschouwd als een voorgestelde indeling en grenswaarden die niet bindend zijn. Hierbij zijn in een worst-case benadering alle classificaties toegepast die door een of meerdere kennisgevers worden toegepast. Voor BFR waarbij zowel een geharmoniseerde classificatie als een zelfclassificatie van gevaarsklassen is vastgesteld heeft het RIVM in dit rapport de geharmoniseerde classificatie als basis genomen (betreft TBBP-A en octa-BDE).

De EURAL bepaalt om de kunststoffen van AEEA voor de gevaarsclassificatie als complementaire categorie te onderzoeken op de chemische samenstelling. In tabel 2a zijn de door het RIVM voorgestelde grenswaarden gegeven waarvoor dit mogelijk is. De grenswaarden zijn vastgesteld volgens het stappenplan van de

Handreiking Eural en artikel 4 van de Regeling Eural. Dit is in de paragrafen 2.4 en 2.5 van dit rapport toegelicht. Voor TBBPA en DCBPE in kunststoffen van AEEA volgt een indeling in de gevarenklasse - *gevaarlijk voor het aquatisch milieu* -. Volgens de EURAL systematiek zijn afvalstoffen met gevaarseigenschap milieugevaarlijk code H14 geen grenswaarden gespecificeerd. Het RIVM stelt hier de algemene ondergrenzen van tabel 1.1. en de indelingsgrenzen in deel 4, tabellen 4.1.1 en 4.1.2. van bijlage I van de CLP Verordening voor. In tabel 2b geeft het RIVM de status van de vaststelling van grenswaarden van BFR die in de POP Verordening als persistent zijn geclassificeerd.

Tabel 2a: Overzicht van risicozinnen en voorgestelde grenswaarden voor classificatie van veelvoorkomende BFR in kunststoffen van elektronica afval.

BFR casnummer	Gevaars ^a Eigenschap	Risicozinnen ^b		Grenswaarden ^c (% m/m)	Kritische Grenswaarde (% m/m)
		Geharmoniseerde classificatie	zelfclassificatie		
PBB 67774-32-7	Kankerverwekkend	geen	R40 ^d	≥ 1 (stof)	≥ 1
Penta-BDE 32534-81-9	schadelijk milieugevaarlijk ^e	R20/21/22 R48 R64 R50/53	is geharmoniseerd	≥ 25 (totaal) ≥ 0,25 ^g	≥ 0,25
Octa-BDE 32536-52-0	teratogeen	R61 R62	is geharmoniseerd	≥ 0,5 (stof) ≥ 5 (stof)	≥ 0,5
Deca-BDE 1163-19-5	schadelijk mutageen irriterend kankerverwekkend milieugevaarlijk ^e	geen	R48, R20, R21, R22 R68 R36 R40 R53	≥ 25 (totaal) ≥ 1 (stof) ≥ 20 (totaal) ≥ 1 (stof) ≥ 25 ^g	≥ 1 ^h
DBDPE 84852-53-9	milieugevaarlijk ^e	geen	R53	≥ 25 ^g	≥ 25 ⁱ
HBCDD ^f 25637-99-4	teratogeen	R63 R64	is geharmoniseerd	≥ 5 (stof)	≥ 5
TBBPA 79-94-7	Milieugevaarlijk ^e	R50/53	is geharmoniseerd	≥ 0,25 ^g	≥ 0,25
2,4,6-TBP 118-79-6	schadelijk irriterend vergiftig milieugevaarlijk ^e teratogeen	geen	R20/21/22 R36, R38, R37 R25 R50/53 R62, R63	≥ 25 (totaal) ≥ 20 (totaal) ≥ 3 (totaal) ≥ 0,25 ^g ≥ 5 (stof)	≥ 0,25 ^j

- a) Onderscheid in gevaareigenschappen gebaseerd op geharmoniseerde classificatie (niet cursief) en zelfclassificatie (cursief)
- b) Bronnen zijn CLP Verordening en stoffendatabanken (ECHA) en de omzettingstabel van Stoffenrichtlijn naar CLP Verordening. Voor penta-BDE, octa-BDE en TBBPA is de classificatie geharmoniseerd.
- c) Grenswaarden zijn bindend o.b.v. geharmoniseerde classificatie en niet-bindend o.b.v. zelfclassificatie (cursief) volgens de informatie bronnen: handreiking EURAL, Regeling EURAL en de Stoffen- en Preparatenrichtlijnen 67/548/EEG en 1999/45/EG welke door de CLP Verordening worden vervangen.
- d) Bron: PBB's zijn door het IARC van de WHO geclassificeerd als "Possibly carcinogenic to humans", cat. 2B:
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsCASOrder.pdf>
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- e) Milieugevaarlijk betreft een niet kwantificeerbare gevaarseigenschap gebaseerd op de Regeling Eural. Via de kaderrichtlijn afvalstoffen en de CLP Verordening is een algemene ondergrens concentratie af te leiden (zie ook aandachtspunt g).
- f) Voor HBCDD is geharmoniseerde indeling vastgesteld in EU/618/2012 met R63 en R64. Deze indeling is wettelijk bindend per 1 december 2013, maar mag ook al eerder worden toegepast. Alleen voor R63 geldt een grenswaarde, te weten ≥ 5 % (m/m). Op de Conferencer of Parties van het Verdrag van Stockholm (COP6, april 2013) is besloten om HBCDD toe te voegen aan bijlage A (eliminatie) van het Verdrag. Het is te

verwachten dat de Europese Commissie op termijn met voorstellen komt van grenswaarden voor HBCDD.

- g) Deze BFR zijn op basis van de classificatie ingedeeld in de gevarenklasse *gevaarlijk voor het aquatisch milieu* zodat kunststoffracties van AEEA met deze stoffen milieugevaarlijk (gevaarseigenschap H14) zijn. In de CLP Verordening moeten, indien er geen specifieke concentratiegrenzen zijn bepaald, de algemene ondergrenzen van tabel 1.1. in bijlage I worden gebruikt en de indelingsgrenzen volgens bijlage I, deel 4, tabellen 4.1.1 en 4.1.2.. Deca-BDE en DBDPE zijn chronisch toxisch voor het aquatisch milieu categorie 4, waarvoor de ondergrens van 25 massaprocent geldt (zie tabel 4.1.2). Penta-BDE, TBBPA en 2,4,6 TBP zijn acuut toxisch categorie 1 en chronisch toxisch categorie 1 voor het aquatisch milieu, waarvoor een ondergrens van 0,25 massaprocent geldt (zie eveneens tabel 4.1.2).
- h) Grenswaarde Deca-BDE gebaseerd op CLP zelfclassificatie door 17 van in totaal 169 bedrijven (indeling R68 en/of R40).
- i) Grenswaarde DBDPE gebaseerd op CLP zelfclassificatie door 312 van in totaal 450 bedrijven (indeling R53) .
- j) Grenswaarde 2,4,6-TBP gebaseerd op CLP zelfclassificatie door 2 van in totaal 113 bedrijven (indeling R50/53)

Tabel 2b; *Bindende en voorgestelde grenswaarden volgens de POP Verordening betreffende persistente gebromeerde brandvertragers*

<i>BFR casnummer</i>	<i>Grenswaarde % m/m</i>	<i>Status</i>
HBB 36355-01-8	≥ 0,005	Bindend
PBDE-totaal Geen casnr. ^a	≥ 0,1	Voorgesteld

a) Bron stoffendatabank, Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

3.5 Discussie en conclusie

Uit wetenschappelijke studies over de fysische, chemische en toxicologische eigenschappen van veel toegepaste BFR zoals PBB (waaronder HBB), PBDE, HBCDD, DBDPE, TBBPA en 2,4,6-TBP is de conclusie dat er risico's op schadelijke effecten zijn wanneer arbeiders, ecosystemen en de algemene bevolking hieraan worden blootgesteld. Inschatting van de grootte van deze risico's valt buiten de reikwijdte van deze analyse. De BFR komen vrij tijdens alle stadia van de levenscyclus zoals de productiefase, de gebruiksfase, de afvalfase en de be- en verwerkingsfase van AEEA met kunststofmaterialen die BFR (kunnen) bevatten.

De voornoemde BFR hebben zeer overeenkomstige fysische, chemische en toxicologische stoffeigenschappen, waaronder een slechte wateroplosbaarheid (lipofiel), lage vluchtigheid, persistentie, bioaccumulatie, chemische stabiliteit, hormoontoxische (schildklier), neurotoxische (uitgezonderd TBBPA en 2,4,6-TBP) en mogelijk kankerverwekkende (levertumoren) eigenschappen voor PBB, PBDE en HBCDD.

Als we de stoffen indelen op basis van de veertien gevaarseigenschappen in de handreiking EURAL, zijn de te benoemen gevaren bij blootstelling aan BFR: schadelijk, giftig, (mogelijk) kankerverwekkend en milieugevaarlijk.

Uit studies naar de toxiciteit van BFR en de risicobeoordeling van de algemene bevolking door blootstelling aan BFR stellen de EFSA en het RIVM (RIVM, 2006) vast dat de blootstelling aan BFR via de voedselketen van de mens de belangrijkste route is. De gemeten en berekende blootstelling van mensen aan

BFR is voor vrijwel alle BFR veel lager dan afgeleide blootstellingsgrenswaarden. Een onacceptabel gezondheidsrisico voor de algemene bevolking is dus niet te verwachten. Een uitzondering geeft EFSA voor de blootstelling van jonge kinderen aan penta-BDE via de voeding. Een gezondheidsrisico wordt niet uitgesloten. De studie van het RIVM uitgevoerd in 2006 bevestigt dit beeld.

Door de beschikbaarheid van informatie over de gevareigenschappen, de risicozinnen en de gevaarsindeling per stof van de hier besproken BFR heeft het RIVM in deze studie grenswaarden voorgesteld zoals ze volgens de handreiking van de EURAL en de Regeling Eural kunnen worden bepaald. Voor gevaarseigenschap milieugevaarlijk, die volgens deze systematiek niet is gespecificeerd, is conform de kaderrichtlijn afvalstoffen en de CLP Verordening een algemene ondergrensconcentratie bepaald.

Het RIVM maakt onderscheid in bindende grenswaarden die zijn afgeleid op basis van de wettelijk vastgestelde gevaarsindeling van BFR in annex VI van de CLP Verordening, te weten Penta-BDE, octa-BDE en TBBPA en aanbevolen grenswaarden (niet-bindend) die zijn gebaseerd op een indeling volgens de zelfclassificatie. Ze gelden voor PBB, deca-BDE, DBDPE en 2,4,6 TBP. Voor HBCDD geldt dat per 1 december 2013 er een geharmoniseerde indeling wettelijk is vastgesteld met R63 en R64. De bindende grenswaarde wordt dan ≥ 5 massaprocenten.

De meest kritische grenswaarden, opgegeven in massaprocenten, zijn volgens de systematiek van de Eural en volgens de POP Verordening (Verordening (EG) No. 850/2004) in tabel 3 weergegeven.

Tabel 3; *Kritieke grenswaarden van veel voorkomende gebromeerde brandvertragers in AEEA opgegeven in massaprocenten*

Stof	casnummer	Regeling Eural	EU 850/2004	Bindende ^a grenswaarde
PBB	67774-32-7	$\geq 1\%$	geen	nee
PBDE	geen	geen	$\geq 0,1\%$	nee
HBB	36355-01-8	geen	$\geq 0,005\%$	ja
Penta-BDE	32534-81-9	$\geq 0,25\%$	geen	ja
Octa-BDE	32536-52-0	$\geq 0,5\%$	geen	ja
Deca-BDE	1163-19-5	$\geq 1\%$	geen	nee
DBDPE	84852-53-9	$\geq 25\%$	geen	nee
HBCDD	25637-99-4	$\geq 5\%$	geen	ja
TBBPA	79-94-7	$\geq 0,25\%$	geen	ja
2,4,6-TBP	118-79-6	$\geq 0,25\%$	geen	nee

- a) Definitieve grenswaarden vermeld in Verordening (EU) Nr. 850/2004 en Eural grenswaarden gebaseerd op Europese geharmoniseerde CLP classificatie zijn bindend. In het kader van Verordening (EU) Nr. 850/2004 voorgestelde grenswaarden en Eural grenswaarden gebaseerd op CLP zelfclassificaties van bedrijven zijn in dit kader niet bindend.

4 Vóórkomen van gebromeerde brandvertragers in afgedankte elektrische en elektronische apparatuur

4.1 Inleiding

In Bijlage I B van de Europese Richtlijn 2002/96/EG (vanaf 15 februari 2014 vervangen door bijlage II van de Europese Richtlijn 2012/19/EU) betreffende AEEA is een omvangrijke lijst van producten opgenomen die vallen onder de tien categorieën van de lijst in Bijlage I A (ofwel Bijlage II van de Regeling). Hierin worden de volgende categorieën onderscheiden:

- grote huishoudelijke apparaten;
- kleine huishoudelijke apparaten;
- IT- en telecommunicatieapparatuur;
- consumentenapparatuur;
- verlichtingsapparatuur;
- elektrisch en elektronisch gereedschap (uitgezonderd grote, niet-verplaatsbare industriële installaties);
- speelgoed en apparatuur voor sport en ontspanning;
- medische hulpmiddelen (met uitzondering van alle geïmplementeerde en geïnfecteerde producten);
- meet- en controle-instrumenten;
- automaten.

In het algemeen geldt dat EEA die printplaten en kunststoffen bevatten ook (gebromeerde) brandvertragers kunnen bevatten. Vooral apparaten waarin tijdens het gebruik warmteontwikkeling ontstaat en waarvoor een passieve en/of actieve luchtkoeling nodig is om deze warmte afdoende af te voeren, bevatten vrijwel altijd BFR. Diverse wetenschappelijke publicaties geven een goed unaniem beeld van de te onderscheiden kunststofsoorten en BFR die voorkomen in EEA. In de volgende tekst geven we voorbeelden hiervan.

Een Zwitserse onderzoeksgroep heeft een studie uitgevoerd naar de aard en omvang van BFR in vier verschillende categorieën van AEEA (Wäger et al., 2011). Het gaat om stoffen die in de RoHS-Richtlijn staan genormeerd (0,1 massaprocent) zoals:

- pentabroomdifenylether;
- octabroomdifenylether;
- decabroomdifenylether.

En andere veel toegepaste brandvertragers zoals:

- hexabroomcyclododecaan;
- tetrabroombisfenol-A.

Het onderzoek heeft plaatsgevonden in de volgende categorieën van gemengde kunststofmaterialen afkomstig van:

- grote huishoudelijke apparaten;
- kleine huishoudelijke apparaten;
- ICT-apparatuur waaronder CRT- en platte schermen;
- speelgoed, vrijetijds- en sportgoederen/apparaten.

In alle categorieën komen gebromeerde brandvertragers voor in de gemengde kunststofmaterialen. Deze categorieën bevatten op hun beurt ook afleesschermen en/of computeronderdelen (bijvoorbeeld printplaten). Het

gehalte aan octa-BDE en deca-BDE overstijgt regelmatig de RoHS-grenswaarde van 0,1 massaprocent in kunststofmaterialen van ICT- en consumentapparaten zoals CRT- en platte schermen. De brandvertragers komen vooral voor in ABS- en HIPS-kunststofsoorten.

Er is gekeken naar de meetonzekerheden. De bijdrage in de chemische analyse is conform standaardmethoden niet afwijkend, maar voor de bemonstering zijn de bijdragen uiteenlopend. Ze zijn groter dan die van de meting van de (zware) metalen. Er wordt niet getwijfeld aan de homogeniteit, men zoekt eerder een verklaring in de grote verschillen in concentraties in de kunststoffen van verschillende apparaten.

Verder worden er nog andere BFR aangetoond die niet zijn genormeerd in de RoHS, maar die wel aandacht behoeven op het punt van schadelijkheid en risico's. De metingen van het totaalgehalte broom met behulp van XRF-analyses bevestigen dit beeld. De studie noemt diverse andere BFR.

In een Japanse studie (Kajiwara et al., 2011) is met een XRF-analyse en een nauwkeurigere analysemethode onderzoek gedaan naar broom en fosforhoudende brandvertragers. De BFR zijn vastgesteld in televisies (voor- en achterkantplaten, printplaten, de fluorescentiebuis en een composiet van restmaterialen, alle afzonderlijk en gemixt) en laptops (chassis, toetsenbord, printplaat, koeler en luidspreker, AC-adapter en lcd-paneel). Alle onderzochte onderdelen en kunststofmaterialen bevatten BFR. Er zijn alternatieve BFR aangetoond zoals 2,4,6-TBP en TBBPA.

In de studie van Molto et al. (2011) is onderzoek gedaan naar mobiele telefoons. Het gaat om de chemische analyse van onder andere TBBPA in de kast, de printplaat en het gemengde kunststofmateriaal van de kast en de printplaat van de mobiele telefoons. De analyses zijn uitgevoerd bij proeven waarin het verschil is onderzocht tussen pyrolyse en verbranding als verwerkingsmethode om de metaalfracties vrij te maken. De telefoons bevatten voornamelijk TBBPA als gebromeerde brandvertrager in de printplaat. De kunststofsoort van de kast is een blend van acrylonitril-butadieen-styreen (ABS) en polycarbonaat (PC). De printplaat is hoofdzakelijk gemaakt van glasvezelcomposieten (hoog SiO₂-gehalte) met als bindmateriaal epoxyhars (bisfenol, creosol).

Analyse van de identiteit van de uitgangsmaterialen is uitgevoerd met een sequentiële XRF (Philips, model TW 1480) en FTIR. De analyses van de afvalgassen na pyrolyse en verbranding zijn elk uitgevoerd bij 850 °C. Zowel bij pyrolyse als verbranding ontstaan uit TBBPA de stoffen broombenzeen, α -methylbenzyl bromide, 2-broom-4-methylfenol en 4-broom-2-methylfenol. De studie beweert dat de vorming van HBr het meest voorkomt bij lagere temperaturen van 270 °C tot 400 °C. Tevens is de vorming van PCDD's en PCDF's aangetoond in de effluenten. De 2,3,4,7,8-pentachloordibenzodioxine draagt het meeste bij aan het totaal van de toxiciteit van de dioxinen. Zoals verwacht is de emissie van dioxinen en furanen het hoogst bij verbranding van de drie monsters.

Een Portugese onderzoeksgroep (Marthinho et al., 2012) heeft een onderzoek uitgevoerd naar de samenstellende kunststofmaterialen in diverse AEEA bij een inzamelings- en verwerkingsbedrijf voor AEEA in Portugal. Onderwerp van studie zijn koelkasten en vriezers, elektrische mixers, balansen, radio's, horloges, broodroosters, faxen, printers, kopieermachines, CPU's, CRT-monitoren en CRT-televisies.

Het onderzoek wijst uit dat deze apparaten respectievelijk 10,5% (grote apparaten zoals koelers/vriezers), 49% (kleine apparaten zoals elektrische mixers, balansen, radio's, horloges en broodroosters), 23,5% (printers), 16%

(kopieerapparaten), 3,5% (CPU's), 17% (CRT-monitoren/televisies) kunststofmaterialen bevatten.

Met behulp van codes (RIC = *Resin identification code*) van de Society of the Plastics Industry, aangenomen dat ze aanwezig zijn op de kunststofmaterialen, kan de kunststofsoort worden vastgesteld. Indien geen code aanwezig is, hebben de onderzoekers een NIR-analyse uitgevoerd ter identificatie van de kunststofsoort. Het meetapparaat is een mIRoSpark van IoSys. Het artikel bevat fraaie staaftogrammen van de aangetroffen kunststofsoorten in de verschillende AEEA.

De studie verwijst naar de uitkomsten van het Zwitsers onderzoek (zie voorgaande tekst in dit hoofdstuk over de studie van Wäger et al., 2011) waarin de aanwezigheid van BFR is vastgesteld tot boven de RoHS-grenswaarden. De onderzoekers bevelen aan om PS en PC/ABS (blend van PC en ABS) te kenmerken als kunststofsoorten met relatief lage concentraties aan BFR, zodat deze materialen een hogere potentie voor hergebruik hebben.

De onderzoekers concluderen dat uit de circa 3400 onderzochte apparaten en hun onderdelen de volgende kunststofsoorten het meest dominant als polymeren voorkomen, te weten: PS, ABS, PC/ABS, HIPS en PP. De onderzoekers stellen dat de identificatie en de herbruikbaarheid bemoeilijkt wordt indien de kunststoffen metaalverbindingen en kleuradditieven bevatten. Verder zou het de voorkeur genieten als het aantal kunststofsoorten drastisch verminderd zou worden om de recycling meer kans te geven. Daarbij zien ze een noodzaak tot een betere identificatiemethode voor de kunststofsoort en de aanwezigheid van broomhoudende brandvertragers. Ze pleiten voor standaarden om kunststoffen in complexe apparaten toe te passen. Ze bevelen nader onderzoek aan op het terrein van de gebromeerde brandvertragers in kunststoffen van apparaten.

In een Amerikaanse studie (Townsend, 2011) staat een uitgebreide review van recente ontwikkelingen en managementsprocessen op het gebied van de verwerking van AEEA vanuit een Amerikaans perspectief. De schrijver gaat in op de afvalketen van be- en verwerking van AEEA en de risico's hierbij.

Vervolgens is een overzicht gegeven van de soorten onderdelen die men in apparaten kan verwachten en de samenstelling van deze onderdelen naar materialen. Verder zijn massapercentages van de samenstelling van de verschillende (gevaarlijke) stoffen in apparaten en onderdelen weergegeven.

Van de volgende apparaten en onderdelen zijn onder andere het relatieve aandeel kunststoffen opgegeven in procenten:

Telefoons (44%), kleurentelevisies (22%), CPU-monitoren (1%), CPU's (12%), platte displayschermen (7%), toetsenborden (17%), laptops (37%), muizen (53%), printers (46%), afstandsbedieningen (83%) en videorecorders (23%).

De drie meest dominante kunststofsoorten zijn ABS, PP en (HI)PS. Vaak betreffen de kunststoffen blends zoals ABS/PC. In koffiemachines en broodroosters is PP dominant, in stofzuigers en computers ABS en in laptops en mobiele telefoons ABS/PC.

Vervolgens gaat het artikel in op de chemische samenstelling. Zo benadrukt de schrijver dat diverse studies aantonen dat de kunststoffen in AEEA brandvertragers bevatten. Het artikel geeft de uitkomsten van studies aan waarin de gemeten concentraties van veelvoorkomende BFR in AEEA met kunststoffen zijn weergegeven. Het gaat om: PBB, penta-BDE, octa-BDE, nona-BDE, deca-BDE, TBBPA, hexa-PBB, HBCDD en di-PBB in kunststofmaterialen van televisiebehuizingen en printplaten. Per element (vrijwel het gehele periodieke systeem) is aangegeven waar ze voorkomen in apparaten en hun onderdelen. Zo komt broom voor in CRT-displays, lcd-displays, kunststoffen en printplaten. Townsend stelt dat de kunststoffen van televisiebehuizingen relatief hoge

massapercentages aan brandvertragers bevatten. In onderstaand tabel is een overzicht gegeven uit tabel 9 van het artikel.

Tabel 4: Overzicht van de hoogste gemeten BFR-concentraties (% m/m) in AEEA (Townsend, 2011)

	<i>Penta-BDE</i>	<i>Octa-BDE</i>	<i>Nona-BDE</i>	<i>Deca-BDE</i>
Tv-behuizing voor 1990 ^a	0,000029	0,0057	0,0650	3,5
Tv-behuizing na 1990 ^a	0,000074-0,000077	0,0068-0,0077	0,17-0,18	7,5-8,9
PWB ^b	0,0017±0,00007	0,0010±0,0001	0,0027±0,0009	0,0043±0,0018
Tv-behuizing ^b	0,0050±0,0003	0,75±0,06		0,48±0,04
Tv-behuizing ^c	0,000017	0,0012	0,42	2,1

	<i>TBBPA</i>	<i>Hexa-PBB</i>	<i>HBCDD</i>	<i>Di-PBB</i>
Tv-behuizing voor 1990 ^a	0,0011			
Tv-behuizing na 1990 ^a	0,34-2,1			
PWB ^b	0,0043±0,0018		0,0010±0,0001	
Tv-behuizing ^b	2,3±0,2		0,0050±0,0003	
Tv-behuizing ^c	0,00081	0,00002		0,00044

- a) Tasaki et al.; Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan; 2004.
- b) Morf et al.; solicitation of input from stakeholders to inform the national framework for Electronics stewardship;
<http://www.epa.gov/waste/conserva/materials/ecycling/taskforce/index.htm>
 april 2011. De opgegeven concentraties zijn gemiddelden met een spreiding (±) rond dit gemiddelde.
- c) Choi et al.; Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment; European commission; official journal of the European Union: Luxembourg, 2003

De aangetroffen BFR zijn PBDE waarvan de deca-BDE tot in de orde van grootte 10 % kan bedragen. Een goede tweede is TBBPA in eveneens voornoemde apparaten. Er worden meetwaarden genoemd tot circa 2 %. Beide stoffen komen vooral voor in ABS en HIPS of in blends met ABS. Printplaten die vervaardigd zijn van glasvezel epoxyresins bevatten vrijwel altijd het covalent gebonden TBBPA.

Het artikel verwijst vervolgens naar de Europese norm van de RoHS (directieve 2002/95/EC). Zo mogen nieuwe EEA ten aanzien van BFR minder dan 0,1% PBB en 0,1% PBDE bevatten.

Ten slotte gaat het artikel in op de verwerkingsmethoden zoals ze thans op grote schaal worden toegepast. Deze zijn: screening, scheiding (na behandeling door bijvoorbeeld shredderen) op dichtheid, magnetisme en elektrisch veld, thermische behandelingen (verbranding, smelten, pyrolyse) en storten. Nadrukkelijk risico is de vorming van dioxinen en furanen door de reactie van BFR in de kunststofmaterialen. Een verhoging van de verbrandingstemperatuur van 850 °C naar 1250 °C en de toevoeging van ongebluste kalk (CaO) levert een drastische vermindering van de vorming van dioxinen en furanen. Door het ongebluste kalk ontstaat na chemisch reactie van broom uit de BFR de vaste stof calciumbromide.

Eén van de aanbevelingen van Townsend is dat er een noodzaak is om aanzienlijk meer moeite te doen voor recycling van AEEA.

De studie van Salhofer en Tesar (2011) geeft onder andere een beeld van de concentraties aan BFR in zogeheten kleine AEEA en hun onderdelen. Men heeft op basis van concentraties van veelvoorkomende BFR schattingen gemaakt van de concentraties aan BFR gemengde kleine AEEA. In tabel 5 is hiervan een overzicht gegeven.

Tabel 5: Berekende concentraties en een gemiddelde (beiden in % m/m) in mengsel van gescheiden verzamelde kleine AEEA en onderdelen hiervan.

(Bron: Salhofer en Tesar, 2011)

BFR	Printplaten ^a	Mengsel Kleine AEEA
TBBPA	0,00269	0,000146
HBCDD	0,00100	0,000054
Penta-BDE	0,00279	0,000151
Tetra-BDE	0,00266	0,000144
Tri-BDE	0,000040	0,000002
Octa BDE	0,00100	0,000054
Deca-BDE	0,00270	0,000130
4-bromofenyl ether	0,000020	0,000001

a) In de andere AEEA-onderdelen waaronder capacitors, batterijen en accu's, toners en inktpatronen, lcd-panelen, die bij de berekening zijn betrokken, zaten geen BFR.

Een nieuwe klasse BFR zijn isobutoxypentabromocyclododecanen (iBPBCD). In de studie van Heeb et al. (2010) zijn op basis van selectieve analysemethoden (reversed en chiral phase HPLC-MS) naast de bekende zestien HBCDD acht diastereoisomeren van iBPBCD aangetoond in plastic materialen (lage dichtheid EPS en hoge dichtheid XPS-platen) en biota. Bij de chemische analyse is ook gebruik gemaakt van XRF-diffractieanalyse.

iBPBCD's worden zeer waarschijnlijk gevormd bij de productie van HBCDD en zijn in eigenschappen meer hydrofoob en hebben overeenkomstige (brandvertragende) eigenschappen.

Het informatieblad van ICL-IP Industrial Products (2012) geeft een interessante lijst van reguliere en alternatieve BFR (en fosfor-, magnesium- en stikstofhoudende brandvertragers). In tabel 6 is een overzicht gegeven van gebromeerde brandvertragers en polymeren uit deze lijst.

Tabel 6: Overzicht van tegenwoordig toegepaste gebromeerde brandvertragers en polymeren (Bron: informatieblad ICL-IP)

Gebromeerde brandvertragers	Industriecode	Broom %m/m
Ammonium bromide	FR-11	81
Tris(tribroomfenoxy)triazine	FR-245	63
Tris(tribroomneopentyl)phosphate	FR-370	67
Trisbroomneopentyl alcohol	FR-513	73
Dibroomneopentyl glycol	FR-522	60
2,4,6 tribroomfenol	FR-613	72
Tetrabroombisfenol A bis(2,3dibroompropyl ether)	FR-720	68
Hexabroomcyclododecaan	FR-1206	73
Decabroomdifenyl oxide	FR-1210	83
Deca broomdifenyl ethaan	FR-1410	82
Tetrabroombisfenol A	FR-1524	59
<i>Gebromeerde polymeren</i>		
gebromeerde polystyrene	FR-803P	66
gebromeerde polyacrylate	FR-1025	71
Gebromeerde epoxy polymeren	F-2000	48-53
gebromeerde (endcapped) epoxy polymeren	F-3000	53-60

Opmerking: de laatste kolom bevat per BFR het massapercentage broom in de verbinding of polymeer.

Volgens het informatieblad zijn de voordelen van gebromeerde polymeren de gunstige eigenschappen van de chemische binding van broomatomen in de polymere molecuulstructuur. Zo is de uitloging (uitspoeling met water) van broom of broomverbindingen niet mogelijk. De gebromeerde polymeren of fragmenten hiervan zijn niet-accumuleerbaar in weefsels van organismen en de gebromeerde fragmenten kunnen niet naar de kunststofoppervlakte migreren en zich verder verspreiden.

In het artikel van Borms en Georlette (2001) is de ontwikkeling van nieuwe BFR en hun eigenschappen en toepassingen belicht. Het stuk begint met een uitleg van de afzetmarkt van brandvertragers. De BFR bezitten met 39% het grootste marktaandeel in het gebruik van brandvertragers gevolgd met 23% voor de fosforhoudende FR's, anorganische FR's, 10% chloorhoudende FR's en 6% voor melamine. Van alle soorten additieven in kunststoffen maken brandvertragers eveneens het grootste deel uit vergeleken met uv-stabilisatoren, warmtestabilisatoren, anti-oxidanten, modifiers en lubricanten. De studie dateert van 2001 en kondigt nieuwe BFR aan zoals tris(tribroomfenoxy)cyanuraat (FR-245), tris(tribroomneopentyl)fosfaat (FR-370/FR-372), poly(pentabroombenzyl)acrylaat (FR-1025), tribroomneopentylalcohol (FR-513) en gebromeerd indaan (Br Indan) (FR-1808).

In een recente studie (2013) uitgevoerd door het Instituut voor Milieuvraagstukken van de Vrije Universiteit van Amsterdam zijn de gehalten van PBDE in kunststofmaterialen van personen voertuigen en AEEA die in Nederland zijn ingezameld en/of zijn verwerkt onderzocht. In de studie zijn kunststoffracties van printers, CRT TV, CRT monitoren, flatscreens en scanners onderzocht. Het gaat om het vaststellen van de aard en omvang van 25 individuele congenere van PBDE waaronder tevens tetra-, penta-, hexa- en octa-BDE, die in het kader van het POP verdrag als persistent zijn beoordeeld. Deca-BDE is in dit kader niet als persistent beoordeeld, maar behoort ook tot de

25 onderzochte PBDE. Voor de POP-BDE worden door de EU commissie grenswaarden vastgesteld. Het IVM-onderzoek laat zien dat de monsters van kunststofmaterialen van de afgedankte apparaten incidenteel aantoonbare PBDE gehalten bevatten, terwijl het shredder materiaal van de kunststoffen zeer regelmatig aantoonbare PBDE gehalten bevatten tot 330 milligram per kilogram. Deca-BDE is, vergeleken met de vier POP-BDE, vaak in de hoogste concentratie in de shredder kunststofmaterialen en de recycle plastic pellets aangetoond. De onderzoekers concluderen tevens dat de verwachte hoge POP-PBDE gehalten in oude CRT TV kunststof bekastingen in hun onderzoek niet zijn aangetoond.

4.2 Conclusie

Op basis van de recente wetenschappelijke publicaties naar de chemische samenstelling van de identiteit en concentratie van BFR in AEEA, is de conclusie dat in vrijwel alle apparaten met kunststoffen brandvertragers kunnen voorkomen. De combinatie van metingen van het totale broomgehalte en die van meer selectieve metingen op individuele organobroomverbindingen tonen effectief aan dat de BFR vooral voorkomen in kunststoffen van televisietoestellen, computerschermen (CRT- en platte schermen), overige computerhardware zoals toetsenborden, printers, adapters en muizen, overige niet genoemde IT-apparatuur, telecommunicatieapparatuur zoals telefoons, en in onderdelen zoals printplaten en condensatoren.

De meest dominante kunststofsoorten zijn ABS, PC, PP en (HI)PS. Vaak gaat het om blends van kunststofsoorten zoals ABS/PC. In koffiemachines en broodroosters is PP dominant, in stofzuigers en computers ABS en in laptops en mobiele telefoons ABS/PC.

Een indicatie van de relatieve massabijdrage van plastics in AEEA zijn voor de volgende EEA in massaprocenten uitgedrukt, te weten: telefoons (44%), kleurentelevisies (22%), CPU-monitoren (1%), CPU's (12%), platte displayschermen (7%), toetsenborden (17%), laptops (37%), muizen (53%), printers (46%), afstandsbedieningen (83%) en videorecorders (23%).

Typische BFR in kunststoffen van bovengenoemde AEEA die regelmatig worden aangetoond, zijn penta-, octa-, nona- en decabroomdifenylethers, tetrabroombisfenol-A, hexabroomcyclododecaan en hexapolybroombifenylen. Tevens worden er door de industrie steeds nieuwe alternatieve BFR ontwikkeld en toegepast. De chemische screeningsanalyses door de toepassing van XRF en HR GC-MS of LC-MS geven in enkele studies hier ook blijk van.

Er is een consistent beeld van de categorie AEEA die de hoogste concentraties aan BFR bevatten. Dit zijn voornamelijk de bekasting van televisietoestellen. De aangetroffen BFR zijn PBDE waarvan de deca-BDE tot in de orde van grootte 10 % kan bedragen. TBBPA komt tot circa 2 % hierin voor. Beide stoffen zijn vooral te vinden in ABS en HIPS of in blends met ABS. Printplaten die vervaardigd zijn van glasvezel-epoxyresins bevatten voornamelijk TBBPA.

5 Meetmethoden ter bepaling van BFR in AEEA

5.1 Inleiding

De EU-Richtlijn 2002/96 (per 15 februari 2014 ingetrokken en vervangen door de EU-Richtlijn 2012/19/EU) stimuleert de producent om de AEEA in te zamelen en de noodzakelijke inspanning te verrichten om apparaten of onderdelen geschikt te maken voor hergebruik. Indien dit niet mogelijk is, dient de producent materialen af te scheiden die na eventuele bewerkingen tot herbruikbare (end of waste) materialen voor dezelfde of andere toepassingen zijn te recyclen. Grofweg kan men de samenstelling van AEEA karakteriseren in metalen, kunststoffen en keramische materialen (bijvoorbeeld glas). De producent is volgens de vigerende EU-Richtlijn gehouden om bepaalde onderdelen of materialen selectief te behandelen. Dit kunnen onderdelen en materialen zijn die gevaarlijk zijn of gevaarlijke stoffen bevatten. In LAP 2 is voor de Nederlandse situatie bepaald volgens welke minimumstandaard ze moeten worden behandeld.

Kunststoffen met BFR staat in bijlage II van 2002/96/EG (per 15 februari vervangen door bijlage VII van 2012/19/EU) genoemd als af te zonderen materiaal. Hiervoor is het noodzakelijk dat er een effectieve methode beschikbaar is om de kunststoffen met BFR tijdens de be- en verwerking te identificeren en te scheiden van de kunststoffen die geen BFR of andere schadelijke stoffen bevatten.

Het RIVM heeft in de wetenschappelijke publicaties van de laatste jaren methoden gevonden om de kunststoffen met en zonder BFR effectief te onderscheiden. In de hiernavolgende tekst geven we voorbeelden van meetmethoden die gebaseerd zijn op het zichtbaar maken van die verschillen. Het RIVM heeft in een aantal chemische onderzoeken van kunststoffen in het afvalstadium ervaring opgedaan bij de toepassing van energiedispersieve XRF-analyses voor de bepaling van de totaalconcentraties aan elementen zoals metalen, chloor en broom. In zijn toepassing is XRF een zeer geschikte analysetechniek om met korte analysetijden snel de chemische samenstelling (in elementen) vast te stellen. Afhankelijk van de gewenste nauwkeurigheid kunnen metingen on-site of in een laboratorium plaatsvinden. Twee van de grote voordelen zijn de korte analysetijden en de non-destructieve behandeling van de analysemonsters. Dit wil zeggen dat het materiaal na analyse niet in zijn integriteit wordt aangetast zodat aanvullende, meer nauwkeurige chemische analyses aan dezelfde monsters mogelijk zijn. Er zijn echter ook beperkingen. Een belangrijk nadeel is dat het broomgehalte niet aangeeft welke chemische verbinding verantwoordelijk is voor de uitslag. Dit betekent dat de XRF-analyse niet in staat is om de aard van individuele BFR vast te stellen. De XRF-analyse is hiervoor niet selectief. In gevallen waarbij broomconcentraties zijn gemeten, kan het voor de eindcontrole belangrijk zijn om een meer nauwkeurige en selectieve analysemethode toe te passen. De grenswaarden uit de RoHS zijn zeer goed te beoordelen met XRF-analyses, maar moeten (zeker bij meetwaarden in de buurt van de grenswaarden) wel worden bevestigd. Verder heeft het RIVM ervaring in het herkennen van kunststofsoorten op basis van FT-IR-identificatieanalyses.

In de volgende paragraaf geven we de uitkomsten van recente wetenschappelijke publicaties.

5.2 Recente wetenschappelijke publicaties

In een artikel in 'Technically Speaking' beschrijft Billigiri (2007) de mogelijkheden en beperkingen van XRF-analyses ter bepaling van de totaalconcentraties van elementen voor een beoordeling van de RoHS-grenswaarden van gevaarlijke elementen. In het artikel is een korte beschrijving gegeven van het meetprincipe. Vervolgens zijn aan de hand van acht kritische factoren verklaard welke invloed ze hebben op de nauwkeurigheid van de metingen.

Genoemd zijn: dikte van het monstermateriaal, oppervlakte van het monster, de morfologie van het monsteroppervlak (ruw versus vlak), type materiaal (matrix), plaatsing van het monster ten opzichte van de röntgenbron, homogeniteit van het monster, de dode tijd (*dead time and input count rate of the X-ray detection system*) en de meettijd.

De boodschap van Billigiri is dat bij toepassingen rekening gehouden dient te worden met deze factoren in de ontwikkeling en de validatie van XRF-analyses van BFR in kunststoffen.

In 2009 is de Nederlandse Norm NEN-EN-IEC 62321 'Electrotechnical products- Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)', gepubliceerd. De norm geeft een uitvoerige beschrijving van de verschillende analysemethoden voor de gehaltebepaling van lood, kwik, cadmium, chroom 6, polybroombifenylen en polybroomdifenylethers. In de norm is een XRF-analyse voor de bepaling van het totaalgehalte broom en de GC-MS-analysemethode voor de gehaltebepaling van individuele PBB en PBDE beschreven. De norm geeft nadrukkelijk aan dat de XRF- en GC-MS- analyses binnen de gegeven voorwaarden in de Richtlijn van goede laboratoriumpraktijk door het uitvoerende laboratorium moet zijn gevalideerd op relevante prestatiekenmerken zoals de bepalingsgrens, het meetgebied, de juistheid en de precisie. In Bijlage A van de norm staat de GC-MS-methode gedetailleerd beschreven. De XRF-analyse echter is generiek beschreven, omdat de prestaties van de XRF-analyse afhangen van veel variabelen zoals het type meetapparaat (energie dispersief of golflengtedispersief), de calibratiemethode (empirisch en/of met echte calibratiestandaardmonsters) en de voorbehandeling van het monster (wel of niet destructieve behandeling en wel of niet vermalen). Het uitvoerend laboratorium moet een eigen keuze maken in de methode bij de verrichting van XRF-analyses.

Interessant is het overzicht van de prestaties van de XRF-analyse in een interlaboratoriumonderzoek gegeven in bijlage D (Tabel D7) van de NEN-EN-IEC 62321. Testmonsters van referentiematerialen zijn door verschillende laboratoria geanalyseerd op het totaalgehalte broom ter bepaling van de juistheid door vergelijking van de meetwaarde met de referentiewaarde en de bepaling van de interlaboratoriumprecisie door de bepaling van de spreiding in het broomgehalte bij repeterende analyses.

De International Electronic Commission heeft bovengenoemde voorschrift uitgebreid met een aanvullende set van voorschriften (2013) over de werkwijze van monster voorbehandeling (bijvoorbeeld ontmanteling), preparatie en metingen ter bepaling van de gehalten van gevaarlijke stoffen in EEA zoals totaal broom (indicator voor gebromeerde brandvertragers) en zware metalen en hun verbindingen in homogene materialen. De voorschriften betreffen

- a) IEC 62321-2; *Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation,*

- b) IEC 62321-3-1; *Screening- lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry,*
- c) IEC 62321-3-2; *Screening- Total bromine in polymers and electronics by combustion- Ion chromatography (C-IC),*
- d) IEC 62321-4; *Determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, VC-AFS, ICP-OEX and ICP-MS,*
- e) IEC 62321-5; *Determination of cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES, ICP-AES and ICP-MS.*

Gonzalez de Vega et al. (2012) hebben een verkenning uitgevoerd van een veelbelovende snelle screeningsmethode om kunststoffen met BFR te identificeren. De methode behoeft geen (arbeidsintensieve) monstervoorbehandeling, maar kan direct aangeboden kunststofmonsters analyseren. Hiervoor is onderzoek gedaan voor optimalisatie van kritische parameters bij de toepassing van *pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry* (rf-PGD-ToFMS). Als model BFR is TBBPA gekozen voor de optimalisatie. Vooral de druk blijkt een kritische parameter en kwam in dit onderzoek uit op 200 Pa. Met een voeding van 15 W zijn de massaspectra van elementair broom en drie polyatomen (fragmenten) bestudeerd. Na optimalisatie zijn kunststofmonsters met verschillende BFR (TBBPA, deca-BDE, HBCDD en 4,4-BB (4,4-dibroombifenyl)) geanalyseerd. De aantoonbaarheidsgrenzen liggen onder de 0,1%.

In hun publicatie beschrijven Vilaplana et al. (2009) een optimale extractiemethode voor de screeningsanalyse van BFR in kunststoffen. De methode behelst een *microwave assisted extraction* (MAE), waarbij experimenten zijn uitgevoerd met HIPS dat TBBPA en deca-BDE bevat. Er zijn primaire en gerecyclede kunststoffen gebruikt met concentraties van de genoemde BFR van achtereenvolgens 50 en 100 mg/kg. De van belang geachte parameters die getest zijn, zijn de extractievloeistoffen (mengsels van IPA en MeOH en n-hexaan in IPA), temperatuur (90, 110 en 130 °C), extractietijden (20, 30, 45 en 60 min) en de deeltjesgrootte van de te extraheren kunststoffen. De extracties zijn uitgevoerd met circa 0,5 g kunststofmonsters waaraan 10 ml extractievloeistof is toegevoegd. Na de extracties zijn de extracten ingedampt tot droog, waarna het residu is opgelost in 50 ml THF. Na filtratie over 0,45 mm teflonfilter start de HPLC-UV-analyse tegen externe standaardoplossingen. De lineariteit ligt in een meetgebied van 1–1000 µg/ml. De onderzoekers concluderen dat MAE succesvol is in de analyse van vooral TBBPA in styreenpolymeren. De meest gunstige resultaten zijn die met n-hexaan-IPA-extractievloeistoffen. De temperatuur heeft veel effect op het extractierendement terwijl de deeltjesgrootte weinig van invloed is. Deca-BDE blijkt een lastiger verhaal. Hiervoor zullen meer extreme condities gevonden moeten worden voor optimale extractierendementen (temperatuur en tijd). De meetmethode is geschikt voor screeningsanalyse van BFR in plastics van WEEE.

De meest gangbare kunststofsoorten in AEEA zijn, zoals eerder in dit rapport gemeld: ABS, HIPS, PC, PPO/HIPS-blends, PC/ABS-blends en PE en pvc van in AEEA voorkomende kabels. Daarnaast komen ook nog acrylpolymeren, polyolefinen en polyamiden voor in kleine onderdelen. Hoewel scheiding van homogene kunststoffen de voorkeur heeft, zijn er studies die aantonen dat gescheiden blends van kunststoffen uit AEEA zeker ook goede toepassingseigenschappen bevatten/behouden. In de sfeer van de trend naar meer recycling van kunststofreststromen hebben Arnold et al. (2010) in hun studie gezocht naar meetmethoden om de blends te karakteriseren door

Attenuated Total Reflection FTIR (ATR-FTIR). Een tweede meetmethode is gebruikt ter vergelijking, te weten de optische microscopie. Als voorbehandeling van de metingen zijn de oppervlakten geëetst met chroomzuur (5% chroomoxide in 0,2 molair zwavelzuur). Hiermee is het mogelijk om de polymeermicrostructuur (resolutie van een paar micrometer) van polymeerblends zoals ABS/PC en ABS/HIPS goed in beeld te brengen, om af te kunnen leiden of de materiaal- en mechanische eigenschappen nog voldoende zijn voor de beoogde toepassingen bij hergebruik. In de experimenten zijn diverse verhoudingen van voornoemde blends gemaakt. Vervolgens zijn er fysische tests uitgevoerd om bijvoorbeeld de buigzaamheid en de drukbelasting vast te stellen.

Op basis van de resulterende infraroodspectra kan men de structuur bepalen. De onderzoekers concluderen dat met ATR-FTIR een snelle meetmethode beschikbaar is om de structuren van polymeerblends van de samenstellende kunststoffen te bepalen. Tevens kan de mate van verontreiniging met andere kunststoffen vastgesteld worden. Er zijn geen significante verschillen in fysische mechanische eigenschappen ontdekt in primaire kunststoffen en gerecyclede kunststoffen.

In hun studie hebben Holbrook et al. (2012) drie analysetechnieken toegepast voor de bepaling van de morfologie, de compositie en de chemische speciatie van decabroomdifenylether in (HI)PS. Hiervoor zijn directe (on-site) metingen uitgevoerd aan het oppervlak van het monstermateriaal van een televisiebehuizing. Op basis van een *accelerated solvent extraction* en GC-MS-analyse was een gehalte van 112,5 mg/g (11,25%) vastgesteld. Dit geeft inzicht in de manier waarop BFR zoals PBDE in de binnenlucht van huishoudens, waar EEA aanwezig zijn, vrij kunnen komen. In particuliere woningen leven vaak kwetsbare groepen zoals kinderen en ouderen die aan verhoogde luchtconcentraties in het binnenmilieu kunnen worden blootgesteld. De drie analysetechnieken in dit onderzoek zijn: micro X ray fluorescence spectrometry (μ XRF), focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM), gecombineerd met energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) en Time of Flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS).

Een oud artikel van Burmester en Engel (1994) beschrijft een interessante meetmethode waarin de CO₂-laser met IR-techniek is toegelicht om kunststoffen te herkennen tijdens het scheidingsproces. De techniek is in staat om zeer snel circa tien verschillende kunststoffen te identificeren. In een paar milliseconden wordt een oppervlak van een kunststoffragment verhit met een CO₂-laser. De chemische en fysische samenstelling en eigenschappen leveren een temperatuursverdeling in het oppervlak van het fragment dat gemeten wordt met een IR-thermografisch meetsysteem. De respons wordt vervolgens met een computer vertaald naar een identiteit. De volgende kunststoffen kunnen worden geïdentificeerd: PE, PA6, PP, PTFE, PA12, PS, ABS, PC, PMMA en pvc.

De toepassing van LC-MS en MS/MS gekoppeld met verschillende atmosferische drukionisatietechnieken (ESI, APCI en APPI) is in een studie van Debrauwer et al. (2005) beschreven voor de analyse van BFR. De beste resultaten zijn verkregen met de negatieve ionisatiemethode voor de analyse van TBBPA. Echter, de positieve ionisatiemethode is het meest geschikt voor de analyse van mono- tot penta-BDE. Vooral de structuuropheldering en identificatie met bovengenoemde analysetechniek is beter dan met de meer gangbare GC-MS-techniek. De belangrijkste nadelen zijn: thermische labiliteit van met hoog gebromeerde aromatische PBDE en de slechte gevoeligheid van deze stofgroep. HBCDD is ook thermisch instabiel. Voor TBBPA is dit probleem op te lossen door

derivatisering. Succesvolle analyses van deze BFR zijn uitgevoerd met LC-MS met ESI. In LC-MS zijn ESI en APCI de meest toegepaste interfaces en ionisatietechnieken.

HBCDD wordt onder andere veel toegepast als BFR in AEEA. Technisch HBCDD is een mengsel van drie isomeren, te weten α -, β - en γ -HBCDD. De γ -HBCDD is met circa 70% de hoofdcomponent. De stof is zeer hydrofoob en heeft typische persistente eigenschappen van POP. Uit Zweeds onderzoek is duidelijk geworden dat de stof ook in het milieu (biologische matrices) aantoonbaar is en in de moedermelk.

Vanwege de schaal van toepassing en de gevaarseigenschappen hebben de onderzoekers Hu et al (2012) een kwantitatieve analysemethode ontwikkeld ter bepaling van het gehalte van HBCDD-isomeren in kunststoffen. De methode is geschikt voor de analyse van PE, PP, pvc, PS en ABS met gebruik van een LC-MS/MS instrumentele techniek en door gebruik van gelabelde componenten als interne standaard.

De methode bestaat uit een 16-uurs soxhletextractie door circa een 0,5 g kunststofmonster te extraheren met circa 250 ml n-hexaan-isopropanol (1:1). De extracten worden bij 40 °C ingedampt tot nagenoeg droog, waarna het residu wordt opgelost in 5,0 ml methanol en aangevuld met methanol tot 10 ml oplossing waaraan interne standaarden van gedeutereerd HBCDD zijn toegevoegd. Na filtratie over 0,22 μ m wordt 10 μ l in een LC-MS/MS-systeem geïnjecteerd. De chromatografie gebeurt met methanol-water (75:25) en acetonitril in de *reversed phase mode*. Het MS-systeem werkt met ESI-modus. De extractierendementen zijn vastgesteld door de XRF-analyse van de monsters op het totaalgehalte broom vooraf en na de soxhletextractie. Hieruit blijkt dat met een relatieve standaarddeviatie van 5% het rendement 96,4% en 97,3% is. De bepalingsgrens komt uit op 0,01, 0,005 en 0,005 mg/kg voor respectievelijk α -, β - en γ -HBCDD.

Wei et al. (2011) hebben een nieuwe geavanceerde analysemethode ontwikkeld voor de gehaltebepaling van BA, TBBPA, nonylfenol (NP) en hexabromocyclododecaan (HBCDD) in kunststofmaterialen van diverse elektrische- en elektronische apparaten zoals elektromotor, elektrische koker en een printplaat.

Als uitgangssituatie zijn de kunststofmonsters vermalen tot fijn poeder waarvan circa 1 g is gemengd met circa 5 g diatomite. Als extractievloeistof is een mengsel van MeOH en Toluene (50:50) gebruikt. Temperatuur en druk zijn 90 °C en 10,3 MPa. Het tijdprogramma was 5 min opwarmen tot ingestelde temperatuur en daarna 15 min op deze temperatuur (totaal 15 min) houden. Het eindextract wordt ingedampt tot 5 ml en vervolgens gefiltreerd over 0,22 μ m PTFE-filter en overgebracht in een monsterbuisje voor μ -HPLC-ESI-MS/MS-analyse. Diverse U-HPLC- en MS/MS-parameters zijn geoptimaliseerd om maximale prestaties van de analysemethode te verkrijgen. LOQ ligt voor de genoemde stoffen tussen 1,0 μ g/l (NP) en 5,0 μ g/l γ -HBCDD. De terugvinding op laag en hoog niveau is zeer goed met waarden tussen 88,7% en 105,5%. De onderzoekers concluderen dat de UHPLC-MS/MS een zeer snelle en nauwkeurige analysemethode is voor de gehaltebepaling van bovengenoemde stoffen in kunststoffracties van elektrische- en elektronische apparaten.

Williams geeft in een wetenschappelijk artikel (2010) de problematiek aan van de verwerking van printplaten afkomstig van AEEA. Printplaten bestaan voor circa 40 % uit metalen (onder andere koper, aluminium, ijzer, goud, zilver en palladium), voor 30 % uit keramische materialen en voor 30 % uit kunststoffen. De kunststoffen bestaan in de meeste printplaten uit glasvezelversterkt

epoxyresinpolymeer. Een andere variant is cellulosepapier versterkt fenolresinpolymeer. Printplaten kunnen ook bestaan uit keramische substraten, waarbij het substraat op zijn beurt weer is samengesteld uit ABS, epoxyresins, glasvezelversterkt plastic en keramisch materiaal. Al deze materialen hebben als bedoelde eigenschap dat ze de elektriciteit niet geleiden.

Het artikel bevat een fraai overzicht van de 'gemiddelde' samenstelling. Hierin worden de volgende kunststoffen genoemd: PE, PP, polyester, epoxy, pvc, PA en PTFE.

De epoxyresins kunnen bestaan uit: bisfenol-A (difunctioneel resin) en multifunctionele resins gebaseerd op fenol en cresol (bijvoorbeeld novolacs, BT-epoxyblends, cyanaatesters en polimiden). Als harders worden dicyanodiamide, 4,4-diminodifenylsulfon en 4,4-diaminodifenylmethaan gebruikt.

In de kunststoffen worden broomhoudende brandvertragers toegepast. Williams legt in zijn artikel daarbij het werkingsmechanisme uit van de brandvertraging. Bij een verhitting komen bij relatief lagere temperaturen dan die van thermische decompositie van de kunststof vrije broomradicalen vrij, dus voordat er brandbare gassen vrijkomen (afkomstig van de kunststof). De OH- en H-radicalen (met hoge energie-inhoud) die bij een verbranding gevormd worden, worden door de vrije broomradicalen door reactie verwijderd. Dit vermindert de hittevorming en dientengevolge de vorming van brandbare gassen. Aromatische BFR hebben betere vertragende eigenschappen dan de alifatische BFR.

Er zijn concentraties gemeten van het totale broom in printplaten en die in de gescheiden kunststoffractie. Ze variëren respectievelijk tussen 0,54% tot 8,38 % en 6,0 % tot 7,86 %.

Williams beschrijft het gebruik van pyrolyse als een thermische behandeling voor de scheiding van metalen en kunststoffen, waarbij de kunststoffen worden omgezet in kool, olie (brandstof of grondstof in petrochemische industrie) en gas (brandstof).

Pyrolyse is volgens Williams een alternatief voor meer gangbare methoden zoals verbranding bij circa 1200 °C, waarbij er een metaalfractie resteert, hydrometallurgisch door een behandeling met zuren of basen om de metalen op te lossen en vervolgens terug te winnen door elektrolyse, en mechanisch door shredderen en vermalen waarna de metaalfractie wordt teruggewonnen door magnetisme, elektrostatische scheiding, eddy current-scheiding en dichtheidsscheiding.

Pyrolyse is het verhitten van kunststoffen onder zuurstofarme condities bij 350-700 °C. Hieruit ontstaan kool, olie en gas. Er is een overzicht gegeven van de chemische samenstelling van koolwaterstoffen (KWS) en organobroomverbindingen in de olie. Het valt op dat er een grote verscheidenheid hiervan aangetoond is. In het pyrolysegas is op basis van FTIR-analyses van thermogravimetrische metingen bij temperaturen tussen 280 en 250 °C significante hoeveelheden van waterdamp, koolmonoxide, kooldioxide, ammoniak en waterstofbromide vastgesteld. Een deel van de organobroomverbindingen in de pyrolyseolie ontstaat volgens Williams door de reactie van het hydrogeenbromide (HBr) met de oliebestanddelen. Een onderzoek naar de massabalans van broom laat zien dat circa 55-60% als HBr in het pyrolysegas voorkomt, circa 45-50% in de pyrolyseolie en slechts een zeer klein aandeel in het residu (kool).

In andere studies is de massabalans bepaald waarbij het TBBPA tussen 270-370 °C voornamelijk als HBr en TBBPA vrijkomt. Boven 370 °C ontleedt de TBBPA volledig in HBr. In de pyrolyseolie is gemiddeld circa 14% organobroomverbindingen aanwezig. Het residu bevat opnieuw nauwelijks nog aantoonbare hoeveelheden. Om het hergebruik van pyrolyseolie mogelijk te maken, zijn diverse debrominatiemethoden in zwang, zoals het gebruik van katalysatoren tijdens de pyrolyse (bijvoorbeeld calciumkoolstof, Na-Y-zeoliet).

Ook succesvol zijn KOH en NH₃.

Williams geeft in het artikel aan dat TBBPA de meest toegepaste BFR in printplaten is.

Yin et al. geven in een artikel (2011) een effectieve methode van de debrominatie van de kunststofmaterialen in printplaten door het gebruik van een hydrothermische methode. Experimenten zijn uitgevoerd met circa 1 g fijngemalen kunststoffen van de printplaten in een zogeheten zoutbad van een 1:1-mengsel van NaNO₃ en KNO₃ bij een temperatuur tussen de 200 °C en 550 °C. De reacties gebeuren in een reactievat van circa 5,7 ml geplaatst in een zoutbad. Bij een temperatuur van 360 °C en 400 °C is volledige debrominatie opgetreden in de olieproducten van de behandeling. De analyses zijn uitgevoerd met GC-MS van de olievloeistoffen. Met SEM is de morfologie van onbehandelde en behandelde epoxyresins met BFR bestudeerd.

De onderzoeksgroep concludeert dat de decompositie van BFR twee mechanismen bevat, te weten hydrolyse bij lage temperatuur en pyrolyse bij hogere temperatuur. De gebromeerde epoxyresin resulteert bij lage temperatuur in bisfenol-A, broomfenol, isopropylfenolmonomeer enzovoort. Bij hogere temperatuur ontstaan fenol, cresolen en andere klein-moleculaire componenten zonder broom.

In een recente studie van het Instituut voor Milieuvraagstukken van de Vrije Universiteit van Amsterdam is een nieuw ontwikkelde screeningsmethode gebruikt voor de bepaling van de aan- en afwezigheid van de PBDE. Hiervoor heeft de onderzoeksgroep gebruikt gemaakt van *direct probe coupled to atmospheric pressure chemical ionization-high resolution time of flight mass spectrometry, APCI-HR-TOF-MS* (Ballesteros-Gomez et al, 2013). De monsters met aangetoonde POP-BDE zijn geselecteerd voor kwantitatieve chemische analyse van de gehalten van de individuele PBDE congenere door middel van oplossing of extractie van de kunststof monsters met een organisch oplosmiddel. De PBDE in de extracten zijn vervolgens gemeten met GC-ENCI-MS.

5.3 Discussie en conclusie

Uit een inventarisatie van recente wetenschappelijke publicaties kan geconcludeerd worden dat er veel onderzoeken gebeuren in de ontwikkeling van analysemethoden voor de gehaltebepaling van individuele BFR in gangbare kunststofsoorten en blends hiervan in AEEA.

De meest voor de hand liggende methode voor de gehaltebepaling van BFR in kunststoffen is een nauwkeurige GC-MS-analyse. Een goed alternatief is de LC-MS-analyse die geschikt is voor de thermisch minder stabiele BFR. Beide analysetechnieken munten uit in een goed scheidend vermogen van stofgroepen of mengsels van BFR tot de individuele BFR. De selectiviteit is daarmee zeer goed. Verder zijn de technieken geschikt om tot zeer lage concentraties (orde van grootte 0,05 tot 0,1 mg/kg) BFR in kunststoffen te detecteren, te identificeren en te kwantificeren.

Veel winst in de analysetijd is er te bereiken door de ontsluiting van BFR in kunststoffen tijdens de monstervoorbehandeling te verbeteren. In plaats van langdurige vloeistofextracties (circa 16 uur) zijn er succesvolle extractietechnieken mogelijk met ASE en MAE. Extractietijden kunnen extreem verkort worden tot slechts 15 min. In plaats van atmosferische omstandigheden kan men met de genoemde technieken een veel hogere druk en temperatuur toepassen, waardoor het extractierendement sterk is te verbeteren in aanzienlijk kortere tijden.

De kracht van de nauwkeurige metingen komt vooral goed tot zijn recht indien

deze worden voorafgegaan door screening op het totaalgehalte aan broom. Hiervoor leent de XRF zich uitstekend. Deze analysetechniek kent grote voordelen zoals de niet destructieve behandeling van het analysemateriaal, de korte analysetijden (tussen 5 en 15 min), de mogelijkheid tot on-site metingen (met handheld-meetapparaten) en bepalingsgrenzen (enkele mg/kg) die nog ruim onder de RoHS-grenswaarde van 0,1 % van PBB en PBDE liggen. De NEN-EN-IEC-62321 en aanvullende IEC voorschriften beschrijven bovengenoemde aanpak. De XRF meetmethode is beperkt in zijn selectiviteit voor broomverbindingen, zodat bij verdachte meetwaarden altijd een nauwkeurige analyse noodzakelijk is voor de gehaltebepaling van de afzonderlijke broomverbindingen. Een nieuwe screeningsmethode is succesvol toegepast voor de analyse van PBDE in kunstoffracties door middel van *direct probe*-APCI-HR-TOF-MS. Deze meetmethode is geschikt om de aan- of afwezigheid van gebromeerde brandvertragers aan te tonen in vaste stof monsters van kunststof materialen. De aantoonbaarheidsgrens ligt op 0,025 massaprocent. Voor kunststofherkenning (zowel BFR-rijk als BFR-arm) lenen zich technieken als FT-IR, NIR, optische microscopie, FIB-SEM, XRF-SEM, XRF-diffractie en XRF-transmissie als geschikte identificatieanalysetechnieken.

Het RIVM valt op dat ondanks de vele voorbeelden van methodeontwikkeling er nog betrekkelijk weinig validatieonderzoeken van ontwikkelde analysemethoden zijn gepubliceerd. Hierin zou nog een slag moeten worden gemaakt om tot standaardisatie te kunnen overgaan. Dit impliceert tegelijkertijd dat er nog geen grootschalige toepassing is van de analysemethoden ter bepaling van de BFR. Verder is het nodig om goede bemonsteringsmethoden vast te stellen. Dit is van belang indien er op het kritische moment tijdens het be- en verwerkingsproces grote stromen van gescheiden kunststoffen uit AEEA de aard en omvang van BFR gemeten moeten worden. We verwijzen naar de NEN-EN 14899 'Characterisation of waste – Sampling of waste materials – Framework for the preparation and application of a Sampling Plan'. In deze norm is tevens een verwijzing gemaakt naar de vijf technische normen CEN/TR 151310 1 tot en met 5, die elk nauwkeurig de procedures beschrijven. De normen zijn bedoeld voor het maken van een selectie en de toepassing van criteria voor bemonsteringen onder verschillende omstandigheden, de bemonsteringstechnieken, de (sub)bemonsteringen in de praktijk, de bemonstering van afvalstoffen en materialen in verpakkingen, bij de opslag, tijdens het transport en bij de aflevering.

Het spreekt voor zich dat de meetstrategie tijdens de procescontrole zo ingericht moet zijn dat er betrouwbare en snelle (screenende) metingen toegepast kunnen worden. Bij meetwaarden boven een (waarschuwing)waarde moet het signaal zijn om een nauwkeurige meting uit te voeren ter bepaling van de aard en omvang van de individuele BFR.

Het RIVM heeft ook contact gehad met Wecycle over de praktijk in Nederland. In Nederland vinden geen continue metingen plaats voor het bepalen van de aard en omvang van BFR vóór, tijdens en na de bewerkingsprocessen van de scheiding en verwerking van de materialen en componenten van AEEA.

6 Conclusie

Wat zijn de gevaarseigenschappen van de diverse soorten gebromeerde brandvertragers in kunststofafval dat afkomstig is uit elektrische- en elektronische apparaten? Welke relatie heeft dit tot de grenswaarden zoals in de EURAL en in andere (Europese) regelgeving?

Veel toegepaste "Brominatid Flame Retardants" (BFR) zoals PBB, PBDE, HBCDD, DBDPE, TBBPA en 2,4,6-TBP hebben overeenkomstige fysische, chemische en toxicologische stoffeigenschappen, waaronder een slechte wateroplosbaarheid (lipofiel), hoge Kow-waarde (vanaf 5,0 tot 10 of nog hoger), lage vluchtigheid, persistentie, bioaccumulatie, chemische stabiliteit, hormoontoxisch (schildklier), neurotoxisch (uitgezonderd TBBPA en 2,4,6-TBP) en mogelijk kankerverwekkend (levertumoren) voor PBB, PBDE en HBCDD. Als we een indeling maken naar de veertien gevaarseigenschappen in de Regeling EURAL volgens de systematiek van de EURAL, dan zijn de te benoemen gevaren bij blootstelling aan bovengenoemde BFR: schadelijk, giftig, (mogelijk) kankerverwekkend en milieugevaarlijk. De BFR zijn milieugevaarlijk vanwege de toxiciteit voor aquatische organismen en de slechte afbreekbaarheid (persistentie) in het milieu.

In een situatie van ongecontroleerde verwerking van de AEEA, waarbij niet de best beschikbare technieken zijn ingezet, kunnen BFR gevaarlijk zijn. Zo kan een onvolledige verbranding van de kunststoffen met BFR de vorming en verspreiding van gebromeerde dioxinen en furanen in de leefomgeving veroorzaken. Deze stoffen zijn zeer giftig voor mens en milieu. Diverse onderzoeksgroepen hebben verhoogde meetwaarden in de leefomgeving aangetoond en hebben hierover gepubliceerd.

In de POP Verordening zijn tetra-, penta-, hexa- en hepta-BDE, stoffen die vallen onder PBDE, en hexabroombifenyyl, vallend onder de PBB, opgenomen als persistente organische verbindingen (POP). Productie en gebruik van deze stoffen is daarmee verboden en afval dat deze stoffen bevat dient vernietigd te worden of dusdanig behandeld te worden dat ze irreversibel getransformeerd worden.

De (meest kritische=laagste) grenswaarden uitgedrukt in massaprocenten kunnen op basis van de Eural methodiek en de POP Verordening voor de volgende BFR vastgesteld worden.

Tabel 7; *Kritieke grenswaarden van veel voorkomende gebromeerde brandvertragers in AEEA opgegeven in massaprocenten*

Stof	CAS-nummer	Regeling Eural	EU 850/2004	Bindende ^a grenswaarde
PBB	67774-32-7	≥ 1%	geen	nee
PBDE	geen	geen	≥ 0,1%	nee
HBB	36355-01-8	geen	≥ 0,005 %	ja
Penta-BDE	32534-81-9	≥ 0,25%	geen	ja
Octa-BDE	32536-52-0	≥ 0,5%	geen	ja
Deca-BDE	1163-19-5	≥ 1%	geen	nee
DBDPE	84852-53-9	≥ 25%	geen	nee
HBCDD	25637-99-4	≥ 5%	geen	ja
TBBPA	79-94-7	≥ 0,25%	geen	ja
2,4,6-TBP	118-79-6	≥ 0,25%	geen	nee

a) Definitieve grenswaarden vermeld in Verordening (EU) Nr. 850/2004 en Eural grenswaarden gebaseerd op Europese geharmoniseerde CLP classificatie zijn bindend. In het kader van Verordening (EU) Nr. 850/2004 voorgestelde grenswaarden en Eural grenswaarden gebaseerd op CLP zelfclassificaties van bedrijven zijn in dit kader niet bindend.

Kunststofafval met brandvertragers die de aangegeven EURAL grenswaarden overschrijden, dienen als gevaarlijk afval te worden beschouwd. De grenswaarden volgens de systematiek van de EURAL en gebaseerd op de geharmoniseerde gevaarsindeling zijn bindend. De aanbevolen grenswaarden op basis van de zelfclassificatie zijn niet-bindend.

De grenswaarde van HBB is volgens de POP Verordening bindend. Die van PBDE-totaal is een recent voorgestelde grenswaarde en komt ter vervanging van de eerder voorgestelde grenswaarden van tetra-, penta-, hexa- en hepta-BDE van elk 200 mg/kg (ofwel 0,02 %). De BFR waarvoor op basis van de systematiek van de EURAL en de POP Verordening geen grenswaarden zijn vastgesteld, zijn ingeval van ongecontroleerde verbranding niet minder gevaarlijk dan de overige BFR. Van het kunststofafval met BFR waarvoor geen grenswaarden gelden is niet aan te geven vanaf welke concentratie er sprake is van gevaarlijk afval.

In welke afvalstromen afkomstig van elektrische- en elektronische apparaten (bijvoorbeeld een categorie apparaten) worden deze soorten brandvertragers aangetroffen en welke stromen bevatten de hoogste percentages BFR ?

Op basis van de recente wetenschappelijke publicaties van de chemische samenstellingsanalyses naar de aard en omvang van BFR in AEEA, is de conclusie, dat in vrijwel alle apparaten met kunststoffen brandvertragers kunnen voorkomen. De combinatie van metingen van het totale broomgehalte en die van meer selectieve metingen op individuele organobroomverbindingen tonen effectief aan dat de BFR vooral voorkomen in kunststoffen van televisietoestellen, computerschermen (CRT- en platte schermen), overige computerhardware zoals toetsenborden, printers, adapters en muizen, overige niet genoemde IT-apparatuur, telecommunicatieapparatuur zoals telefoons en in onderdelen zoals printplaten en condensatoren.

De meest voorkomende kunststofsoorten in AEEA zijn ABS, PC, PP en (HI)PS. Vaak gaat het om *blends* (mengsels) van kunststofsoorten zoals ABS/PC of ABS/HIPS. In koffiemachines en broodroosters is PP dominant, in stofzuigers en computers ABS en in laptops en mobiele telefoons ABS/PC.

Typische BFR in kunststoffen van bovengenoemde AEEA die regelmatig worden aangetoond, zijn penta-, octa-, nona- en decabroomdifenylethers, tetrabroombisfenol-A, hexabroomcyclododecaan en hexapolybroombifenyl.

Tevens worden er door de industrie steeds nieuwe alternatieve BFR ontwikkeld en toegepast. De chemische screeningsanalyses door de toepassing van XRF en HR GC-MS of LC-MS geven in enkele studies hier ook blijk van.

Er is een consistent beeld van de categorie AEEA die de hoogste concentraties aan BFR bevatten. Dit zijn voornamelijk de bekasting van televisietoestellen en CRT-monitoren. De aangetroffen BFR zijn PBDE (polybroomdifenylethers) waarvan de deca-BDE tot in de orde van grootte 10 % kan bedragen. Een goede tweede is TBBPA in eveneens voornoemde apparaten. Er worden meetwaarden genoemd tot circa 2 massaprocent. Beide stoffen komen vooral voor in ABS en HIPS of in blends met ABS. Printplaten die vervaardigd zijn van glasfiber-epoxyresins bevatten vrijwel altijd het covalent gebonden TBBPA.

Concluderend kan worden gesteld dat kunststofonderdelen afkomstig van televisietoestellen, CRT-monitoren, toetsenborden, printers, adapters, muizen, telefoons, glasfiber printplaten en condensatoren risicovolle stromen betreffen waarin BFR-grenswaarden worden overschreden, dan wel hoge concentraties aan BFR zonder grenswaarden worden aangetroffen.

Welke methoden, die uitvoerbaar zijn voor de handhaving, zijn er om de aanwezigheid van gevaarlijke brandvertragers te meten? In welke mate levert de XRF-analyse hiervoor betrouwbare resultaten op?

Uit een inventarisatie van recente wetenschappelijke publicaties staat vast dat er veel onderzoeken gebeuren in de ontwikkeling van analysemethoden voor de gehaltebepaling van individuele BFR in gangbare kunststofsoorten en blends hiervan in AEEA. Tegelijkertijd stelt het RIVM vast dat er nauwelijks resultaten van validatieonderzoeken zijn gepubliceerd.

De meest voor de hand liggende methode voor de gehaltebepaling van BFR in kunststoffen is een nauwkeurige GC-MS-analyse. Een goed alternatief is de LC-MS-analyse die geschikt is voor de thermisch minder stabiele BFR. Beide analysetechnieken munten uit in een goed scheidend vermogen van stofgroepen of mengsels van BFR tot de individuele BFR. De selectiviteit is daarmee zeer goed. Verder zijn de technieken geschikt om tot zeer lage concentraties (orde

van grootte 0,05 tot 0,1 mg/kg) BFR in kunststoffen te detecteren, te identificeren en te kwantificeren. Veel winst in de analysetijd is te bereiken door de ontsluiting van BFR in kunststoffen tijdens de monstervoorbehandeling te verbeteren. In plaats van langdurige vloeistofextracties (circa 16 uur) zijn er succesvolle extractietechnieken mogelijk met ASE (assisted solvent extraction) en MAE (microwave assisted extraction). Extractietijden kunnen extreem verkort worden tot slechts 15 minuten. In plaats van atmosferische omstandigheden kan men met de genoemde technieken een veel hogere druk en temperatuur toepassen, waardoor het extractierendement sterk is te verbeteren in aanzienlijk kortere tijden.

De kracht van de nauwkeurige metingen komt vooral goed tot zijn recht indien deze worden voorafgegaan door screenende metingen op het totaalgehalte van broom. Hiervoor leent de XRF-analyse zich uitstekend. De analysetechniek kent grote voordelen. Er zijn mogelijkheden van non-destructie behandeling van het analysemateriaal, korte analysetijden (tussen 5 en 15 min), on-site metingen (met handheld-meetapparaten) en het bereiken van voldoende lage bepalingsgrenzen (enkele mg/kg) die nog ruim onder de RoHS-grenswaarde van 0,1 massaprocent voor PBB en PBDE liggen. De XRF meetmethode is beperkt in zijn selectiviteit voor broom-verbindingen, zodat bij verdachte meetwaarden altijd een nauwkeurige analyse noodzakelijk is voor de gehaltebepaling van de afzonderlijke broom-verbindingen. De combinatie van screeningsanalyse met XRF en de nauwkeurige selectieve analyse van de individuele BFR met GC-MS wordt in NEN-EN-IEC 62321 - *Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)* - voorgeschreven. Een nieuwe succesvolle screeningsmethode voor de kwalitatieve analyse van PBDE in monsters van kunststofmaterialen is ontwikkeld volgens de analysetechniek *direct probe-APCI-HR-TOF-MS*. Deze techniek is ook geschikt voor de analyse van andere gebromeerde brandvertragers.

Voor kunststofherkenning (zowel BFR-rijk als BFR-arm) lenen zich technieken als FT-IR, NIR, optische microscopie, FIB-SEM, XRF-SEM, XRF-diffractie en XRF-transmissie als geschikte identificatieanalysetechnieken.

Verder is het belangrijk om goede bemonsteringsmethoden vast te stellen. Dit is van belang indien er tijdens het be- en verwerkingsproces grote stromen van gescheiden kunststoffen uit AEEA de aard en omvang van BFR gemeten moeten worden. Het RIVM verwijst naar de NEN-EN 14899 (en) Characterisation of waste – Sampling of waste materials – en de vijf technische normen CEN/TR 151310 1 tot en met 5.

Het spreekt voor zich dat de meetstrategie tijdens de procescontrole zo ingericht moet zijn dat er betrouwbare en snelle (screenende) metingen toegepast kunnen worden. Meetwaarden boven een (waarschuwing)waarde moeten het signaal zijn om een nauwkeurige meting uit te voeren voor de bepaling van de concentraties aan de individuele BFR

Lijst afkortingen

ABS	Acrylonitril-butadien-styreen
AEEA	Afgedankte Elektrische- en Elektronische Apparaten
APCI	Atmosferische druk chemische ionisatie
APPI	Atmosferische druk foto-ionisatie
ASE	Assisted Solvent Extraction
ATR-FTIR	FTIR op basis van interne reflectie van infrarood straling in monsters (Attenuated Total Reflectance – FTIR)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registration
BA	Bisfenol A
BDE-99	Pentabroomdifenylether
BDE-209	Decabroomdifenylether
BEEA	Besluit beheer elektrische- en elektronische apparatuur
BIG	Brandweer Informatiecentrum Gevaarlijke stoffen
BFR	Bromo Flame Retardants (Gebromeerde brandvertragers)
BMDL	Benchmarkdosislimiet
Br Indian	gebromeerd indaan
CaO	Calciumoxide (ongebluste kalk)
CEN	European Committee for Standardization
CEN/TR	European Committee for Standardization/Technical Report
CO ₂	Koolstofdioxide
CPU	Central Processing Unit
CRT	Cathode Ray Tube (kathodestraalbuis)
DBDPE	Decabroomdifenylethaan
Deca-BDE	Decabroomdifenylether
EEA	Elektrische- en Elektronische Apparaten
EFSA	European Food Safety Authority
EMPA	Zwitsers onderzoeksinstituut voor materialen en technologie
ESI	Electrosprayionisatie
EU	Europese Unie
EU-GHS	European Union - Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals
EURAL	Europese Afvalstoffenlijst
EVOA	Europese Verordening Overbrenging Afvalstoffen
FIB-SEM	Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope
FR's	Flame Retardants (brandvertragers)
FT-IR	Fourier Transform-Infraroodspectrometrie
GC-ENCI-MS	Gaschromatography with electron capture negative ionization technique and mass spectrometry detection
GC-MS	Gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
GC-MS/MS	Gaschromatografie gekoppeld aan twee dimensionale massaspectrometrie
HBB	Hexabroombifenyl
HBCDD	Hexabroomcyclododecaan
HBr	Hydrogeenbromide ofwel waterstofbromide
Hexa-BDE	hexabroomdifenylether
Hepta-BDE	Heptabroomdifenylether
HIPS	High Impact Polystyreen
HPLC-MS	High Performance Liquid Chromatography-Massaspectrometrie
HPLC-UV	High Performance Liquid Chromatography-Ultra Violet

	detectie
HR GC-MS	Hoge Resolutie Gaschromatografie-Massaspectrometrie
H-codes	Gevaarsteigenschappen
iBPBCD	Isobutoxypentabromocyclododecaan
ICT	Informatie- en computertechnologie
ILT	Inspectie Leefomgeving en Transport
IPA	Isopropyl Alcohol
IT	Informatietechnologie
i-TEQ	Toxiciteitsequivalenten van 17 congenere van dioxinen
KOH	Kaliumhydroxide
Kow	Octanol-water verdelingscoëfficiënt
KWS	Koolwaterstoffen
LAP	Landelijk Afvalbeheer Plan
lcd	Liquid crystal display
LC-MS	Vloeistofchromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
LC-MS/MS	Vloeistofchromatografie gekoppeld aan twee massaspectrometers
LD50	Lethal (dodelijke) Dosis voor 50% van de onderzoeksobjecten
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
Log Kow	Logaritme van Kow
LOQ	Limit of Quantitation
MAE	Microwave Assisted Extraction
MeOH	Methanol
mg/kg	Milligram per kilogram
MPa	Megapascal
NEN-EN	Nederlandse Norm en Europese Norm
ng/kg	Nanogram per kilogram
ng/m ³	Nanogram per kubieke meter
NH ₃	Ammoniak
NIR	Nabij Infra Rood spectrometrie
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEL	No Observed Effect Level
NP	Nonylfenol
OECD-SIDS	Organisation for Economic Co-Operation and Development - Screening Information Data Sheet
OESO	Organisatie voor Economische Samenwerking Ontwikkeling
Octa-BDE	Octabroomdifenylether
PA	Polyacrylaat
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PBB	Polybroombifenylen
PBDD	Polybroomdibenzodioxinen
PBDF	Polybroomdibenzofuranen
PBDE	Polybroomdifenylethers
PBT	Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch
PC	Polycarbonaat
PCB	Polychloorbifenylen
PCDD	Polychloordibenzodioxinen
PCDF	Polychloordibenzofuranen
PE	Polyetheen
Penta-BDE	Pentabroomdifenylether
pg/m ³	Picogram per kubieke meter
PMMA	Polymethylmethacrylaat
POP	Persistente Organische Verontreinigende Stoffen

	(Persistent Organic Pollutants)
ppm	Parts per million (delen per miljoen)
PP	Polypropyleen
PS	Polystyreen
PTFE	Polytetrafluorethyleen
PVC	Polyvinylchloride
REACH	Registratie, evaluatie en autorisatie van chemische stoffen
REEA	Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RoHS	Richtlijn 2002/95/EG betreffende beperking van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen in elektrische- en elektronische apparatuur). Per 8 juni 2011 is deze vervangen door Richtlijn 2011/65/EU.
R-zinnen	Risico-zinnen
S-zinnen	Safety-zinnen (veiligheidsaanbevelingen)
TBBP	Tetrabroombisfenol
TBBP-A	Tetrabroombisfenol-A
TBP	Tribroomfenol
THF	Tetrahydrofuraan
TOF-SIMS	Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry
TSH	Thyroidstimulerend hormoon
tv	Televisie
2,4,6-TBP	2,4,6-tribroomfenol
µg/kg	Microgram per kilogram
µ-HPLC-ESI-MS/MS	micro hoge druk vloeistofchromatografie voorzien van electrospray interface en gekoppeld twee dimensionaal massaspectrometrie
US-EPA	United States – Environmental Protection Agency
WEEE	Waste Electronic and Electric Equipment
WHO	Wereldgezondheidsorganisatie
XRF	Röntgenfluorescentiespectrometrie
XRF-SEM	X Ray Fluorescence Spectrometry coupled with Scanning Electron Microscope

Literatuur

www.rivm.nl/rvs/Stoffenlijsten/NL_Prioritaire_stoffen

<http://www.wecycle.nl/>

<http://eur-lex.europa.eu/nl/index.htm>

http://www.toxic.nl/Media/Library/Documents/CMR_stoffen_procedure_versie_6.pdf

http://www.infomil.nl/onderwerpen/duurzame/bbt-ippc-brefs/brefs-bbt-conclusies/virtuele_map/verbranding/

<http://www.rivm.nl/rvs/>

<http://wetten.overheid.nl/zoeken/>

http://www.rivm.nl/rvs/Gevaarsindeling/EU_GHS

<http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals>

Arnold J.C., T.Watson, S. Alston, M. Carnie, C. Glover (2010) The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. *Polymer Testing*, 29: 459-470.

Ballesteros-Gómez, A., J. De Boer, P.E.G. Leonards (2013) Novel analytical methods for flame retardants and plasticizers based on gas chromatography, comprehensive two-dimensional gas chromatography, and direct probe coupled to atmospheric pressure chemical ionization-high resolution time-of-flight-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 85 (20), 9572-9580

Basel convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, 22 maart 1989, website www.wetten.overheid.nl.

Basha, S., Z.V.P. Murthy (2010) Hexabromocyclododecane in the environment – Issues and challenges. *Indian J. Environmental Protection*, 30 nr.3: 234-253. BIG, Brandweer Informatiecentrum Gevaarlijke stoffen) Kaleidos 2011. RIVM bibliotheek; digitale stoffendatabank.

Billigiri S (2007) RoHS Screening via XRF technology: A guideline to selecting systems. *Technically Speaking*.

Borms, R., P.Georlette (2001) Innovations in Flame Retardants Brominated Flame Retardants: Trends and Environmental Behaviour. *Kunststoffe plast Europe* 99.

Burmester, I., K.Engel (1994) Lasergestutzte erkennung im abfallsortierprozeB. *Materialprufung*, 36: 9.

CEN/TR 15310-1 (2006) Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions.

CEN/TR 15310-2 (2006) Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Part 2: Guidance on sampling techniques.

CEN/TR 15310-3 (2006) Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Part 3: Guidance on procedures for sub-sampling in the field.

CEN/TR 15310-4 (2006) Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Part 4: Guidance on procedures for sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.

CEN/TR 15310-5 (2006) Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan.

Covaci, A., S.Voorspoels, L.Ramos, H.Neels, R.Blust (2007) Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natura compounds. *Journal of Chromatography A*, 1153: 145-171.

Debrauwer, L., A.Riu, M.Jouahri, E.Rathahao, I.Jouanin, J.PAntignac, et al, (2005) Probing new approaches using atmospheric pressure Photo ionization for the analysis of brominated flame retardants and their related degradation products by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1082:98-109.

EMPA, (2010) RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. EMPA, Materials Science & Technology Final Report 17 september.

EU, (1967) Europese Richtlijn 67/548/EEG betreffende wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen inzake de indeling, de verpakking en het kenmerken van gevaarlijke stoffen, 27 juni 1967.

EU, (2002) Europese Richtlijn 2002/96/EG, betreffende afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur (AEEA), 27 januari 2003.

EU, (2003) Europese Richtlijn 2003/11 tot vierentwintigste wijziging van Richtlijn 76/769/EEG van de Raad inzake de beperking van het op de markt brengen en van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten (pentabroomdifenylether, octabroomdifenylether), 6 februari 2003.

EU, (2002) Europese Richtlijn 2002/95/EG betreffende beperking van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen in elektrische- en elektronische apparatuur, 27 januari 2003.

EU, (2004) Verordening (EG) nr. 850/2004 betreffende persistente organische verontreinigende stoffen en tot wijziging van Richtlijn 79/117/EEG. van het Europese parlement en de raad van 29 april 2004

EU, (2008) Verordening (EG) Nr. 1272/2008 betreffende de indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels tot wijziging en intrekking van de Richtlijnen 67/548/EEG en 1999/45/EG en tot wijziging van Verordening (EG) nr. 1907/2006. PB L353/1, 31 december 2008.

EU, (2005) Europese Richtlijn 2005/32/EG betreffende de totstandbrenging van een kader voor het vaststellen van eisen inzake ecologisch ontwerp voor energieverbruikende producten en tot wijziging van Richtlijn 92/42/EEG van de Raad en de Richtlijnen 96/57/EG en 2000/55/EG van het Europees Parlement en de Raad, 6 juli 2005.

EU, (2011) Europese Richtlijn 2011/65/EU betreffende beperking van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen in elektrische- en elektronische apparatuur, 8 juni 2011.

EU, (2012) Europese Richtlijn 2012/19 betreffende afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur (AEEA), 4 juli 2012

European Commission Directorate-General Environment, (2010) Frequently Asked Questions (FAQs) on Regulation (EC) 1013/2006 on shipments of waste.

Heeb, N.V., H.Graf, W. B.Schweizer, P. Lienemann (2010) Isobutoxy-pentabromocyclododecanes (iBPBCDs): a new class of polybrominated compounds. *Chemosphere*, 78: 950-957.

Holbrook, R.D., J.M. Davis, K.C.K. Scott, C. Szakal (2012) Detection and speciation of brominated flame retardants in high-impact polystyrene (HIPS) polymers. *Journal of Microscopy*, 246: 143-152.

Hu D., X.Hu, J.Li, P.Wang, S.Guo (2012) Determinations of Hexabromocyclododecane (HBCDD) isomers in plastic products from China by LC-MS/MS. *Journal of Liquid Chromatography & related Technologies*.

ICL Industrial Products, (2012) Flame Retardants..

IEC 62321-2, Determination of certain substances in electrotechnical products-part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation, june 2013

IEC 62321-3-1, Determination of certain substances in electrotechnical products-part 3-1: Screening- Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry, june 2013

IEC 62321-3-2 Determination of certain substances in electrotechnical products-part 3-2: Screening- Total bromine in polymers and electronics by combustion - ion chromatography(C-IC), june 2013

IEC 62321-4, Determination of certain substances in electrotechnical products-part 4: Determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS, june 2013

IEC 62321-5, Determination of certain substances in electrotechnical products-part 5: Determination of cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES, ICP-AES and ICP-MS, june 2013

IPTS (2011) End of Waste criteria for waste plastic for conversion. Technical Proposals, First working document November 2011.

IVM, Institute for environmental Studies. POP stream, POP-BDE waste streams in the Netherlands: analysis and inventory. IVM en IVAM (publicatie in voorbereiding)

Kajiwara, N., Y.Noma, H.Takigami (2011) Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 1250-1259.

Law, R.J., C.R. Allchin, J.de Boer, A.Covaci, D.Herzke, P.Lepom, et al, (2006) Levels and Trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64: 187-208.

Landelijke Afvalbeheerplan 2009-2021 Naar een materiaalketenbeleid, bijlagen, Sectorplan 71 Afgedankte elektrische- en elektronische apparatuur 16 februari 2010.

Ma, J., R.Addink, S.H. Yun, J.P. Cheng, W.H. Wang, K. Kannan, (2009) PBDD/Fs and PBDE in soil, vegetation, workshop-floor dust and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in Eastern China. *Environ Sci Technol.* 2009, 43, 7350-7356.

Martinho, G., A.Pires, L.Saraiva, R.Ribeiro (2012) Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. *Waste Management*, 32: 1213-1217.

Ministerie VROM, (2001) Handreiking EURAL.

Molto, J., S.Egea, J.A.Conesa, R.Font (2011) Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts. *Waste Management*, 31: 2546-2552.

NEN-EN-IEC 62321, 2009, - Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers). Nederlands Normalisatie Instituut (NEN), april 2009.

NEN-EN 14899 (en), 2005, Characterisation of waste –Sampling of waste materials- Framework for the preparation and application of a sampling plan. Nederlands Normalisatie Instituut (NEN).

Ozer E.T., M.A.Cimenoglu, S.Gücer (2011) Determination of cadmium, chromium, lead and mercury in polyethylene en propylene after xylene treatment by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Instrumentation Science and Technology*, 39: 357-367.

Papachlimitzou, A., J.L. Barber, S.Losada, P.Bersuder, R.J. Law (2012) A review of the analysis of novel brominated flame retardants. *Journal of Chromatography A*, 1219: 15-28.

RIVM, (2005) Risico's voor milieu en gezondheid bij de verwerking van kabelafval in China. Briefrapportnummer 20050674.

RIVM, (2006) Kunststofafval. Briefrapportnummer 20060014 IMD mhb.

RIVM, (2006) Brominated Flame Retardants: occurrence, dietary intake and risk assessment. Rapportnummer 320100002/2006.

RIVM, (2011) Criteria voor Zeer Zorgwekkende Stoffen. Briefrapport nummer 601357004/2011.

RIVM, (2012) Gebromeerde brandvertragers. Document.
<http://www.rivm.nl/rvs/Stoffenlijsten/>

Salhofer, S., M.Tesar, (2011) Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria. Journal of hazardous materials, 186: 1481-1488.

Townsend, T.G., (2011) Environmental issues and management strategies for waste electronic and electrical equipment. Journal of the Air & Waste Management Association, 61: 587-610.

Vega, C.G. de, L. Lobo, B. Fernandez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel (2012) Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry for the screening of polymer-based coatings containing brominated flame retardants. J. Anal. At. Spectrom, 27: 318-326.

Vilaplana, F., A.Ribes-Greus, S.Karlsson (2009) Microwave-assisted extraction for qualitative and quantitative determination of brominated flame retardants in styrenic plastic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE). Talanta, 78:33-39.

VRM, (2011) Monitoringsrapportage ICT-Milieu 2009 nader bekeken, Inspectie rapport 28 september 2011

VRM, (2004) Regeling beheer elektrische- en elektronische apparatuur

Wäger, P.A., M.Schluep, E.Müller, R.Gloor (2011) RoHS regulated substances in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment. Environmental Science & Technology, 46: 628-635.

WEEE forum, (2011) WEEELABEX normative document on treatment V9.0.

Wei, B., R.Yang, W.Yu, H.Gao, T.B.J. Li (2011) Analysis of environmental toxic substances in electrical and electronic products by ultra high performance liquid Chromatography with tandem triple quadrupole mass spectrometry and accelerated solvent extraction. Journal of liquid Chromatography & related technologies 34: 1838-1849.

Williams, P.T. (2010) Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. Waste Biomass Valor, 1:107-120.

Yin, J., G.Li, W.He, J.Huang, M.Xu (2011) Hydrothermal decomposition of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92:131–136.

Bijlage A: Gebromeerde brandvertragers en de toxicologie

Algemeen

Gebromeerde brandvertragers (brominated flame retardants, BFRs) kunnen worden onderscheiden in enerzijds 'additieve' verbindingen en anderzijds 'reactieve'. De additieve BFRs bevinden zich in ongebonden toestand in de kunststofmatrix en kunnen daarom, zoals ook uit de literatuur blijkt, vrijkomen uit het materiaal. De reactieve BFRs daarentegen hebben covalente binding met de kunststof en ontsnappen daarom minder gemakkelijk.

Diverse groepen BFRs kunnen worden onderscheiden. De oudste groep zijn de polygebromeerde bifenylen (PBBs). Dit zijn de gebromeerde analogen van de bekende polygechloreerde bifenylen (PCBs). De tot voor kort belangrijkste groep van BFRs zijn de gepolybromeerde difenylethers (PBDE). Een verdere belangrijke BFR is de verbinding hexabroomcyclododecaan (HBCD). De PBBs, PBDE en HBCD zijn alle additieve BFRs. Een verdere additieve BFR is decabroomdifenyylethaan. Een in recente jaren belangrijker geworden BFR is tetrabroombisfenol-A (TBBPA) en daarvan afgeleide verbindingen. BBPA en derivaten zijn reactieve BFRs.

In het onderstaande worden de toxicologische en toxicokinetische eigenschappen van gepolybromeerde bifenylen, gepolybromeerde bifenylethers, hexabroomcyclododecaan, tetrabroom bisfenol-A, decabroomdifenyylethaan, 2,4,6 tribroomfenol. kort beschreven. De primaire informatiebron deze beschrijving zijn de toxicologische beoordelingen die EFSA in recente jaren heeft uitgebracht naar aanleiding van het voorkomen van BFRs in voedsel.

Gepolybromeerde bifenylen (PBBs)

Algemeen

PBBs zijn gebromeerde koolwaterstoffen bestaand uit twee fenylingen waaraan broomatomen gekoppeld zijn. Er zijn 209 mogelijke stoffen, aangeduid als congenere, die verschillen in aantal en positie van de broomatomen aan de beide fenylingen. De ruimtelijke structuur van de congenere verschilt onderling, wat belangrijk is voor de interactie met receptoren in cellen van mens en dier en daarmee voor de toxiciteit.

PBBs zijn chemisch bijzonder stabiele, lipofiele verbindingen (Log Kow's variërend van 6,5 tot 9,4) met een zeer lage vluchtigheid en geringe wateroplosbaarheid. Ze zijn persistent in het milieu en accumuleren in dierlijke organismen. Hoewel PBBs niet meer worden toegepast als brandvertrager of anderszins worden ze nog steeds aangetroffen in het milieu.

Blootstelling

Voedsel is de belangrijkste bron van blootstelling voor de algemene bevolking. EFSA (2010) geeft aan dat in lucht de concentraties laag tot zeer laag zullen zijn gezien het stopzetten van het gebruik sinds geruime tijd. Het gebruik is sinds de periode rond 1980 sterk afgenomen en sinds het jaar 2000 worden geen PBBs meer geproduceerd. Gegevens over beroepsblootstelling tijdens verwerking van elektronisch afval ontbreken. ATSDR (2004) en EFSA (2010) het geven slechts aan dat vroeger tijdens de productie van PBBs inhalatieblootstelling voorkwam maar vermelden geen concentraties.

Toxicokinetiek

De beschikbare studies wijzen op gemakkelijke opname van PBBs in het lichaam vanuit het maagdarmkanaal. PBBs hopen zich op in vetweefsel, vooral de hoog gebromineerde congenen. Er zijn aanwijzingen voor tenminste enige metabole omzetting (debromineren, hydroxylering). Epidemiologische gegevens bij de mens wijzen op zeer lange halfwaardetijden voor verwijdering uit het bloed van 10 tot 30 jaar (EFSA 2010).

Toxicologie

Alle toxicologische proefdierstudies met PBBs zijn van oude datum. Alleen orale studies zijn beschikbaar. Deze werden uitgevoerd met technische mengsels waarvan de exacte samenstelling onbekend is. In proefdieren bleken de PBBs weinig giftig na eenmalige dosering (LD50 > 1000 mg/kg lichaamsgewicht). Bij herhaalde toediening traden in proefdieren de volgende effecten op:

- in de lever: enzyminductie, leververgroting met cellulaire hypertrofie, vette degeneratie;
- verstoring van de schildklierhormoonhuishouding (verlaagde T4 en T3 niveaus in bloedserum, verhoogd TSH, schildkliervergrotingen folliculaire celveranderingen);
- bij blootstelling op zeer jonge leeftijd een verstoring van de neurologische ontwikkeling;
- bij blootstelling aan hoge doses gedurende zwangerschap resorpties of geboortefwijkingen;
- bij hogere doseringen verminderde immuunrespons

Testen voor het effect op erfelijk materiaal (genotoxiciteit) lieten geen effect zien. In studies in knaagdieren bleken PBBs kankerverwekkend in de lever. Het is aannemelijk dat deze tumoren ontstaan via een niet-genotoxisch mechanisme (werkingsdrempel). Zowel de werking op de lever als die op de schildklier verloopt waarschijnlijk via specifieke receptoren.

Bij de mens zijn in epidemiologische studies associaties gevonden tussen blootstelling aan PBBs en diverse aandoeningen (o.a. neurologische ontwikkelingseffecten, bepaalde typen kanker, effecten op vruchtbaarheid) maar het bewijsmateriaal is niet consistent. Overall kan hieruit geen eenduidige conclusie getrokken worden (EFSA 2010).

In de risicobeoordeling concludeerde EFSA (2010) dat de effecten op de lever het gevoeligst waren (optredend bij de laagste doseringen). Het comité leidde daarvoor een NOEL af 0,15 mg/kg lichaamsgewicht/dag. Voorkomende blootstellingen kunnen beoordeeld worden door de marge te berekenen tussen de hoogte van die blootstelling en de NOEL. De maximale blootstelling via voedsel (nl. voor de groep die veel vis eet) schatte het comité op 15 ng/kg lichaamsgewicht/dag. De marge tussen dit niveau en de NOEL wordt voldoende groot geacht om te concluderen dat er geen gezondheidsrisico is door PBBs in voedsel. Met het oog op de mogelijke dioxineachtige werking door PBBs voerde het comité verdere berekeningen uit. De conclusie daaruit was dat de bijdrage van de PBBs aan totale belasting van dioxineachtige stoffen verwaarloosbaar is.

Gepolybromeerde bifenylethers (PBDE)

Algemeen

De PBDE zijn gebromeerde koolwaterstoffen bestaand uit 2 fenylingen die gekoppeld zijn middels een zuurstofatoom. De broomatomen zijn gebonden aan de fenylingen. Net als bij de PBBs zijn er 209 congenere in de groep die onderling verschillen in het aantal en de positie van de broomatomen. De PBDE worden sinds lang gebruikt als brandvertragers. Het gaat daarbij om drie technische mengsels, die op basis van hun gemiddelde broomgehalte worden aangeduid als penta-, octa- en deca-BDE. Het gebruik van penta- en octa-BDE is inmiddels helemaal verboden in EU-kader. Voor deca-BDE is het gebruik in elektronische apparaten verboden via de ROHS-richtlijn (norm van 0.1% voor PDBEs als groep). Voorheen was deca-BDE bij uitstek de brandvertrager voor elektronische apparaten (TVs, computers) en omhulsels daarvan. De stof wordt nog steeds in tal van andere producten toegepast (US-EPA 2012).

Deca-BDE is binnen de REACH-wetgeving als 'Substance of very high concern' (op basis persistentie, bioaccumulatie en toxiciteit, PBT) op de zogenaamde kandidaatslijst geplaatst. In 2014 start een discussie over een restrictievoorstel voor deze stof waarin beperkingen ten aanzien van productie, levering en gebruik worden vastgelegd.

De chemische stabiliteit van de PBDE hangt af van het aantal broomatomen. De congenere met vier tot negen broomatomen zijn het meest stabiel. Deca-BDE wordt makkelijker afgebroken en heeft bijgevolg een enigszins afwijkende biokinetiek. De PDBEs zijn lipofiele verbindingen (Log Kow's variërend van 5,9 tot 9,7) met een lage tot zeer lage vluchtigheid (afhankelijk van de bromineringsgraad) en geringe wateroplosbaarheid. Ze zijn persistent in het milieu en accumuleren in dierlijke organismen. Deca-BDE wijkt af doordat het wordt omgezet in lagere PDBEs (hepta tot nona) (EFSA 2011).

PBDE worden aangetroffen in alle milieucompartimenten. In buitenlucht worden in Europa concentraties tot enkele honderden picogram/m³ gevonden (hoogste in het Verenigd Koninkrijk waar het gebruik het hoogste is). PDBE verplaatsen zich in de atmosfeer over grote afstanden. In vetweefsel van vis en pooldieren worden sterk verhoogde concentraties gevonden. Bij verhitting kunnen uit de PBDE gepolybromeerde dibenzodioxines en -furanen gevormd worden (EFSA 2011).

Blootstelling

Voor alle PDBE met uitzondering van deca-BDE is voedsel is de belangrijkste bron van blootstelling voor de algemene bevolking. EFSA (2011) vindt de hoogste blootstelling via voeding voor tetra-BDE en deca-BDE (respectievelijk tot 4,51 en 4,58 ng/kg lichaamsgewicht/dag). Voor deca-BDE zijn de gevonden niveaus in huisstof aanzienlijk hoger dan voor de overige PDBE. Ook in autostof wordt deca-BDE aangetroffen. Voor deca-BDE schat EFSA (2011) de dagelijkse inname via huisstof en autostof door jonge kinderen op 0,5 tot 80 ng/kg /lichaamsgewicht.

In binnenlucht van huizen en kantoren worden totale PBDE-concentraties gerapporteerd van enkele pg/m³ tot ongeveer 500 pg/m³. Bij de recentste metingen was deca-BDE de dominante PDBE. Concentratie metingen tijdens verwerking van elektronisch afval werden uitgevoerd door Julander et al. (2005). In de inhaleerbare stof fractie in lucht nabij verwerkingplekken van afgedankte computers in een recyclingbedrijf in Zweden vonden zij veruit de

hoogste concentraties voor deca-BDE. De concentratierange in de inhaleerbare fractie was 157,6 tot 208,6 ng/m³. Zweedse metingen geven ook verhoogde concentraties aan in bloed van werknemers van verwerkingsbedrijven van elektronische afval (Sjödin et al. 1999, Thuresson et al. 2006). De niveaus van deca-BDE waren verhoogd maar ook die van hepta-BDE vermoedelijk mede als gevolg van afbraak van deca-BDE in het lichaam tot hepta.

ATSDR checken

Toxicokinetiek

De lagere PDBEs worden relatief goed opgenomen uit het maag-darmkanaal (tot 90%), de hogere slechts gedeeltelijk (voor deca <25%). Voor alle onderzochte PDBEs treedt omzetting in het lichaam op. De mate van opslag in het vetweefsel neemt af met de bromineringsgraad. De kinetiek van de PDBEs in proefdieren wijkt af van die in mens. In proefdieren worden de PDBEs veel sneller uitgescheiden (halfwaardetijd 2 tot 20 dagen). Bij de mens is halfwaardetijd veel langer (926 tot 4530 dagen). Dit verschil bemoeilijkt de extrapolatie van proefdier naar mens. De PDBEs worden in Europa aangetroffen in moedermelk resulterend in een belasting voor zuigelingen tot enkele tientallen ng/kg lichaamsgewicht/dag voor tetra-, penta-, hexa en deca-BDE (EFSA 2011). In een speciale studie naar dermale opname van PDBEs werd voor tetra-BDE (de congener met de grootste potentie) slechts geringe absorptie gevonden (rond 2%) (OECD-SIDS 2008).

Toxicologie

Voor slechts een beperkt aantal PBDE zijn toxicologische studies beschikbaar. Alleen orale studies zijn beschikbaar. Bij eenmalige toediening zijn de PBDE weinig giftig. Bij herhaalde toediening aan proefdieren lieten de PBDE een duidelijke potentie tot verstoring van de hormoonhuishouding zien, zowel van het schildklierhormoonstelsel als de oestrogeen- en androgeenhuishouding. De schildklier effecten zijn aangetoond voor tetra-, penta- en deca-BDE (geen gegevens voor andere PBDE). In deze studies werden de dieren behandeld gedurende de dracht of in de periode direct na de geboorte. Effecten in de reproductieorganen deden zich voor bij iets hogere doseringen. Bij toediening gedurende de dracht en kort na de geboorte veroorzaken PBDE afwijkingen in de neurologische ontwikkeling van de nakomelingen. Dit effect is al gevonden na eenmalige toediening.

Testen voor het effect op erfelijk materiaal (genotoxiciteit) lieten geen effect zien. Chronische studies ontbreken voor de PBDE. In enkele studies in knaagdieren bleken PBDE niettemin tumoren te veroorzaken in de lever. Het is aannemelijk dat deze tumoren ontstaan via een niet-genotoxisch mechanisme (werkingsdrempel) (EFSA 2011).

In epidemiologische studies werden associaties gevonden tussen blootstelling aan PBDE en hyperthyroïdie en neuropsychologische functies (testen voor motorische, cognitieve en gedragsprestaties). Dit bewijsmateriaal is echter beperkt. Overall kan hieruit geen eenduidige conclusie getrokken worden (EFSA 2011).

In de risicobeoordeling concludeerde EFSA (2011) dat de effecten op de neurologische ontwikkeling het gevoeligst waren (optredend bij de laagste doseringen). Het comité leidde voor tetra-, penta- en hexa-BDE zgn. Benchmark dose limieten (BMDLs) af van respectievelijk 232, 9 en 62 µg/kg lichaamsgewicht. Dit zijn lichaamsbelastingen die omgerekend kunnen worden naar de overeenkomstige chronische innameniveaus voor de mens. Vervolgens

kan de marge berekend worden met het blootstellingsniveau van de mens. Deze marge zou minimaal 2,5 moeten zijn om te kunnen concluderen dat er geen gezondheidsrisico is, geeft EFSA aan. De door EFSA voor voedsel berekende innameniveaus voor verschillende groepen in de bevolking halen de minimale marge van 2,5. Een uitzondering daarop is penta-BDE waarvoor bij jonge kinderen de maximale inname via voedsel slechts een marge oplevert van 0,7. Voor deze BDE kan voor de huidige opname via voedsel in jonge kinderen een gezondheidsrisico dus niet worden uitgesloten.

Voor deca-BDE leidde EFSA een BMDL af van 1700 µ/kg lichaamsgewicht. Dit is een externe dosis die direct vergeleken kan worden met innameniveaus voor de mens. De geschatte innameniveaus van deca-BDE via voedsel worden maximaal geschat op 17,6 ng/kg lichaamsgewicht/dag en blijven zeer ruim onder de BMDL (factor 97000). Ook inclusief de maximale extra opname van deca-BDE door kinderen via huisstof en autostof van 80 ng/kg lichaamsgewicht/dag blijft er een voldoende ruime met de BMDL. EFSA concludeert afwezigheid van een potentieel gezondheidsrisico voor de algemene bevolking door de blootstelling aan deca-BDE.

Hexabroomcyclododecaan (HBCD)

Algemeen

HBCD is een gebromeerde alifatische ringverbinding. De stof kent 5 stereoisomeren. In commerciële mengsels is de gamma-isomeer dominant. HBCD wordt vooral gebruikt in polystyreen. Bekabelingen in gebouwen en huizen en isolatieschuim zijn de belangrijkste eindtoepassingen. HBCD wordt ook veel gebruikt in textiel. Gebruik in elektronica en elektrische apparaten komt ook voor (EFSA 2011).

HBCD is een chemisch stabiele, lipofiele verbinding (gerapporteerde Log Kow's van 5,07 tot 6,6) met een zeer lage vluchtigheid en geringe wateroplosbaarheid. De stof is persistent in het milieu en accumuleert in dierlijke organismen.

Door het Persistent Organic Pollutants Review Committee van de VN Stockholm Conventie is HBCD op de POP-lijst geplaatst op basis van persistente, bioaccumulatieve en toxische eigenschappen. HBCD is binnen de REACH-wetgeving geplaatst op Annex XIV (lijst van stoffen waarvoor autorisatie van individuele toepassingen noodzakelijk is).

HBCD wordt aangetroffen in alle milieucompartimenten. In lucht werden in stations in Zweden en Finland van 2 tot 280 pg/m³ gerapporteerd. Voor omgevingslucht rond een productiebedrijf wordt een gemiddelde concentratie van 280 ng/m³ opgegeven. HBCD verplaatst zich in de atmosfeer over grote afstanden. In vetweefsel van vis worden sterk verhoogde concentraties gevonden (EFSA 2011).

Blootstelling

Voedsel is de belangrijkste bron van blootstelling voor de algemene bevolking. Voor Europa schat EFSA (2011) de blootstelling in kinderen op maximaal 4,46 en voor volwassenen op 2,07 ng/kg lichaamsgewicht/dag (95-percentielen). In huis- en autostof worden verhoogde gehalten gevonden. Diverse schattingen uit het Verenigd Koninkrijk (waar brandvertragers veel gebruikt worden) geven aan dat de blootstelling door stofingestie voor jonge kinderen duidelijk hoger kan zijn dan de blootstelling via voedsel (tot boven 100 ng/kg lichaamsgewicht/dag). Innameniveaus via stof in België worden veel lager ingeschat. In binnenlucht in huizen, kantoren, pubs en restaurants in het Verenigd Koninkrijk worden concentraties 37 tot 900 pg/m³ gevonden. Voor werkomgevingen worden hogere concentraties in productiebedrijven opgegeven (9400-28500 ng/m³) (EFSA 2011).

Toxicokinetiek

HBCD wordt gemakkelijk opgenomen vanuit het maag-darmkanaal en snel over het lichaam verdeeld. Met name de alfa-stereoisomeer hoopt op in vetweefsel. De halfwaardetijd voor eliminering van HBCD uit bloed in muizen varieert van 3 tot 17 dagen. In de mens is dit langer nl. 23 tot 219 dagen. HBCD wordt in Europa aangetroffen in moedermelk resulterend in een geschatte belasting voor zuigelingen tot rond 200 ng/kg lichaamsgewicht/dag (EFSA 2011).

Toxicologie

Toxicologische studies zijn uitgevoerd in proefdieren met eenmalige of herhaalde toediening gedurende de dracht, de periode direct na de geboorte of gedurende volwassenheid. De effecten in deze studies waren:

- Lever: vergroting, celvergroting, vervetting, celdegeneratie en -necrose

- Schildklier: verstoring hormoonhuishouding, vergroting schildklier en pijnappelklier
- Reproductieorganen: testeseffecten, verminderde vruchtbaarheid
- Neurologische ontwikkelingseffecten: verminderde activiteit en leervermogen, hoorfunctieverlies bij toediening gedurende dracht en/of direct na de geboorte

Testen voor het effect op erfelijk materiaal (genotoxiciteit) lieten geen effect zien. Een chronische studie in muizen liet een verhoogd voorkomen zien van tumoren in de lever. Gezien het ontbreken van genotoxische potentie acht EFSA de mogelijke carcinogene werking van HBCD niet kritisch voor de risicobeoordeling.

Beperkte epidemiologische studies lieten geen associaties zien van HBCD-concentraties in bloed met verminderde botdichtheid (bij vrouwen van hoge leeftijd) of van concentraties in melk en neonataal TSH-hormoon (EFSA 2011).

In de risicobeoordeling concludeerde EFSA (2011) dat de effecten op de neurologische ontwikkeling het gevoeligst waren (optredend bij de laagste doseringen). Het comité leidde Benchmark dose limiet (BMDL) af van 790 µg/kg lichaamsgewicht. Dit is een lichaamsbelasting die omgerekend kan worden naar het overeenkomstige chronische innameniveau voor de mens. Vervolgens kan de marge berekend worden met het blootstellingsniveau van de mens. Voor HBCD zou deze marge minimaal 8 moeten zijn om te kunnen concluderen dat er geen gezondheidsrisico is, geeft EFSA aan. De voor voedsel berekende EFSA innameniveaus voor verschillende groepen in de bevolking halen de minimale marge van 2,5 ruimschoots (≥ 700). Een alternatieve vergelijking van de bekende HBCD-niveaus in vetweefsel bij de mens en de BMDL wees ook op afwezigheid van een risico. Voor blootstelling via moedermelk berekent EFSA marges van 14 tot 5000. Op basis daarvan wordt een gezondheidsrisico onwaarschijnlijk geacht. Voor de totale inname aan HBCD, dat wil zeggen via voedsel en via huisstof, autostof en stof in scholen (schatting van het "typische" niveau op basis van gegevens uit het Verenigd Koninkrijk) berekende EFSA marges met de BMDL van ≥ 300 . De conclusie daaruit is dat de blootstelling inclusief die via stof geen gezondheidsrisico oplevert (EFSA 2011)

Tetrabroom-bisfenol-A (TBBPA) en derivaten

Algemeen

TBBPA is een reactieve brandvertrager in epoxy- en polycarbonaatharsen. Dit is de belangrijkste toepassing van de stof. Daarnaast wordt het ook gebruikt als additieve brandvertrager in ABS-harsen, HIPS-kunststof fenolharsen. Ook de derivaten worden zowel als reactieve als additieve brandvertragers gebruikt. Het is bekend dat bij gebruik als reactieve brandvertrager een deel van de stof achterblijft zonder te hebben gereageerd met de matrix.

TBBPA wordt gemaakt door bisfenol-A (twee hydroxyfenylringen verbonden door middel van een koolstofbrug) te bromineren op de 3 en 5 posities van beide fenylringen. De derivaten hebben zijgroepen op de hydroxyposities van de beide fenylringen.

TBBPA en derivaten zijn chemisch stabiele, lipofiele verbindingen (Log Kow's variërend van 6,0 tot 13,0) met een zeer lage vluchtigheid en geringe wateroplosbaarheid. In het milieu vindt afbraak van TBBPA plaats maar niettemin heeft de stof en zijn derivaten de potentie tot bioaccumulatie in vissen

en roofdieren. Bij verhitting kunnen uit TBBPA en zijn derivaten gepolybromeerde dibenzodioxines en -furanen gevormd worden (EFSA 2011).

Blootstelling

De blootstelling via voedsel is voor zover bekend laag. Op basis van beperkte gegevens schat EFSA (2011) dat de inname maximaal rond 3 ng/kg lichaamsgewicht/dag zou kunnen bedragen. In lucht komt TBBPA vrijwel uitsluitend voor gebonden aan stofdeeltjes. Gemeten concentraties in de buitenlucht zijn rond 1 pg/m³. In de binnenlucht zijn de concentraties hoger. Gemiddelde concentraties in huizen, kantoren en publieke gebouwen van 16 tot 93 pg/m³ worden gerapporteerd. Dit leidt maximaal tot een geschatte inname van 4,6 ng/kg lichaamsgewicht/dag.

Metingen in lucht in een recyclingbedrijf voor elektronische afval in Zweden liet een gemiddelde concentratie zien van 29.7 ng/m³ (EFSA 2011).

Toxicokinetiek

De beperkte beschikbare gegevens wijzen erop dat de absorptie naar het lichaam na orale inname ongeveer 70% bedraagt. TBBPA wordt verdeeld over verschillende en grotendeels uitgescheiden via de gal naar de faeces.

Glucuronide- en sulfaatconjugaten zijn aangetroffen in de gal. De aanwezigheid van tribroombisfenol-A in faeces wijst op debrominering in zoogdieren. De halfwaardetijd voor bloedplasma is ongeveer 12 uur in de rat en tussen 48 en 72 uur in de mens. TBBPA en derivaten werden in 3 Europese studies aangetroffen in moedermelk. De range blootstelling waartoe dit leidt voor de zuigeling is van <0,18 tot 171 ng/kg lichaamsgewicht/dag (EFSA 2011).

Toxicologie

Toxicologische studies zijn uitgevoerd in proefdieren met eenmalige of herhaalde toediening gedurende de dracht, de periode direct na de geboorte of gedurende volwassenheid. Overall kende de beschikbare studies beperkingen. Uit de studies komt het schildklierhormoonsysteem naar voren als het primaire doelorgaan voor TBBPA met vermindering van niveaus van het T4 hormoon als de meest consistente bevinding. Deze effecten werden gevonden in studies met dosering gedurende de dracht en/of in de periode daarna.

De beperkte data wijzen niet op een effect op de reproductie. Testen voor het effect op erfelijk materiaal (genotoxiciteit) lieten geen effect zien. Gegevens over carcinogeniteit ontbreken. Overall acht EFSA carcinogeniteit door TBBPA niet aannemelijk,

Epidemiologische studies zijn niet beschikbaar voor TBBPA.

In de risicobeoordeling berekende EFSA (2011) een Benchmark dose limiet (BMDL) af van 16 mg/kg lichaamsgewicht voor de afname T4-niveaus. De marge tussen deze BMDL en de maximaal mogelijk inname via voedsel (rond 3 ng/kg lichaamsgewicht/dag) is dermate ruim dat geen gezondheidsrisico verwacht wordt. Eenzelfde conclusie wordt getrokken voor de extra blootstelling via stof in woningen en kantoren (geen gezondheidsrisico) (EFSA 2011).

Decabroomdifenylethaan (DBDPE)

Algemeen

Deze stof wordt gebruikt ter vervanging van het nauw verwante deca-BDE. Arcadis (2009) geeft toepassing op als additieve brandvertrager in elektrische- en elektronische apparatuur, bedradingen, vloerbedekking en constructiemateriaal. DBDPE bestaat uit twee fenylingen gekoppeld door een ethylgroep. De fysisch-chemische eigenschappen lijken sterk op die van deca-BDE.

DBDPE is een chemisch stabiele, lipofiele verbinding (geschatte Log Kow >10) met een zeer lage vluchtigheid en zeer geringe wateroplosbaarheid. De stof is persistent in het milieu en biomonitoring in milieuorganismen wijst op potentie tot bioaccumulatie en atmosferische transport over grote afstanden (USEPA 2012).

Blootstelling

Blootstellingsgegevens ontbreken voor deze stof. Monitoring in milieuorganismen wijst op aanwezigheid in dierlijk voedsel als gevolg van bioaccumulatie.

Toxicokinetiek

Beperkte beschikbare gegevens wijzen op lage absorptie naar het lichaam na orale inname (uitscheiding in faeces). Een studie in ratten wijst op enige biotransformatie naar nona-BDPE sulfaatconjugaten. De verwachte dermale absorptie is gering (USEPA 2012). Gegevens over aanwezigheid in moedermelk ontbreken.

Toxicologie

De hoeveelheid toxicologische gegevens is beperkt. In acute toxiciteitstesten liet DBDPE geringe toxiciteit zien (LD50 > 5000 mg/kg lichaamsgewicht/dag). Slechts enkele toxiciteitstudies met herhaalde toediening zijn beschikbaar. Waargenomen effect waren op de lever (verhoogd gewicht, geringe celvacuolisering, geringe cytomegalie, verhoogde leverenzymen) (LOAEL 100 mg/kg lichaamsgewicht/dag). En een studie was de concentratie schildklierhormoon (T3) afwijkend. In 2 standaard ontwikkelingstoxiciteitstudies (rat, konijn) deden zich geen effecten voor (hoogste dosering 1250 mg/kg lichaamsgewicht/dag). Echter op grond van structuuranalogie met deca-BDE worden vergelijkbare neurologische ontwikkelingseffecten aannemelijk geacht. Enkele testen voor het effect op erfelijk materiaal lieten geen effecten zien (USEPA 2012).

Voor DBDPE is nog geen adequate risicobeoordeling beschikbaar. Gezien de schaarste aan gegevens lijkt diepgaande risicobeoordeling op dit moment niet mogelijk voor deze stof.

2,4,6-Tribromofenol (TBP)

Algemeen

Deze stof behoort tot een bredere groep van gebromineerde fenolen als additieve brandvertragers. TBP is een reactieve brandvertrager in epoxy-, fenol- en polyesterharsen en polyolefinen (EFSA 2012).

TBP is een enigszins vluchtige verbinding met Log Kow van 4,4. De stof is enigszins oplosbaar in water. In het milieu wordt TBP slechts onder anaerobe omstandigheden afgebroken. Op basis van de gemeten bioconcentratiefactoren heeft TBP een matige tot hoge potentie tot bioaccumulatie (WHO 2005).

Blootstelling

TBP kan gevormd worden in water of voedsel na desinfectie met actief chloor of actief broom. Dit geeft al snel smaakproblemen vanwege de sterke smaak van TBP. In waterorganismen wordt TBP in verschillende delen van de wereld samen met verwante broomfenolen gevonden. Voor voedsel zijn de data relatief schaars. Op grond van worst case-aanname schatte EFSA (2012) een maximaal mogelijke inname van 40 ng/kg lichaamsgewicht/dag voor de hoogste blootgestelden van regelmatige eters van vis en ander zeevoedsel.

Metingen in Noorwegen lieten geen verhoogde niveaus in bloed zien van elektronica-ontmantelaars ten opzichte van andere groepen werknemers (WHO 2005).

Toxicokinetiek

Beperkte beschikbare gegevens wijzen op snelle absorptie, distributie en uitscheiding uit het lichaam. De uitscheiding vindt voornamelijk via de urine plaats. De biotransformatie van TBP is onbekend. Een voorlopige schatting van de mogelijke inname via moedermelk komt uit op 4 ng/kg lichaamsgewicht/dag (EFSA 2012).

Toxicologie

De hoeveelheid toxicologische gegevens is beperkt. In toxiciteitstesten in ratten waren lever en nieren de voornaamste doelorganen. In reproductie/ontwikkelingstoxiciteitsonderzoek in ratten was er bij hoge doseringen verminderde overleving en verminderd gewicht van de jongen (NOAEL 320 mg/kg lichaamsgewicht/dag). Testen voor het effect op erfelijk materiaal lieten een positieve uitslag zien de inductie van chromosoomafwijkingen (geen effect voor genmutaties in bacteriën en voor een in vivo test op beenmergmicronucleï). Carcinogeniteitsgegevens ontbreken (EFSA 2012).

In de risicobeoordeling benadrukt EFSA (2012) de schaarste aan gegevens. Op basis van een overall NOAEL van 100 mg/kg lichaamsgewicht/dag wordt de marge berekend met de maximaal mogelijk blootstelling via voedsel en via moedermelk, in beide gevallen met als conclusie dat een gezondheidsrisico onwaarschijnlijk is.

Informatiebronnen:

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)

Arcadis

European Food Safety Agency (EFSA)

Juliander et al. Distribution of brominated flame retardants in different dust fractions in air from an electronics recycling facility
Sc. of the Tot. Environ., vol 350, 2005

Organisation for Economic Co operation and Development - Screening Information Data Sheet (OECD-SIDS)

Sjodin et al. Flame retardant exposure: Polybrominated diphenylethers in blood from Swedish workers
Environ. Health Perspectives, vol 107, 1999

Thuresson et al. Polybrominated diphenyl ether exposure to electronics recycling workers – a follow up study
Chemosphere, vol 64, 2006

United States- Environmental Protection Agency (US-EPA)

World Health Organisation (WHO)

Bijlage B: Risicozinnen

Enkelvoudige R-zinnen

- ❖ R1: In droge toestand ontplofbaar.
- ❖ R2: Ontploffingsgevaar door schok, wrijving, vuur of andere ontstekingsoorzaken.
- ❖ R3: Ernstig ontploffingsgevaar door schok, wrijving, vuur of andere ontstekingsbronnen.
- ❖ R4: Vormt met metalen zeer gemakkelijk ontplofbare verbindingen.
- ❖ R5: Ontploffingsgevaar door verwarming.
- ❖ R6: Ontplofbaar met en zonder lucht.
- ❖ R7: Kan brand veroorzaken.
- ❖ R8: Bevordert de verbranding van brandbare stoffen.
- ❖ R9: Ontploffingsgevaar bij menging met brandbare stoffen.
- ❖ R10: Ontvlambaar.
- ❖ R11: Licht ontvlambaar.
- ❖ R12: Zeer licht ontvlambaar.
- ❖ R13: Ontvlambaar, samengeperst gas.
- ❖ R14: Reageert heftig met water.
- ❖ R15: Vormt licht ontvlambaar gas in contact met water.
- ❖ R16: Ontploffingsgevaar bij menging met oxiderende stoffen.
- ❖ R17: Spontaan ontvlambaar in lucht.
- ❖ R18: Kan bij gebruik een ontvlambaar of ontplofbaar damp-luchtmengsel vormen.
- ❖ R19: Kan ontplofbare peroxide vormen.
- ❖ R20: Schadelijk bij inademing.
- ❖ R21: Schadelijk bij aanraking met de huid.
- ❖ R22: Schadelijk bij opname door de mond.
- ❖ R23: Giftig bij inademing.
- ❖ R24: Giftig bij aanraking met de huid.
- ❖ R25: Giftig bij opname door de mond.
- ❖ R26: Zeer giftig bij inademing.
- ❖ R27: Zeer giftig bij aanraking met de huid.
- ❖ R28: Zeer giftig bij opname door de mond.
- ❖ R29: Vormt giftig gas in contact met water.
- ❖ R30: Kan bij gebruik licht ontvlambaar worden.
- ❖ R31: Vormt giftige gassen in contact met zuren.
- ❖ R32: Vormt zeer giftige gassen in contact met zuren.
- ❖ R33: Gevaar voor cumulatieve effecten.
- ❖ R34: Veroorzaakt brandwonden.
- ❖ R35: Veroorzaakt ernstige brandwonden.
- ❖ R36: Irriterend voor de ogen.
- ❖ R37: Irriterend voor de luchtwegen.
- ❖ R38: Irriterend voor de huid.
- ❖ R39: Gevaar voor ernstige onherstelbare effecten.
- ❖ R40: Carcinogene effecten zijn niet uitgesloten. (Vervangen door Rzin 68)
- ❖ R41: Gevaar voor ernstig oogletsel.
- ❖ R42: Kan overgevoeligheid veroorzaken bij inademing.
- ❖ R43: Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid.
- ❖ R44: Ontploffingsgevaar bij verwarming in afgesloten toestand.
- ❖ R45: Kan kanker veroorzaken.

- ❖ R46: Kan erfelijke genetische schade veroorzaken.
- ❖ R48: Gevaar voor ernstige schade aan gezondheid bij langdurige blootstelling.
- ❖ R49: Kan kanker veroorzaken bij inademing.
- ❖ R50: Zeer giftig voor in het water levende organismen.
- ❖ R51: Giftig voor in het water levende organismen.
- ❖ R52: Schadelijk voor in het water levende organismen.
- ❖ R53: Kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.
- ❖ R54: Giftig voor planten.
- ❖ R55: Giftig voor dieren.
- ❖ R56: Giftig voor bodemorganismen.
- ❖ R57: Giftig voor bijen.
- ❖ R58: Kan in het milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.
- ❖ R59: Gevaarlijk voor de ozonlaag.
- ❖ R60: Kan de vruchtbaarheid schaden.
- ❖ R61: Kan het ongeboren kind schaden.
- ❖ R62: Mogelijk gevaar voor verminderde vruchtbaarheid.
- ❖ R63: Mogelijk gevaar voor beschadiging van het ongeboren kind.
- ❖ R64: Kan schadelijk zijn via borstvoeding.
- ❖ R65: Schadelijk. Kan longschade veroorzaken na verslikken.
- ❖ R66: Herhaalde blootstelling kan een droge of gebarsten huid veroorzaken.
- ❖ R67: Dampen kunnen slaperigheid en duizeligheid veroorzaken.
- ❖ R68: Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten.

Gecombineerde R-zinnen

- ❖ R 14/15: Reageert heftig met water en vormt daarbij licht ontvlambaar gas.
- ❖ R 15/29: Vormt vergiftig en licht ontvlambaar gas in contact met water.
- ❖ R 20/21: Schadelijk bij inademing en aanraking met de huid.
- ❖ R 20/22: Schadelijk bij inademing en opname door de mond.
- ❖ R 20/21/22: Schadelijk bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond.
- ❖ R 23/24/25: Giftig bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid.
- ❖ R 24/25: Giftig bij aanraking met de huid en bij opname door de mond.
- ❖ R 26/27/28: Zeer giftig bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid.
- ❖ R 36/38: Irriterend voor de ogen en de huid.
- ❖ R 36/37/38: Irriterend voor de ogen, de luchtwegen en de huid.
- ❖ R 37/38: Irriterend voor de luchtwegen en de huid.
- ❖ R 39/23/24/25: Vergiftig: gevaar voor ernstige, onherstelbare effecten bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond.
- ❖ R 48/20: Schadelijk: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing.
- ❖ R 48/20/22: Schadelijk: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing en opname door de mond.
- ❖ R 48/23: Giftig: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing.
- ❖ R 48/23/24/25: Giftig: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond.

- ❖ R 50/53: Zeer giftig voor in het water levende organismen; kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.
- ❖ R 51/53: Giftig voor in het water levende organismen. Kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.
- ❖ R 52/53: Schadelijk voor in het water levende organismen. Kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl