



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**"Προσδιορισμός Βρωμιούχων Επιβραδυντών Φλόγας (BFRs) σε Πλαστικά από Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού"**



**ΜΑΡΙΑ-ΜΑΡΘΑ ΤΣΟΚΑ**

Εξεταστική Επιτροπή

Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, Επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Δανάη Βενιέρη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

Χανιά, 2017



## Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή της διπλωματικής εργασίας μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της εργασίας μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων για τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, τους καθηγητές κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και κα. Δανάη Βενιέρη για την αξιολόγηση της εργασίας μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ το επιστημονικό διδακτικό προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας - Μικρορύπανσης, τη Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά και τον καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη για τις πολύτιμες υποδείξεις τους και την αμέριστη υπομονή και καθοδήγησή τους κατά την εκπόνηση των αναλύσεων. Ακόμη, τον καθηγητή Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος και διευθυντή του εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, για τη συνεργασία του στην πειραματική διαδικασία. Οφείλω ευχαριστίες στις υποψήφιες διδακτορικές φοιτήτριες, κα. Αθανασία Κουσαΐτη και κα. Βασιλική Σαββιλωτίδου, για τις υποδείξεις κατά την ανάπτυξη της πειραματικής μεθόδου. Επιπλέον ευχαριστώ τον συνάδελφό μου Γιάννη Λιαροκάπη για την συνεργασία στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ τις φίλες μου Μαργαρίτα Παπαδογιωργάκη και Χριστίνα Λεοντάρη για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Αλεξάνδρα Παλαμάρη και Νίκο Τσόκα για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Για αυτό, αφιερώνω αυτή την εργασία στη μητέρα μου και στον πατέρα μου.

*Μαρία - Μάρθα Τσόκα*



## Περίληψη

Η ραγδαία πρόοδος της τεχνολογίας του Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΗΗΕ) έχει οδηγήσει στην ταχύτατη εναλλαγή βελτιωμένων μοντέλων σε σύγκριση με το παρελθόν. Ως εκ τούτου, η απαξίωση των υφισταμένων συσκευών και η αντικατάστασή τους από αντίστοιχες εκσυγχρονισμένες συνεπάγεται αναλογικά μεγάλη παραγωγή Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Το φαινόμενο της συνεχούς αύξησης των ΑΗΗΕ, που αναμένεται να ενταθεί τα προσεχή χρόνια, έχει προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα προκειμένου να απαντήσει σε καίρια ερωτήματα που αφορούν κυρίως την ορθή διαχείριση και την ασφαλή εναπόθεσή τους στο περιβάλλον. Ωστόσο, πρώτα από όλα κύριος στόχος των ερευνητών είναι ο προσδιορισμός και η ανίχνευση τοξικών και επικίνδυνων ουσιών που συναντώνται στις διάφορες κατηγορίες ΑΗΗΕ. Από τη μέχρι σήμερα έρευνα προκύπτει ότι η πιο μεγάλη πρόκληση σε αυτό το ρεύμα αποβλήτων είναι η πολύπλοκη σύνθεσή τους και η παρουσία πολλών διαφορετικών επικίνδυνων ουσιών, η ταυτοποίηση των οποίων κρίνεται επιτακτική για την αντιμετώπιση σημαντικών επιπτώσεων στο περιβάλλον κατά την απόρριψή τους και κυρίως κατά τις διεργασίες ανακύκλωσής τους.

Ο κύριος άξονας της εργασίας αφορά τον προσδιορισμό συγκεκριμένης κατηγορίας τοξικών και επικινδύνων ουσιών σε ΑΗΗΕ, οι οποίες είναι γνωστές με την ονομασία επιβραδυντές φλόγας και εντοπίζονται στα πλαστικά περιβλήματα των ηλεκτρικών αποβλήτων. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκε κατάλληλη μεθοδολογία για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (Brominated Flame Retardants – BFRs) σε πλαστικά μέρη των ΑΗΗΕ.

Πιο συγκεκριμένα στο θεωρητικό μέρος της εργασίας εξετάζονται οι επιβραδυντές φλόγας, οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, καθώς και η σχετική νομοθεσία για τη χρήση τους σε προϊόντα. Στη συνέχεια, αναπτύσσεται πειραματική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της τετραβρωμοδισφαινόλης Α (ΤΒΒΡΑ) και του εξαβρωμοκυκλοδωδεκανίου (ΗΒCD) σε στερεά δείγματα πλαστικών που προήλθαν από ηλεκτρονικούς υπολογιστές και εκτυπωτές μέσω εκχύλισης σε υγρό. Συνεπώς, κατά την πειραματική διαδικασία διερευνάται τόσο η δυνατότητα εκχύλισης, εξετάζοντας τη θερμοκρασία, το χρόνο εκχύλισης, το διαλυτικό μέσο /συνδυασμό διαλυτών, την κοκκομετρία του υλικού, όσο και παραμέτρους που

επηρεάζουν τον προσδιορισμό της ουσίας με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης – HPLC (High-Performance Liquid Chromatography).

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παρουσία της TBBPA και του HBCD στα πλαστικά δείγματα από ΑΗΗΕ. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στην παρουσία της TBBPA η οποία εκτιμάται ως ο πιο κοινός επιβραδυντής φλόγας που απαντάται σε Ηλεκτρικό και Ηλεκτρονικό Εξοπλισμό επαληθεύοντας τα στοιχεία που παρέχει η διεθνής βιβλιογραφία. Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά που εμφανίζει η TBBPA διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία ουσία που δεν ιονίζεται εύκολα και είναι ασταθής με αποτέλεσμα να δημιουργεί περιορισμούς στην ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού της στην HPLC, αλλά και στην ανίχνευσή της σε πραγματικά πλαστικά δείγματα από ΑΗΗΕ.

## **Abstract**

The rapid progress of technology of Electrical and Electronic Equipment (EEE) has led to the rapid rotation and decrease of the lifetime of electronic device and production of improved models in a very short time compared to the past. While the depreciation of existing devices results in big production Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). This phenomenon is expected to intensify in the coming years. Because of the complex composition of the risk of increasing the volume and the significant environmental impact caused by the production has caused the interest of researchers. The high energy requirements of the WEEE management is a modern complex environmental issue and also an interesting scientific challenge

This study focuses on the management of toxic and hazardous substances such as toxic metals and flame retardants such as those found in plastic pieces from PC and poly-printers. For this reason, the aim of this study was to develop a methodology for quantitatively and qualitatively of brominated flame retardants (BFR) plastics in WEEE. Demonstrated the existence of BFR as hexabromocyclodecane (HBCD), and tetrobromobisphenol-A (TBBPA) due to how important are these substances and the widespread use of them.

More specifically in the theoretical part of the work brominated flame retardants were presented, their effects on human health and the environment, and the existing legislation about them.

Then, there were the processes that took place in the experimental section in samples of plastic waste from computers and the multi-functional printers (MFPs). Briefly, plastic a) converted by means of appropriate tools at the crumbs(crushed and grating small pieces) and then the size further reduced by using liquid nitrogen, b) placed in a solution of organic solvents in a special bath using ultrasound or microwave system for the extraction of the studied substances and, c) to extract the concentrations of substances were analyzed in the spectrum are absorbed under the High pressure liquid chromatography (HPLC) operating principle the results confirm the presence of TBBPA and HBCD in plastics samples of WEEE, and TBBPA was proved by the estimations and also by literature review study that is the most dominant flame retardant found in Electrical and Electronic equipment. Finally, it was found by using high performance liquid chromatography (HPLC) that TBBPA is very unstable substance and need very careful handling during the quantification procedure.

## Αρκτικόλεξα - Συντομογραφίες

### Ελληνικά

**ΑΗΗΕ:** Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

**ΗΗΕ:** Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

**ΕΟΕΔΣΑΠ:** Εθνικός Οργανισμός Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων

### Ξενόγλωσσα

**ABS:** Acrylonitrile Butadiene Styrene - Ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο

**AlCl<sub>3</sub>:** Aluminium chloride - Τριχλωριούχο αργίλιο

**ASA:** Acrylonitrile Styrene Acrylate - Ακρυλονιτρίλιο-ακρυλικό στυρένιο

**ASE:** Accelerator Solvent Extraction – Επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτες

**BEP:** Brominated Epoxy Oligomers - Βρωμιομένα εποξειδικά ολιγομερή

**BFR:** Brominated Flame Retardant - Βρωμιούχος επιβραδυντής φλόγας

**BFRs:** Brominated Flame Retardants - Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας

**BPS:** Brominated PolyStyrene - Βρωμιούχος πολυστερίνη

**DBDE ή BDE-209 ή Deca-BDE:** Deca-Brominated Diphenyl Ethers-

Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας

**DBP:** DiBromoPhenol - Διβρωμοφαινόλη

**DDT:** Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane -Διχλωροδιφαινύλο τριχλωροαιθάνιο

**DHM:** Dissolved Humic Matter – Χουμική ιλύ

**ECD:** Electron Capture Detector - Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων

**EFSA:** European Food Safety Authority - Ευρωπαϊκής Αρχής Ασφάλειας Τροφών

**FR(s):** Flame Retardant(s) – Επιβραδυντής (-ές) φλόγας

**HBCD:** HexaBromoCycloDecane - Εξαβρωμοκυκλοδεκανίο

**HDPE:** High Density Polyethylene -Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

**HIPS:** High Impact Polystyrene - Πολυστυρένιο υψηλή αντοχής

**HPLC:** High Pressure Liquid Chromatography - Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης

**HRGC-MS :** High-Resolution Gas Chromatography - Mass Spectrometry Υψηλής ευκρίνειας αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας



**LDPE:** Low Density Polyethylene -Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

**MAE:** Microwave Assisted Extraction – Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα και

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Sodium Sulfate - Θειικό Νάτριο

**NIR:** Near Infrared Interactance - Εγγύς υπέρυθρη

**Octa-BDE ή OBDE:** Octa-Brominated Diphenyl ethers - Όκταβρωμοδιφαινυλαιθέρας

**PBB:** Brominated Biphenyls ή PolyBromoBiphenyls - Πολυβρωμοδιφαινύλια

**PBB:** PolyBrominated Biphenyl -Πολυβρωμοδιφαινύλια

**PBDE:** Polybrominated diphenyl ethers -Πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες

**PC:** Polycarbonate -Πολυάνθρακας, Πολυκαρμπονικό

**PCB:** Polychlorinated Biphenyl - Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια

**PCBs:** Printed Circuit Boards - Πλακέτες Τυπωμένων Κύκλωματων

**Penta-BDE:** Penta-Brominated Diphenyl Ethers - Πενταβρωμοδιφαινυλαιθέρας

**POM:** PolyOxyMethylene –Πολυακετάλη

**POPs:** Persistent Organic Pollutants - Επίμονοι Οργανικοί ρύποι

**PP:** PolyPropylene – Πολυπροπυλένιο

**PUR:** PolyUREthane – Πολυουρεθάνη

**Py-GC:** Pyrolysis Gas Chromatography – Πυρόλυση / Αέρια χρωματογραφία

**SAN:** Styrene Acrylonitril- Ακρυλονιτριλοστυρένιο

**SC-CO<sub>2</sub>:** Supercritical Carbon Dioxide -Υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

**SSS:** Sliding Spark Spectrometer- Φασματοσκοπία ρεύματος ολισθηόμενων σπινθήρων -

**TBBPA:** TetroBromoBisphenol-A -Τετραβρωμοδισφαινόλη Α

**TBP:** TriBromoPhenol- Τριβρωμοφαινόλη

**TCIBPA:** TetraChLoroBisPhenol A - Τετραχλωροδιφαινόλη Α

**UAE:** Ultrasonic Assisted Extraction - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους

**XRF:** X-ray Fluorescence Spectrometers - Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ

**TBPE:** TetroBromoPolyEthers- Τετραβρωμοπολυαιθέρας

## Περιεχόμενα

Αρκτικόλεξα - Συντομογραφίες .....	i
Περιεχόμενα .....	i
<b>1 Εισαγωγή .....</b>	<b>1</b>
1.1 Επιβραδυντές φλόγας.....	1
<b>2 Θεωρητικό μέρος .....</b>	<b>5</b>
2.1 Τύποι βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας.....	5
2.1.1 Επιβραδυντές φλόγας ως πρόσθετα.....	7
2.1.2 Αντιδρώντες βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας .....	10
2.1.3 Πολυμερείς βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας .....	13
2.2 Παρουσία BFRs στο περιβάλλον .....	14
2.3 Τοξικότητα των BFRs.....	18
2.4 Νομοθεσία.....	20
2.5 Η παρουσία ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στα απόβλητα (ΑΗΗΕ) .....	24
2.6 Η παρουσία των BFRs σε πλαστικά ΗΗΕ .....	25
2.7 Προσδιορισμός BFRs σε ΑΗΗΕ μέσω εκχύλισης.....	29
<b>3 Πειραματικό μέρος.....</b>	<b>32</b>
3.1 Σκοπός της μελέτης.....	32
3.2 Συλλογή των δειγμάτων .....	33
3.3 Προ-επεξεργασία των δειγμάτων.....	36
3.3.1 Τεμαχισμός δειγμάτων .....	36
3.3.2 Μείωση μεγέθους με υγρό άζωτο .....	37
3.4 Υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης .....	38
3.4.1 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους.....	38
3.4.2 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα.....	40
3.5 Μεθοδολογία ανάλυσης υγρών δειγμάτων .....	40
3.6 Μεθοδολογία προσδιορισμού με HPLC .....	44
<b>4 Αναλυτικά αποτελέσματα .....</b>	<b>46</b>
4.1 Παράμετροι αξιολόγησης .....	46
4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων .....	46
4.3 Σύγκριση με βιβλιογραφία .....	57
<b>5 Συμπεράσματα.....</b>	<b>60</b>
5.1 Σύνοψη.....	60
5.2 Μελλοντική έρευνα.....	62
<b>6 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>63</b>
6.1 Διεθνή βιβλιογραφία.....	63
6.2 Ηλεκτρονικές πηγές .....	69

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και οι αντίστοιχες χρήσεις αυτών. ....	8
Πίνακας 2: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των PBBs, PBDs και HBCD .....	10
Πίνακας 3: Χημικά που χρησιμοποιούνται ως αντιδρώντες βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας.....	11
Πίνακας 4: Μετρήσεις BFRs σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα σε διάφορες χώρες της Αμερικής, Ευρώπης και Ασίας .....	16
Πίνακας 5: Απαγορεύσεις του κανονισμού RoHS αναφορικά με τους επιβραδυντές φλόγας .....	23
Πίνακας 6: Ποσοστά πολυμερών και επιβραδυντών φλόγας που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό.....	27
Πίνακας 7: Κωδικοί πλαστικών δειγμάτων και είδος των πολυμερών. ....	34
Πίνακας 8: Αποτελέσματα συγκέντρωσης TBBPA και HBCD σε πλαστικά εκτυπωτών (PR) και υπολογιστών (PC) με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους και από μικροκύματα. ....	47
Πίνακας 9: Αποτελέσματα συγκέντρωσης α-, β-, γ- HBCD σε πλαστικά εκτυπωτών (PR) και υπολογιστών (PC).....	48
Πίνακας 10: Παρουσία επιμέρους επιβραδυντών φλόγας στα πολυμερή. ....	49
Πίνακας 11: Βιβλιογραφικά δεδομένα για τους μελετούμενους επιβραδυντές φλόγας...57	

## Περιεχόμενα Ραβδογραμμάτων

Ραβδόγραμμα 1: Σύσταση σε TBBPA ανά δείγμα ΑΗΗΕ (η μέση τιμή της συγκέντρωσης έχει ληφθεί υπόψη για δείγματα που έχουν εκχυλιστεί και με τις δυο μεθόδους). ....	49
Ραβδόγραμμα 2: Σύσταση σε HBCD ανά δείγμα ΑΗΗΕ.....	50
Ραβδόγραμμα 3: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 15000 - 150000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE). ....	51
Ραβδόγραμμα 4: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 1000 - 15000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE). ....	51
Ραβδόγραμμα 5: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 0 - 1000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE). ....	52
Ραβδόγραμμα 6: Συγκέντρωση των επιμέρους στερεοϊσομερών α-, β-, γ- HBCD στα δείγματα των εκτυπωτών που εξετάστηκαν. ....	52
Ραβδόγραμμα 7: Συγκέντρωση της TBBPA σε δείγματα υπολογιστών σε ng/g εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE).....	53
Ραβδόγραμμα 8: Συγκέντρωση των επιμέρους στερεοϊσομερών α-, β-, γ- HBCD σε δείγματα υπολογιστών. ....	53

Ραβδόγραμμα 9: Μέση συγκέντρωση TBBPA και HBCD στα επιμέρους πολυμερή (εκτυπωτές και υπολογιστές).....	54
Ραβδόγραμμα 10: Συγκριτικό ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBBPA με εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (MAE) και από υπερήχους (UAE).....	55

## Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας σε καταναλωτικά εμπορικά προϊόντα.....	2
Εικόνα 2: Κύκλος καύσης στο πολυμερές παρουσία επιβραδυντικού υλικού (β) και μη (α) .....	5
Εικόνα 3: Χημική δομή των συνηθέστερων επιβραδυντών φλόγας .....	6
Εικόνα 4: Δομή HBCD.....	9
Εικόνα 5: Χημική σύνθεση της TBBPA .....	12
Εικόνα 6: Χημική δομή μερικών πολυμερών BFRs.....	14
Εικόνα 7: Ανθρώπινη έκθεση σε BFRs .....	15
Εικόνα 8: Εκτίμηση περιεκτικότητας κατά βάρος πλαστικών μερών ανά κατηγορία HHE .....	26
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	33
Εικόνα 10: Πλαστικό περίβλημα από δείγμα εκτυπωτή και υπολογιστή.....	33
Εικόνα 11: Χειροκίνητη μέθοδος μείωσης μεγέθους και τελικό αποτέλεσμα. ....	37
Εικόνα 12: Προσθήκη υγρού αζώτου.....	37
Εικόνα 13: Επεξεργασία δείγματος παρουσία υγρού αζώτου .....	38
Εικόνα 14: Δείγμα πριν και μετά τα στάδια διαχωρισμού. ....	38
Εικόνα 15 : Λουτρό Υπερήχων (Sonicator) .....	39
Εικόνα 16: Εισαγωγή θεικού νατρίου στα δείγματα .....	42
Εικόνα 17: Φίλτρωση και προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση τους. ....	42
Εικόνα 18: Συσκευή επώασης .....	43
Εικόνα 19: Ανάδευση δείγματος σε συσκευή Vortex. ....	43
Εικόνα 20: Συσκευή υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης HPLC και ανιχνευτής Diode Array 2996 PDA Detector. ....	44

# 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Επιβραδυντές φλόγας

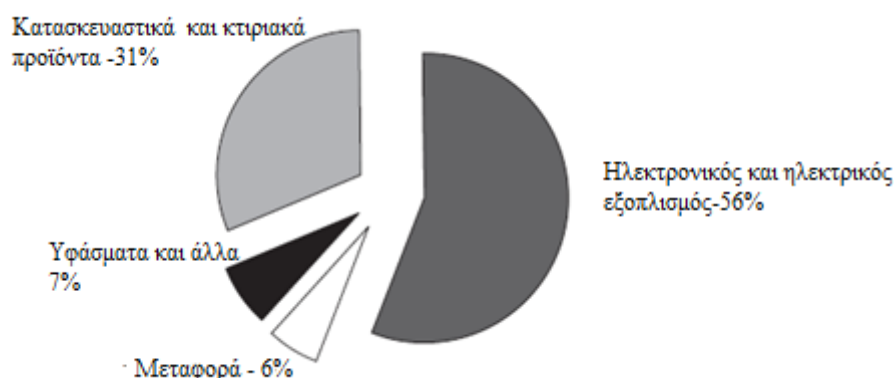
Οι επιβραδυντές φλόγας (FRs) είναι χημικές ουσίες που προστίθενται στα βιομηχανοποιημένα υλικά για την αναστολή ή την καθυστέρηση της εξάπλωσης της φωτιάς (**Iqbal et al., 2006**). Οι επιβραδυντές φλόγας ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους μπορούν να επιβραδύνουν την ταχύτητα ανάφλεξης ενός υλικού, να καθυστερήσουν, είτε ακόμη να αναστείλουν εν μέρει τις φυσικές και χημικές διαδικασίες καύσης οι οποίες περιλαμβάνουν την προθέρμανση, πτητικοποίηση/αποσύνθεση, τη διάδοση θερμότητας ή την καύση, είτε να καταστείλουν, ακόμη, χημικές αντιδράσεις με τον σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του υλικού (**Brits et al., 2016**).

Ως εκ τούτου με βάση τις ιδιότητές τους, χρησιμοποιούνται ευρέως για την ενίσχυση των χημικών ιδιοτήτων των υλικών και συγκεκριμένα για την αύξηση της αντοχής στην ανάφλεξη. Καθώς δρουν ως παρεμποδιστές / αναστολείς δύναται να επηρεάσουν αρνητικά την αναφλεξιμότητα των υλικών ώστε να τηρούνται τα όρια ευφλεξιμότητας για τα δεδομένα υλικά. Συνεπώς, κατηγορίες προϊόντων στα οποία ενσωματώνονται επιβραδυντές φλόγας με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κινδύνου μιας πυρκαγιάς, αποτελούν τα πλαστικά, τα κλωστοϋφαντουργικά, τα οικοδομικά υλικά, τα έπιπλα, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές (**Brits et al., 2016**).

Γενικότερα, σύμφωνα με τους **Birnbaum και Staskal (2004)**, οι επιβραδυντές φλόγας κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις μεγάλες ομάδες με βάση το κυρίαρχο χημικό στοιχείο της ένωσης, ως εξής:

- Αλογονομένες οργανικές ενώσεις όπως οι βρωμιούχοι και οι χλωριούχοι επιβραδυντές,
- Μίγματα φωσφορούχων ενώσεων,
- Ανόργανες ενώσεις όπως το σουλφίδιο του ψευδαργύρου, το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οξείδιο του βορείου, το υποοξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του αντιμονίου,
- Ενώσεις που περιέχουν άζωτο.

Η παγκόσμια κατανάλωση επιβραδυντών φλόγας ανέρχεται σε περίπου 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως, εκ των οποίων το 35% ανήκουν στην κατηγορία των βρωμιούχων και των οργανοφωσφορικών επιβραδυντών (Iqbal et al., 2017). Σύμφωνα με μια μελέτη του 2017, η κατανάλωση επιβραδυντών φλόγας αυξάνεται σημαντικά τα τελευταία χρόνια, κυρίως στις ηλεκτρονικές συσκευές και θα συνεχίσει να αυξάνεται παγκοσμίως με ετήσιο ποσοστό του 4-5%. Σύμφωνα με βιβλιογραφική πηγή (Janssen, 2005) πάνω από 175 διαφορετικές ενώσεις επιβραδυντών φλόγας εντοπίζονται στην αγορά, με το 85% να χρησιμοποιούνται κυρίως σε πλαστικά προϊόντα και είδη ύφανσης (Iqbal et al., 2017).



**Εικόνα 1: Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας σε καταναλωτικά εμπορικά προϊόντα (Eljarrat & Barceló, 2011).**

Ένα υποσύνολο των επιβραδυντών φλόγας, που ανήκει στην κατηγορία των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (Brominated flame retardants - BFRs) αποτελεί σήμερα ομάδα ρύπων αναδυόμενου ενδιαφέροντος. Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs) είναι μια ομάδα οργανικών ενώσεων όπου περιέχουν το στοιχείο βρώμιο στη δομή τους. Το βρώμιο είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται στο θαλασσινό νερό, σε αλυκές, και στο φλοιό της γης και έχει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως χρήση στον καθαρισμό του νερού, σε γεωργικά φυτοφάρμακα, σε μπαταρίες

αυτοκινήτων, σε φαρμακευτικά προϊόντα, σε διαλύτες και στη φωτογραφία. Η κύρια χρήση του, όμως, είναι στην παραγωγή επιβραδυντών φλόγας και συνεχώς η ζήτησή του αυξάνεται ραγδαία (**Janssen, 2005**) καθώς αποτελεί πρόσθετο των ενώσεων σε πολυμερή υλικά, όπως θερμοπλαστικά (PS, PE, ABS, PP, HDPE κτλ.) που απαντώνται κυρίως σε ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό (HHE).

Καθώς, ο ηλεκτρονικός και ηλεκτρικός εξοπλισμός αποτελεί αναπόσπαστο εργαλείο ενός σύγχρονου τρόπου ζωής, η ζήτηση και κατ' επέκταση η παραγωγή ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια λόγω της ταχέως αναπτυσσόμενης τεχνολογίας που συνάδει με τις ανάγκες μας. Ο μικρός κύκλος ζωής τους, έχει σαν αποτέλεσμα στην Ευρώπη να παράγονται περίπου 15,6 kg/κάτοικο απόβλητα ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού το έτος (**Eurostat, 2015**). Η παγκόσμια παραγωγή έχει εκτιμηθεί στους 20-25 εκατομμύρια τόνους ανά έτος και στους μεγαλύτερους παραγωγούς εντάσσονται οι χώρες της Ευρώπης, η Αμερική και η Αυστραλία.

Η αύξηση του όγκου των ηλεκτρονικών αποβλήτων, συνδέεται με την αύξηση όχι μόνο με την κατασπατάληση πρώτων υλών για την κατασκευή τους αλλά με τη αύξηση της απελευθέρωσης δυνητικά επικίνδυνων ουσιών για το περιβάλλον και συνεπώς για τον άνθρωπο. Τέτοιοι είναι οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας, οι οποίοι απελευθερώνονται είτε μέσω της απευθείας διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων και σε χωματερές, μέσω της αποσύνθεσης των πολυμερών, είτε μέσω των διαδικασιών ανακύκλωσης (**Ali et al., 2015**). Η απελευθέρωση αυτών των ουσιών, οφείλεται επίσης και σε μη ορθές διεργασίες ανάκτησης και ανακύκλωσης υλικών που εφαρμόζονται σε παράνομες εγκαταστάσεις, κατά κύριο λόγο σε αναπτυσσόμενες χώρες, όπως στην Κίνα, στην Ινδία και σε μερικές χώρες της Αφρικανικής Ηπείρου. Διεργασίες που εφαρμόζουν τεχνικές ανοιχτής καύσης προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία λόγω των υποπροϊόντων που παράγονται. Τέτοια υποπροϊόντα αποτελούν οι χλωριωμένες και βρωμιωμένες διοξίνες και φουράνια, που σχηματίζονται από τις βρωμιούχες ενώσεις των AHHE (**Greenpeace, 2015**).

Λόγω της εκτεταμένης παραγωγής και χρήσης των BFRs, κατ' επέκταση αυξάνεται και η ρύπανση των περιβαλλοντικών μέσων. Η παρουσία και η τύχη των ουσιών αυτών στα υδάτινα οικοσυστήματα, διεγείρει την ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας για τις επιδράσεις τους τόσο στο βιοτικό όσο και στο αβιοτικό περιβάλλον (ύδατα, ιζήματα). Η λιποφιλική φύση που παρουσιάζουν οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις, της κάνει περισσότερο δυσδιάλυτες στο νερό (**Van der Veen and de Boer,**

**2012)** και ως εκ τούτου στην ικανότητά τους να προσκολλώνται σε σωματίδια, οφείλεται και η συσσώρευσή τους σε ιζήματα και στους ιστούς των οργανισμών (**Iqbal et al., 2017**).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει μεριμνήσει σχετικά με την μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων που προέρχονται από ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά απόβλητα, θεσπίζοντας αυστηρά όρια για την περιεκτικότητα των πρόσθετων αυτών. Νομοθεσία για τη μείωση ή παύση της πώλησης και χρήσης ορισμένων BFRs έχει θεσπιστεί, με σκοπό την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος σύμφωνα με τις Οδηγίες 2003/11/ΕΕ και 2002/95/ΕΕ, αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψη, αφενός την αυξημένη ροή ΑΗΗΕ, και αφετέρου την απαίτηση περιορισμού ορισμένων BFRs στην χρήση τους, λόγω της Οδηγίας RoHS και άλλων κανονισμών (**Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2012**), και επιπλέον την προφανή περιορισμένη γνώση σ' αυτόν τον τομέα, προκύπτει η ανάγκη προσδιορισμού και ανίχνευσης των πολυμερών που περιέχουν επιβραδυντές φλόγας σε ΑΗΗΕ.

Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία καλείται να εστιάσει στην ανίχνευση των BFRs σε διάφορους τύπους πολυμερών από ΑΗΗΕ και να αξιολογηθεί η ποιοτική και η ποσοτική σύσταση των επιβραδυντών φλόγας που περιέχονται σε πλαστικά μικρών ΑΗΗΕ (sWEEE). Ακόμη καθορίζεται ο τύπος του πολυμερούς του αποβλήτου που είναι πιο πιθανό να περιέχεται σ' αυτές τις ουσίες μέσω της ανάπτυξης μίας μεθόδου προσδιορισμού. Η μελέτη αυτή αναμένεται να ενισχύσει την προσπάθεια ταυτοποίησης συγκεκριμένων BFRs σε απόβλητα μικρών συσκευών, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των διαφυγών από τοξικούς επίμονους ρύπους στο περιβάλλον από παραπροϊόντα διεργασιών κατά τη διάθεση τους και σε μονάδες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.

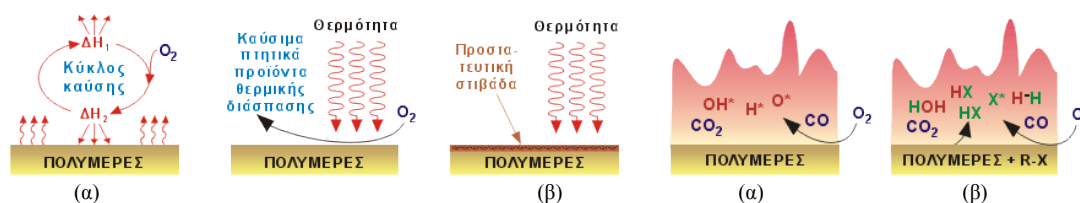


# 2

## Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Τύποι βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας ενσωματώνονται στα πολυμερή ως πρόσθετα είτε ως αντιδρώντα υλικά. Περίπου το 25% (κατ' όγκον) των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (FRs) περιέχουν το στοιχείο βρώμιο. Από τη στιγμή που το βρώμιο αυτό ενσωματώνεται στη δομή ορισμένων ενώσεων, περισσότερες από 80 διαφορετικές αλειφατικές, κυκλοαλειφατικές, αρωματικές και πολυμερείς ενώσεις καταχωρούνται με αυτόν τον τρόπο σαν βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας. Ωστόσο, κάθε οργανική ένωση που περιέχει το στοιχείο βρώμιο για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιβραδυντής, θα πρέπει να είναι συμβατή με το πολυμερές στο οποίο ενσωματώνεται, ώστε να μην μεταβάλλει τις φυσικές ιδιότητες του υλικού και να παραμένει σταθερή κατά το κύκλο ζωής του προϊόντος (Eljarrat & Barceló, 2011).



Εικόνα 2: Κύκλος καύσης στο πολυμερές παρουσία επιβραδυντικού υλικού (β) και μη (α)<sup>1</sup>.

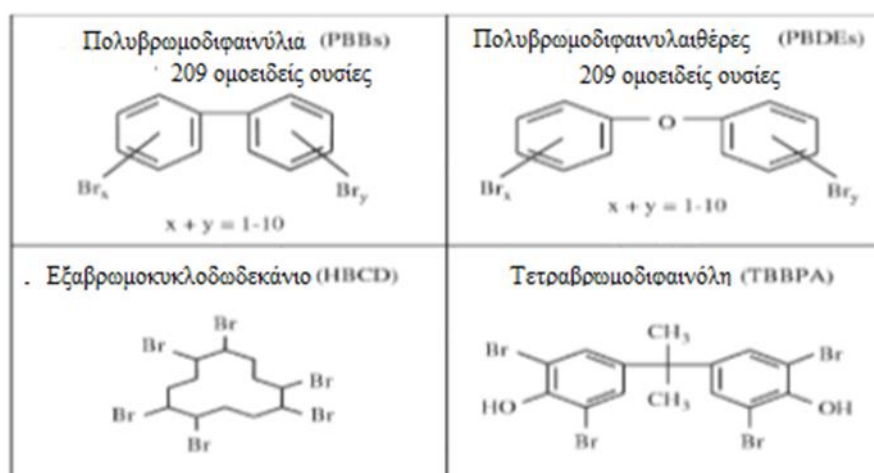
Καθώς η καύση συντηρείται και διαδίδεται μέσω των εξαιρετικά δραστικών ριζών  $\text{OH}^*$ ,  $\text{O}^*$  και  $\text{H}^*$ , ένα πολυμερές που περιέχει στη σύστασή του αλογονούχο επιβραδυντή φλόγας κατά τη θερμική του διάσπαση, από την επίδραση μιας πηγής θερμότητας, δημιουργεί ρίζες αλογόνου ( $\text{X}^*$ ), φθόριο (F), χλώριο (Cl), βρώμιο (Br), και ιώδιο (I), οι οποίες δεσμεύουν τις δραστικές ρίζες περιορίζοντας και την ταχύτητα διάδοσης της καύσης. Δεσμεύοντας τις δραστικές ρίζες, μειώνεται και η ποσότητα της θερμότητας που μεταφέρεται στο πολυμερές και κατά συνέπεια μειώνεται ή περιορίζεται η καύση του. Βάσει βιβλιογραφικών μελετών, η αποτελεσματικότητα ως

<sup>1</sup> <http://polymer-additives.specialchem.com/>

προς τη δραστηριότητα των αλογονιδίων υδρογόνου με βάση το χρόνο περιορισμού της καύσης παρουσιάζει μείωση με την ακόλουθη σειρά:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ , και σχετίζεται με το βαθμό διάσπασης των ενώσεων (Clark & Miller, 1977).

Τα πολυμερή γενικά είναι παράγωγα του πετρελαίου και είναι υδρόφοβα, συνεπώς αυτά είναι μόνο συμβατά με υδρόφοβες ενώσεις. Οι υδρόφοβες ενώσεις έχουν μία τάση να βιοσυσσωρεύονται σε ζώντες οργανισμούς και να βιομεγεθύνονται στον τροφικό ιστό. Εξίσου, σημαντική προϋπόθεση για τη χρήση μίας οργανοβρωμίου ένωσης ως BFR, αποτελεί το γεγονός ότι θα πρέπει να παρουσιάζει χημική σταθερότητα με το πέρασμα του χρόνου. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας που διαθέτουν οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας, παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα τόσο κατά τη χρήση των προϊόντων όσο και μετά το τέλος του κύκλου ζωής των (Eljarrat & Barceló, 2011).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι BFRs είναι οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenyl ethers - PBDE), εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο (hexabromocyclododecanes - HBCD), τετραβρωμοδισφαινόλη Α (tetrabromobishenol-A - TBBPA) και τα πολυβρωμοδιφαινύλια (polybrominated biphenyls - PBB) (Brits et al., 2016). Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται σχηματικά η δομή που εμφανίζουν οι προαναφερόμενες ενώσεις.



Εικόνα 3: Χημική δομή των συνηθέστερων επιβραδυντών φλόγας (Eljarrat & Barceló, 2011).

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα συστατικά των πολυμερών, όπως οι PBDEs και το HBCD ανιχνεύονται στα περιβαλλοντικά μέσα λόγω της δυνατότητάς τους να διαρρέουν από τα καταναλωτικά

προϊόντα σε όλη τη φάση του κύκλου ζωής των προϊόντων από την κατασκευή τους σε βιομηχανικό επίπεδο μέχρι την απόσυρσή τους. Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας ως αντιδρώντα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα πολυμερή και παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Σε αυτήν την υποομάδα των αντιδρώντων ανήκει και η ένωση TBBPA, που χρησιμοποιείται κυρίως σε πλαστικά μέρη ηλεκτρονικών συσκευών και πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων. Αν και οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζουν με τα πολυμερή είναι ισχυροί και ο μόνος κίνδυνος έκλυσης στο περιβάλλον θα έπρεπε να παρουσιάζεται μόνο κατά τη διάρκεια της παραγωγής και των μεταφορών των επιβραδυντών, ωστόσο, ακόμη και αυτής της υποομάδας επιβραδυντές φλόγας, εμφανίζουν συχνότητα απελευθέρωσης στο περιβάλλον (Nnorom & Osibanjo, 2008). Επίσης, σε αυτήν την υποομάδα ανήκει και η βρωμιούχα πολυστερίνη (BPS) της οποίας τα άτομα του βρωμίου ενσωματώνονται στη δομή του πολυμερούς, σχηματίζοντας μια σταθερή χημική δομή με πολύ υψηλό μοριακό βάρος με χαμηλούς ρυθμούς διάσπασης και ως εκ τούτου λιγότερη βιοδιαθεσιμότητα (Guerra et al., 2010).

Γενικότερα, πηγές απελευθέρωσης στο περιβάλλον αποτελούν οι βιομηχανικές διεργασίες σύνθεσης των ενώσεων ή των πολυμερών και ακόμη έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, και κυρίως σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης πλαστικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων ή μονάδες αποτέφρωσης αποβλήτων (Iqbal et al., 2017; Stubbings & Harrad, 2014).

### **2.1.1 Επιβραδυντές φλόγας ως πρόσθετα**

Στην κατηγορία των πρόσθετων επιβραδυντών φλόγας ανήκουν διάφορες ενώσεις όπως αυτές που παρουσιάζονται στον πίνακα 1 και οι κυριότεροι εξ' αυτών είναι τα πολυβρωμοδιφαινύλια (PBBs), οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDEs) και το εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνιο (HBCD).

**Πίνακας 1: Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και οι αντίστοιχες χρήσεις αυτών (Van Esch, 1997; Eljarrat & Barceló, 2011).**

Χημική ένωση	Ποσοστό Βρωμίου (%)	MP(° C)	Χρήση
<b>Δι-(2-αιθυλεξυλο) τετραβρωμοφθαλκικός εστέρας</b>	45	Υγρό	πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), νεοπρένιο, πλαστικοποιητής
<b>Τρι-διβρωμοπροπυλισοκυανουρικό</b>	65,8	-	πολυολεφίνες, πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυουρεθάνη, ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), συνθετικό καουτσούκ και ίνες υφάσματος
<b>Τρι(Τριβρωμοφαινυλ)Τριαζίνη</b>	67		ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS)
<b>Τετραβρωμοδισφαινόλη- Α, Δι(2,3-διβρωμοπροπυλαιθέρας)</b>	68	95	Πολυολεφίνες, στυρένιο
<b>1,2-Δι (2,4,6-τριβρωμοφenoξυ)αιθάνιο</b>	68	224	υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS), ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), υφάσματα
<b>Αιθυλενοδιτετραβρωμοφθαλαμίδιο</b>	68	445	υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο
<b>Τετραβρωμο δισφαινόλη S- Δι(2,3-διβρωμο-προπυλαιθέρας)</b>	70,8	52-55	ίνες πολυπροπυλενίου
<b>Οκταβρώμο-1-φαινυλ 1 3,3-τριμεθυλοϊνδάνιο</b>	73	240-255	θερμοπλαστικά
<b>Τετραβρωμοκυκλοοκτάνιο</b>	74,7	73	διογκωμένη πολυστερίνη (EPS), αφρός πολυεστυρενίου (XPS)
<b>Διβρωμοεθυλδιβρωμοκυκλοεξανιο</b>	74,7	72	πολυστυρένιο, πολυουρεθάνη
<b>Τετραδεκαβρωμοδιφαινόξυβενζόλιο</b>	82	370	πολυαμίδιο, πολυεστέρας, σύρματα και καλώδια
<b>Αιθάνο-1,2 δι (πενταβρωμοφαινύλιο)</b>	82,3	350	στυρένιο

#### 2.1.1.1 Τα πολυβρωμοδιφαινύλια (PBBs)

Η βιομηχανική παραγωγή των PBBs βασίζεται σε αντίδραση τύπου Friedel - Craft, όπου το διφαινύλιο αντιδρά με το βρώμιο ή το σίδηρο που έχει προστεθεί ως καταλύτης. Τα PBB έχουν ένα μεγάλο αριθμό πιθανών ομοειδών (συγγενών) ενώσεων, ανάλογα με τον αριθμό και τις θέσεις των ατόμων βρωμίου στους δακτυλίους φαινυλίου. Σε θεωρητικό επίπεδο έχουν υπολογισθεί πως είναι δυνατόν να υπάρχουν 209 ομοειδείς ουσίες.

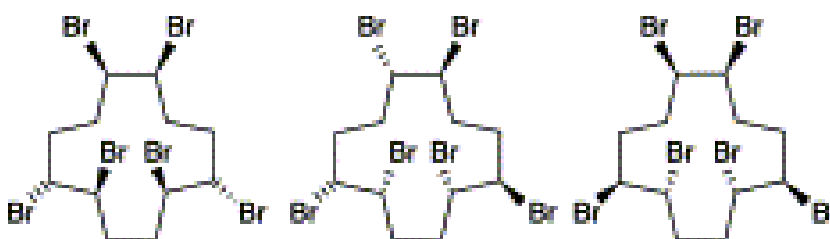
Τα PBBs είχαν κατασκευαστεί στις αρχές της δεκαετίας του '70 για εμπορική χρήση και αποτελούνται κυρίως από εξα-, οκτα-, ομοειδών εννέα- και δέκα-βρωμοδιφαινύλια. Τα PBBs είναι στερεές ουσίες με χαμηλή τάση ατμών και η αστάθειά τους έχει ένα ευρύ φάσμα. Τα PBBs είναι σχεδόν αδιάλυτα στο νερό και η διαλυτότητά τους μειώνεται με αύξηση της βρωμίωσης. Τα περισσότερα PBBs έχουν λόγο οκτανόλης- νερού (log Kow) μεγαλύτερο του 7 και ως εκ τούτου θεωρούνται λιπόφιλα (Eljarrat & Barceló, 2011).

### 2.1.1.2 Οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDEs)

Οι PBDEs παράγονται με βρωμίωση διφαινυλαιθέρα παρουσία καταλύτη Friedel-Craft (δηλαδή, το τριχλωριούχο αργίλιο  $\text{AlCl}_3$ ) εντός ενός διαλύτη, όπως για παράδειγμα το διβρωμομεθάνιο. Ένα μόριο του διφαινυλαιθέρα περιέχει 10 άτομα υδρογόνου. Οποιαδήποτε από τα άτομα αυτά μπορεί να ανταλλάσσεται με κάποιο άτομο βρωμίου, με αποτέλεσμα να υπάρχουν 209 πιθανές ομοειδείς χημικές ομάδες. Οι PBDEs παράγονται συνήθως σε τρεις διαφορετικούς βαθμούς βρωμίωσης, δηλαδή, πεντα-BDE, Οκτα-BDE και το δέκα-BDE και κατατάσσονται σύμφωνα με τη μέση περιεκτικότητα τους σε βρώμιο.

Η βρωμίωση του διφαινυλαιθέρα είναι συγκεκριμένη λόγω των ιδιοτήτων του οξυγόνου και της στερεοχημικής παρεμπόδισης με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένας περιορισμένος αριθμός πτητικού PBDE συστατικού (Alaee et al., 2003).

### 2.1.1.3 Εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνιο (HBCD)



Εικόνα 4: Δομή HBCD (Eljarrat & Barceló, 2011).

Το εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνιο (HBCD) είναι μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, η οποία αποτελείται από βρώμιο σε ποσοστό 74,7%. Το HBCD είναι μια κυκλική ένωση που παράγεται από βρωμίωση του κυκλοδοδεκατριενίου (α τριμερές βουταδιένιο), η οποία οδηγεί στο σχηματισμό τριών ισομερών (α, β και γ), με το γ ισομερές να είναι το κυρίαρχο προϊόν. Η δομή των τριών στερεοϊσομερών του HBCD παρουσιάζεται στην εικόνα 4. Τα HBCDs είναι ευαίσθητα στη θερμική αποικοδόμηση. Επιπλέον, αυτές οι ομοειδείς ουσίες δεν είναι διαχωρίσιμες με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας αλλά μπορούν να επιλυθούν μόνο με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας τεχνικών (Eljarrat & Barceló, 2011). Η κύρια εφαρμογή της HBCD συναντάται σε φενιζόλ που

χρησιμοποιείται στον κατασκευαστικό τομέα (EPA, 2014). Το HBCD έχει εντοπιστεί σε διάφορες περιοχές στο περιβάλλον όπως για παράδειγμα στον αρκτικό αέρα και σε ζώντες οργανισμούς (de Wit et al., 2010). Το εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο (HBCD) και τα διαστερεοϊσομερή α-, β- και γ-εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο, είναι ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και τοξικά σύμφωνα με τα κριτήρια για εγγραφή στο παράρτημα XIV του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006. Από την άλλη, λόγω των δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον, ανήκει στην κατηγορία των επίμονων οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants - POPs) (EU, 2010, “Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants”; European Commission, 2006).

**Πίνακας 2: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των PBBs, PBDs και HBCD (Eljarrat & Barceló, 2011).**

Χημική ένωση	Ακρωνύμιο	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο αποσύνθεσης (°C)	Διαλυτότητα στο νερό H <sub>2</sub> O (μg/L, 25 °C)	log Kow
<b>PBBs</b>	hexa-BB	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br	627,4	124-248	300-400	11	7,20
	octa-BB	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>	785,2	200-250	435	30-40	5,53
	nona-BB	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub>	864,1	220-290	435	Αδιάλυτο	
	deca-BB	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub>	943,0	380-386	395>400	<30	8,58
<b>PBDEs</b>	tetra-BDE	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	485,8	82,3	-	14,7	5,87-6,16
	penta-BDE	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	564,7	81,0	>200	4,4	6,64-6,97
	octa-BDE	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	801,5	200	-	-	8,35-8,90
	deca-BDE	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	959,2	290-306	>320	20-30	9,97
<b>HBCD</b>	HBCD	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	641,7	179-181	>190	48,8	5,07
	β-HBCD			170-172		14,7	5,12
	γ-HBCD			207-209		2,1	5,47
	Βιομηχανικό μίγμα			175-195		6,56	5,63

### 2.1.2 Αντιδρώντες βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας

Οι FRs αντιδρούν και ενσωματώνονται στο πολυμερές είτε ως στοιχεία στην ένωση είτε με προσκόλληση πάνω στη δομή του (σχηματισμός υβριδίου). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η χρήση των αντιδρώντων BFRs είναι πολύπλοκη λόγω της επίδρασης που μπορεί να προκαλέσουν στις τελικές ιδιότητες των πολυμερών.

**Πίνακας 3: Χημικά που χρησιμοποιούνται ως αντιδρώντες βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (Eljarrat & Barceló, 2011).**

Χημική ένωση	Ποσοστό Βρωμίου (%)	MP (° C)	Χρήση
<b>Δι-(2-αιθυλεξυλό) τετραβρωμοφθαλικός εστέρας</b>	45	Υγρό	PVC, Νεοπρένιο, πλαστικοποιητής
<b>Τρι-διβρωμοπροπυλισκουανουρικό</b>	65,8	-	Πολυολεφίνες, πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυουρεθάνη, ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), συνθετικό καουτσούκ και ίνες υφάσματος
<b>Τρι(Τριβρωμοφαινυλ)Τριαζίνη</b>	67		ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS)
<b>Τετραβρωμοδιφαινόλη- Α, Δι(2,3-διβρωμοπροπυλαιθέρας)</b>	68	95	Πολυολεφίνες, στυρένιο
<b>1,2-Δι (2,4,6-τριβρωμοφenoξυ)αιθάνιο</b>	68	224	υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS), ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), υφάσματα
<b>Αιθυλενοδιτετραβρωμοφθαλαμίδιο</b>	68	445	υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS), τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου
<b>Τετραβρωμο διφαινόλη S-Δι(2,3-διβρωμοπροπυλαιθέρας)</b>	70,8	52-55	Ίνες πολυπροπυλενίου
<b>Οκταβρώμο-1-φαινυλ 1 3,3-τριμεθυλοϊνδάνιο</b>	73	240-255	θερμοπλαστικά
<b>Τετραβρωμοκυκλοοκτάνιο</b>	74,7	73	Διογκωμένη πολυστερίνη (EPS), αφρός πολυεστρενίου (XPS)
<b>Διβρωμοεθυλδιβρωμοκυκλοεξανιο</b>	74,7	72	Πολυστυρένιο, πολυουρεθάνη
<b>Τετραδεκαβρωμοδιφαινόξυβενζόλιο</b>	82	370	Πολυαμίδιο, πολυεστέρας, σύρματα και καλώδια
<b>Αιθάνο-1,2 δι (πενταβρωμοφαινυλιο)</b>	82,3	350	Στυρένιο
<b>Τετραβρωφθαλκή διόλη</b>	46	Υγρό	Αφρός πολυουρεθάνης
<b>2,2,6,6Τετραβρωμοδισφαινόλη- Α-δι αλλυλικόςαιθέρας</b>	51	119	διογκωμένη πολυστερίνη (EPS)
<b>Διβρωμοστυρένιο</b>	59	Υγρό	Πολυμερή στυρενίου
<b>2,2-Δι(βρωμομεθύλ)-1,3- προπανοδιόλη</b>	61	109	Αφρός πολυουρεθάνης
<b>Τριβρωμοφαινυλ αλλυλαιθέρας</b>	64	74-76	διογκωμένη πολυστερίνη (EPS), αφρός πολυουρεθάνης
<b>Τετραβρωμοφθαλικός ανυδρίτης</b>	68	270	Ακόρεστοι πολυεστέρες, συμπολυμερή στυρενίου βουταδιενίου, υφάσματα
<b>Πενταβρωμοβενζυλακρυλικό</b>	71	117	Πολυκαρβονικά (PC), θερμοπλαστικά, τερεφθαλοπολυβουτυλένιο
<b>2,4,6-τριβρωμοφαινόλη</b>	72	95,5	Φαινολικά, εποξειδικά πολυμερή
<b>Τριβρωμονεοπεντυλο αλκοόλη</b>	74	62-67	Πολυουρεθάνη

### 2.1.2.1 Τετραβρωμοδιφαινόλη Α – TBBPA

Η TBBPA είναι ο πιο κοινός επιβραδυντής φλόγας, κυρίως επειδή χρησιμοποιείται τόσο ως πρόσθετος όσο και ως αντιδρών επιβραδυντής φλόγας με χημικό τύπο  $C_{15}H_{12}Br_4O_2$  (Tollback et al., 2006). Περίπου, το 90% του συνόλου της TBBPA που χρησιμοποιείται στα πολυμερή αποτελεί αντιδρών επιβραδυντή φλόγας καθώς συνδέεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με το αντίστοιχο πολυμερές και μόνο το 10% χρησιμοποιείται σαν πρόσθετος επιβραδυντής φλόγας (Kitamura et al., 2005). Ειδικότερα, σαν επιβραδυντής φλόγας δεν θεωρείται πολύ σταθερή ένωση και εν μέρει αποσυντίθεται υπό αερόβιες και κυρίως υπό αναερόβιες συνθήκες σε διάφορα ποσοστά



αποικοδόμησης (EPA, 2014). Επίσης, όταν χρησιμοποιείται ως πρόσθετος FR, η ένωση αυτή δεν αντιδρά χημικά με τα άλλα συστατικά του πολυμερούς και ως εκ τούτου δύναται να αποδεσμεύεται ευκολότερα από τα πολυμερή, υπό συνθήκες, στο περιβάλλον (Eljarrat & Barceló, 2011).

Όσο αφορά στις χημικές της ιδιότητες, η TBBPA έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαρακτηρίζεται ως λιπόφιλη με συντελεστή οκτανόλης- νερού ( $\log K_{ow}$ ) ίσο με 4.5 – 5.3 και παρουσιάζει παράγοντα βιοσυγκέντρωσης (bioconcentration factor – BCF) στον ανθρώπινο οργανισμό που κυμαίνεται σε εύρος 20 - 320 (Viberg & Eriksson, 2011).

Η διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής της ένωσης περιλαμβάνει τη βρωμίωση της διφαινόλης-A (BPA) υπό την παρουσία ενός διαλύτη, όπως η μεθανόλη ή αλογονάνθρακας κα. Λόγω της φύσης της διαδικασίας και των υποπροϊόντων (υδροβρωμικό οξύ και το βρωμιούχο μεθύλιο) που μπορούν να σχηματιστούν, η διαδικασία παραγωγής σε μεγάλο βαθμό λαμβάνει χώρα σε κλειστά συστήματα. Δεδομένου ότι η χρήση του μίγματος Octa-BDE στο πολυμερές ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), δεν επιτρέπεται πλέον στην ΕΕ, εναλλακτικοί FRs ως πρόσθετα είναι προς αναζήτηση και η TBBPA είναι η πρώτη επιλογή. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται ευρέως όχι μόνο στο ABS αλλά και στο υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS), σε εποξειδικές και πολυκαρβονικές ρητίνες, κόλλες, και άλλα (Chu et al., 2005; Van der Ven et al., 2008). Καθώς η ένωση αποτελεί πρόσθετο των σύνηθων πολυμερών όπως το HIPS, ABS και ABS/PC που απαντώνται σε πλαστικά ΗΗΕ, η παρουσία βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας σε εξοπλισμό πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών όπως σε τηλεοράσεις, υπολογιστές και εκτυπωτές ή τηλεμοιότυπους και μικρές οικιακές συσκευές σε σχέση με τις μεγάλες λευκές συσκευές είναι συχνή (Freegard et al., 2006). Ένα σημαντικό στοιχείο που ενισχύει την υπόθεση ότι συσκευές που περιέχουν TBBPA θα εισέρχονται στη ροή αποβλήτων στην Ευρώπη για πολλά χρόνια, αποτελεί η αναφορά της Ευρωπαϊκής BFR Βιομηχανίας (EBFRIP) πως η παγκόσμια κατανάλωση της ένωσης το διάστημα 1999 με 2003 ανήλθε από τους 120.000 στους 151.000 τόνους (Eljarrat & Barceló, 2011).



Εικόνα 5: Χημική σύνθεση της TBBPA (Eljarrat & Barceló, 2011).



Λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς της στο νερό και του υψηλού log K<sub>ow</sub>, η TBBPA είναι πιθανό να προσκολλάται σε αιωρούμενα στερεά στο υδάτινο περιβάλλον είτε σε ιζήματα (Eljarrat & Barceló, 2011). Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, TBBPA έχει ανιχνευτεί σε δείγματα αέρα, στο έδαφος, στα ιζήματα και σε ιλύ, καθώς επίσης σε ζώα και στον ανθρώπινο ορό (Chu et al., 2005). Επιπλέον, έχει ανιχνευθεί σε λυματολάσπη σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στη Σουηδία. Σε μελέτη του 2005 βρέθηκαν συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 3,6 και 45 ng/g (Alaee, et al., 2003). Δειγματοληψίες σε διαμερίσματα στην Ιαπωνία έδειξαν συγκεντρώσεις της τάξης των 0.5 ng/m<sup>3</sup>, ενώ αντίστοιχα έρευνα σε μονάδα ανακύκλωσης ηλεκτρονικού εξοπλισμού, στη Σουηδία, ανίχνευσε υψηλότερα επίπεδα που έφταναν τα 150 ng/m<sup>3</sup> (Tollback et al., 2006). Ειδικότερα, όπως οι περισσότεροι βρωμιούχες επιβραδυντές φλόγας, έτσι και η TBBPA ανήκουν στην κατηγορία των ρύπων αναδύμενου ενδιαφέροντος (Kendall et al., 2010; Luigi et al., 2015). Οι μηχανισμοί επίδρασης στους οργανισμούς δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς αλλά έχει αποδειχθεί πως έχει οιστρογονική δράση και σχετίζεται με ορμονικές διαταραχές κυρίως του θυρεοειδούς αδένος (EPA, 2014). Η ομοιότητα του μορίου της TBBPA σε σχέση με τη χημική δομή της θυροξίνης εξηγεί την ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας (Alaee et al., 2003).

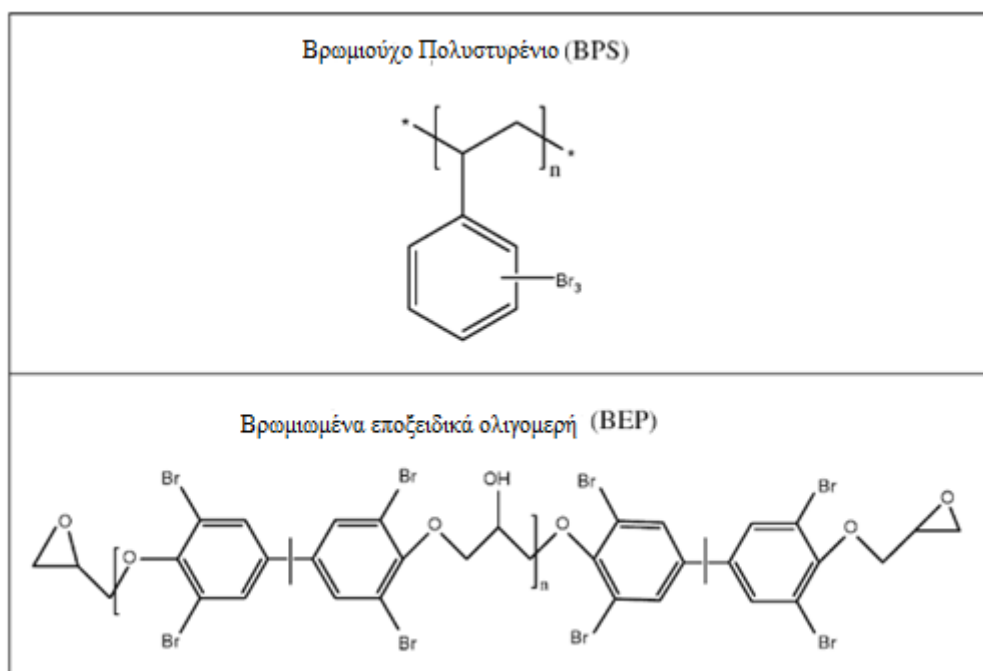
### 2.1.3 Πολυμερείς βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας

Όπως αναφέρθηκε ορισμένες πολυμερείς ενώσεις που φέρουν στο μόριό τους το στοιχείο βρώμιο καταχωρούνται, επίσης, ως βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι ιδιότητές τους, όπως τα υψηλά μοριακά τους βάρη, η χαμηλή μεταβλητότητα, η χαμηλή βιοδιαθεσιμότητά τους, η χαμηλή τοξικότητα και ο εύκολος χειρισμός τους (Smith et al., 1996).

Το βρωμιωμένο πολυστυρένιο (Brominated Polystyrene – BPS) είναι ένα παράδειγμα πολυμερούς BFR που παρασκευάζεται με βρωμίωση της πολυστερίνης. Το BPS έχει αντικαταστήσει τη χρήση των Deca-BDE, προκειμένου να αντιμετωπιστούν περιβαλλοντικά ζητήματα.

Ένα άλλο παράδειγμα πολυμερούς BFR είναι το βρωμιούχο εποξειδικό ολιγομερές (Brominated Epoxy Oligomers - BEPs), το οποίο παρασκευάζεται από την αντίδραση μεταξύ TBBPA και επιχλωρυδρίνης και η περιεκτικότητά του σε βρώμιο κατά βάρος κυμαίνεται από 49 έως 54% (Smith et al., 1996; Eljarrat & Barceló, 2011). Οι βασικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων είναι η υψηλή μηχανική σταθερότητα και η

εξαιρετική αντοχή στα χημικά. Χρησιμοποιούνται σε πολυμερή όπως το HIPS και το ABS όταν απαιτείται αντοχή του υλικού σε συνθήκες συνεχούς έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία (Weil et al., 2015).



Εικόνα 6: Χημική δομή μερικών πολυμερών BFRs (Eljarrat & Barceló, 2011)

## 2.2 Παρουσία BFRs στο περιβάλλον

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι BFRs έχουν ανιχνευτεί σε αιωρούμενα σωματίδια, στο έδαφος, στο υδάτινο περιβάλλον (νερό, ιζήματα, και τους υδρόβιους οργανισμούς), στο βιοτικό περιβάλλον (αυγά ζώων, στο μητρικό γάλα), σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, σε χώρους υγειονομικής ταφής (στραγγίσματα και κομπόστ) (Brits et al., 2016), ακόμα και σε απόβλητα κατεδάφισης (οικοδομικά υλικά, θερμομονωτικές πλάκες κα.) (Ali et al., 2016).

Σύμφωνα με μελέτη του Brits et al. (2016), PBDE και HBCD, εντοπίστηκαν σε αυγά πουλιών σε περιοχές της Νοτίου Αφρικής. Συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν σε αβιοτικά και βιοτικά δείγματα, τα οποία συλλέχθηκαν από τη Νότια Αφρική, τη Νιγηρία, Τανζανία, τα Γκάνα, το Κονγκό, την Αίγυπτο, τη Γουινέα-Μπισάου, τη Σενεγάλη, την Τυνησία, την Ουγκάντα, την Κένυα κα. υποδεικνύοντας την εξάπλωση και μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις αυτών των ενώσεων ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές. Τα επίπεδα που μετρήθηκαν από τα ιζήματα μέχρι και το μητρικό γάλα διαπιστώθηκαν να έχουν υψηλότερες τιμές από αυτά που αναφέρονταν

σε αντίστοιχες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε περιοχές της Ασίας και της Ευρώπης (Alexander, 2011; Brits et al., 2016). Επιβραδυντές φλόγας έχουν ανιχνευτεί στο εσωτερικό αέρα των αυτοκινήτων, όπως και στα φίλτρα κλιματιστικών και στη σκόνη του πατώματος διαφόρων νοικοκυριών, σε μελέτη στη Σαουδική Αραβία σε μέσες συγκεντρώσεις 10,5 ng/g, 15,4 και 3750 ng/g, αντίστοιχα (Ali et al., 2016).

Τα περισσότερα υλικά κατασκευής είναι αδρανή και μπορούν να αντιμετωπιστούν ως μη επικίνδυνα. Κατά τη διάρκεια των φάσεων κατεδάφισης και διάθεσης των κτιρίων ωστόσο υπάρχουν περιβαλλοντικά προβλήματα, διότι πολλά οικοδομικά υλικά περιέχουν επικίνδυνες ουσίες. Αυτές περιλαμβάνουν αμίαντο σε τοίχους και οροφές, χαλκό και βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (BFRs) σε σύρματα και καλώδια, υδράργυρο σε λαμπτήρες και φωτιστικά, μόλυβδο από βαφές και συντηρητικά ξύλου που περιέχουν τοξικά μέταλλα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, HBCD και PBDEs έχουν εντοπιστεί σε χώρους υποδοχής αποβλήτων από κατασκευές και κατεδάφισης και διαπιστώθηκε πως προέρχονταν από αφρό πολυουρεθάνης που περιεχόταν σε αυτά (Duan et al., 2016).



Εικόνα 7: Ανθρώπινη έκθεση σε BFRs

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας λοιπόν, είναι πλέον παντού στο περιβάλλον μας και αποτέλεσμα αυτού είναι να εντοπίζονται και στους οργανισμούς. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι επιστήμονες έχουν εντοπίσει BFRs σε ζώικούς και ανθρώπινους οργανισμούς. Η σκόνη στο εσωτερικό των σπιτιών και οι διαφυγές από λυματολάσπες, στο έδαφος και έπειτα στο νερό έχει σαν συνέπεια να διαχέονται οι ενώσεις αυτές και να εντοπίζονται στον αέρα και σε δείγματα του νερού κάνοντας πιο άμεση την έκθεση των ανθρώπων σε αυτές. Σε παγκόσμια έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε διάφορες περιοχές του κόσμου όπως στις Ηνωμένες Πολιτείες

Αμερικής, στον Καναδά, στη Βόρεια Ευρώπη, στην Ταϊβάν και στην Ιαπωνία καταγράφηκαν μετρήσεις επιβραδυντών φλόγας σε ποικίλα περιβαλλοντικά μέσα και παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Τα επίπεδα μετρήθηκαν από δείγματα που λαμβάνονταν από περισσότερες από μία περιοχές δειγματοληψίας και αναφέρονται όπου είναι δυνατόν με εύρος τιμών και όχι ως μέσοι όροι.

**Πίνακας 4: Μετρήσεις BFRs σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα σε διάφορες χώρες της Αμερικής, Ευρώπης και Ασίας (Janssen et al., 2005).**

	Penta-BDE	Deca-BDE	HBCD	TBBPA
Αέρας (ng/m <sup>3</sup> )	0,010-2,1 (Καναδάς) 0,005-0,052 (U.S.A.)	<0,0001-0,0003 (U.S.A.)	1070 (Βιομηχανική περιοχή) 0,005-0,006 (Σουηδία)	1800 (εγκαταστάσεις παραγωγής, Ιαπωνία)
Νερό (ng/L)	7,674 (πόσιμο νερό Καναδά)	n/a	3-9 (στραγγίδια χώρου υγειονομικής ταφής, 31 (απόβλητα πλυντηρίων)	n/a
Λυματολάσπη (ng/g επί ξηρού)	1100-2290 (U.S.)	85-4890 (U.S.)	4-650 (Σουηδία) M.O=45	3-76 (Σουηδία)
Έδαφος (μg/kg επί ξηρού)	76 (εγκαταστάσεις παραγωγής, U.S)	19-36 (εγκαταστάσεις παραγωγής, U.S)	140-1300 (εγκαταστάσεις παραγωγής, Σουηδία)	0,5-140 (Ιαπωνία)
Τζημα (μg/kg επί ξηρού)	n.d.-52 (U.S.A.) (από 132 εγκαταστάσεις παραγωγής, U.S.A.)	5000 (U.S.A)	n.d-7600 (Σουηδία)	2-150 (Ιαπωνία)

\*Σημειώνεται ότι στον πίνακα 4, όπου “n.d.” σημειώνεται ότι η τιμή δεν προσδιορίστηκε καθώς ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της κάθε μεθόδου και όπου “n/a” δεν ανιχνεύθηκε η αντίστοιχη ουσία στο δείγμα.

Σύμφωνα με τη συγκεντρωτική έρευνα του **Janseen (2005)**, τα επίπεδα των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας εμφανίζονται να είναι υψηλότερα κοντά σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, όπως σε εγκαταστάσεις που σχετίζονται με την παραγωγή τους καθώς και σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης ηλεκτρονικών συσκευών. Από τη βιβλιογραφία ακόμη, μπορούμε να συμπεράνουμε πως εκπομπές επιβραδυντών φλόγας μπορεί να προέρχονται από προϊόντα ή διεργασίες παραγωγής προϊόντων στα οποία προστίθονται οι ουσίες (**Van der Ven et al., 2008**).

Πιο συγκεκριμένα, τα επίπεδα PBDEs από δείγματα αέρα που εξετάστηκαν στη Σουηδία, τη Βρετανία, την Ιαπωνία, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά, ακολουθούν το ίδιο μοτίβο, δηλαδή εντοπίζονται σε χαμηλά επίπεδα σε αγροτικές ή απομακρυσμένες περιοχές και σε υψηλότερα επίπεδα σε βιομηχανικές ή αστικές περιοχές.

Ωστόσο, οι επιστήμονες έχουν εντοπίσει PBDE και HBCD σε δείγματα αέρα σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική και σε θαλάσσια θηλαστικά που ζουν σε βαθιές θάλασσες (**de Wit et al., 2010**), γεγονός που αποδεικνύει, τη δυνατότητα μεταφοράς των BFRs σε μεγάλες αποστάσεις. Παρόλα αυτά, απαιτούνται εκτενέστερες έρευνες στο υδάτινο και χερσαίο οικοσύστημα προκειμένου να διαπιστωθεί η δυνατότητα μετατροπής, υπό συνθήκες των επιβραδυντών φλόγας σε παράγωγά τους, στο περιβάλλον. Για παράδειγμα η TBBPA ενδέχεται να μετατρέπεται σε δισφαινόλη-A (bisphenol A) στα ιζήματα ή σε παράγωγο διμεθυλο-τετραβρωμοδισφαινόλης (dimethyl-TBBPA - MeTBBPA) το οποίο δημιουργείται υπό την επίδραση αναερόβιων βακτηρίων που βρίσκονται παρόντα στα ιζήματα (**de Wit et al., 2010**).

Ακόμη μία εξήγηση σχετικά με το διασκορπισμό των BFRs σε απομακρυσμένες περιοχές είναι μέσω αερομεταφερόμενης σκόνης (**Janssen, 2005**). Στην πλειοψηφία τους οι BFRs είναι εξαιρετικά λιπόφιλοι (λιποδιαλυτές ουσίες), και πολύ λιγότερο υδατοδιαλυτοί και κατ'επέκταση παρουσιάζουν υψηλή τάση προσκόλλησης σε σωματίδια όπως ακριβώς η TBBPA. Αυτό δικαιολογεί τα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης σε δείγματα νερού σε αντίθεση με τα υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων που διαπιστώνονται σε ιζήματα, σε λυματολάσπες και σε δείγματα σωματιδίων, όπως είναι τα σωματίδια σκόνης. Σε δείγματα με προέλευση τη Σουηδία και την Ιαπωνία, η TBBPA και τα παράγωγά της διαπιστώθηκαν στον αέρα, σε λυματολάσπη και σε ιζήματα αλλά γενικά δεν βρέθηκαν σε δείγματα νερού.

Αντίστοιχα, η μεταφορά των PBDEs, εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων βρωμίου που περιέχουν. Ομοειδείς ουσίες με μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου, παρουσιάζουν υψηλότερες πιέσεις ατμού σε σχέση με ομοειδείς ουσίες με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων βρωμίου. Ως εκ τούτου στα δείγματα αέρα υπάρχει μια υπεροχή των ομοειδών ουσιών με λιγότερα άτομα βρωμίου, π.χ. τετρα-BDE (BDE-47) και πεντα-BDE (BDE-99), σε σύγκριση με εκείνες με περισσότερα άτομα. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι ομοειδείς ομάδες BDEs με περισσότερα άτομα βρωμίου, όπως δέκα-BDE (BDE-209), βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε σωματιδιακή φάση σε ιζήματα, λυματολάσπη και σε εσωτερική σκόνη. Σε αντίθεση τα εξα-BDE (BDE-153) μπορούν να ανιχνευτούν και στις δύο φάσεις (**Janssen, 2005**).

Γενικά, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων αναφορικά με τα PBDEs στην ιλύ είναι 10 έως 100 φορές υψηλότερα στη Βόρεια Αμερική από ό, τι στην Ευρώπη. Καθώς η λυματολάσπη συνηθίζεται να παρέχεται ως λίπασμα σε γεωργικές εκτάσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενδεχομένως αυτή η τακτική προκαλεί την απελευθέρωση τους

στο περιβάλλον και κατά συνέπεια οι BFRs συσσωρεύονται στα τρόφιμα (Alexander, 2011). Ακόμη, δεδομένου ότι δείγματα τροφίμων φυτικής προέλευσης παρουσιάζουν μικρότερη συγκέντρωση από εκείνη των δειγμάτων από τρόφιμα ζωικής προέλευσης (Alexander, 2011), αποδεικνύει τη βιοσυσώρευσή τους.

Τέλος, σε εκροές πλυντηρίων στην Σουηδία, μετρήθηκε HBCD σε συγκέντρωση της τάξης των 31 ng/L, υποδεικνύοντας τον κίνδυνο απελευθέρωσης HBCD από διάφορες πηγές και τη δυνατότητα διαφυγής από προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως π.χ τα υφάσματα (Janssen, 2005).

## 2.3 Τοξικότητα των BFRs

Λόγω της τοξικής δράσης και της επιμονής τους οι BFRs απασχολούν ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Οι περισσότερες από αυτές τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα, απελευθερώνονται ευκολότερα στο περιβάλλον όπου η παραμονή τους στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα οδηγεί σε εκτεταμένη έκθεση των οργανισμών μέσω διαφόρων οδών, όπως δερματική επαφή, κατάποση και εισπνοή (Ali et al., 2016).

Η έκθεση σε αυτούς τους ρυπαντές προκαλεί μεγάλη ανησυχία λόγω των πιθανών κινδύνων για την υγεία των οργανισμών. Η παρουσία τους έχει συνδεθεί με ενδοκρινικές διαταραχές και με πιθανή καρκινογόνα δράση. Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις ότι τους BFRs μπορεί να προκαλέσουν επιπτώσεις στην ανάπτυξη, στην αναπαραγωγή και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των επιπτώσεων δεύτερης γενιάς. Τα περισσότερα από τα δεδομένα τοξικότητας, που είναι διαθέσιμα για τους BFRs προέρχονται από *in vivo* μελέτες σε ζώα.

Ορισμένα στοιχεία είναι διαθέσιμα για την οιστρογονική δραστηριότητα της χρήσης των PBDEs και της TBBPA, αλλά απαιτούνται περισσότερες μελέτες για να καθοριστεί εάν η έκθεση σε χαμηλές δόσεις έχει οιστρογονική δραστηριότητα στους ανθρώπους ή σε άλλα είδη καθώς και ο μηχανισμός δράσης τους. Η πιο ευάλωτη ομάδα σε έκθεση BFRs μπορεί να είναι η ομάδα των εμβρύων και των νεογνών. Οι μελέτες έχουν δείξει ότι ένα από τα πιο ευαίσθητα σημεία για την τοξικότητα που μπορούν να προκαλέσουν τα BFRs είναι η ανάπτυξη του εγκεφάλου. Ειδικότερα, οι μελέτες σε ζώα έχουν δείξει πρόσληψη των πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρων από το μητρικό γάλα και έχουν επιβεβαιωθεί ότι τα PBDEs μεταφέρονται κατά μήκος του πλακούντα (Janssen, 2005). Παρόλα αυτά, υπάρχουν λίγα διαθέσιμα στοιχεία σχετικά με τις επιδράσεις των

BFRs στην αναπαραγωγή. Μελέτες με χρήση Penta-BDE σε υψηλές δόσεις έχουν δείξει ότι συμβάλλει στην αναπαραγωγική καθυστέρηση της ανάπτυξης σε αρσενικά και θηλυκά πειραματόζωα.

Ακόμη, τα PBDEs και το HBCD μεταβάλλουν τα επίπεδα των ορμονών του θυρεοειδούς, όπως έχουν δείξει μελέτες σε τρωκτικά. Τόσο η TBBPA, όσο και το HBCD έχουν τη δυνατότητα να διαφοροποιήσουν τις συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών στον εγκέφαλο, όπως της ντοπαμίνης και του γλουταμινικού οξέος. Επιπλέον, μπορεί να παρεμβαίνουν στην δραστηριότητα και στην λειτουργία των ορμονών του θυρεοειδούς, ειδικά η TBBPA (**Janssen, 2005**). Μελέτες της ικανότητας της TBBPA να δεσμεύει απομονωμένα μόρια της ανθρώπινης τρανσθυρετίνης δείχνουν ότι η ένωση αυτή συνδέεται με ισχυρότερη συγγένεια διότι είναι έως και 10 φορές πιο ισχυρή από ό, τι οι ορμόνες του θυρεοειδή.

Τόσο οι HBCD, όσο και οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες που έχουν λιγότερα άτομα βρωμίου, είναι ικανά να προκαλέσουν γενετικό ανασυνδυασμό στα κύτταρα αποτελώντας με αυτόν τρόπο πιθανή ένδειξη καρκινογένεσης, παρόμοια με άλλους περιβαλλοντικούς ρύπους όπως το διχλωροδιφαινύλο τριχλωροαιθάνιο (Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane - DDT) και πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyl – PCB) (**Janssen, 2005**).

Αναφορικά με την καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος τα διαθέσιμα στοιχεία είναι ελάχιστα και σχετίζονται με τυποποιημένες δοκιμές σε μύες και σε ποντίκια. Σύμφωνα με τη μελέτη ήταν να προκληθούν κυτταρικές αλλαγές σε όργανα κρίσιμα για τη λειτουργία του ανοσοποιητικού, όπως η σπλήνα και ο θύμος αδένας (**Janssen, 2005**). Έρευνες για την επίδραση της TBBPA στο ανοσοποιητικό σύστημα έχουν περιοριστεί σε δοκιμαστικούς σωλήνες και έχουν δείξει ότι είναι ένας ισχυρός αναστολέας της ενεργοποίησης των T-κυττάρων.

Παρά τα νομοθετικά μέτρα (πχ Σύμβαση της Στοκχόλμης), η έκθεση του ανθρώπου σε PBDEs, είναι πιθανό να συνεχιστεί για κάποιο χρονικό διάστημα λόγω της ύπαρξης τους στο περιβάλλον. Σε γενικές γραμμές το HBCD, η TBBPA και τα PBDEs απορροφώνται από το γαστρεντερικό σωλήνα και συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς. Μια μελέτη, που διεξήχθη το 1998 στη Σουηδία, σε ανθρώπους, περιγράφει μια δόσοεξαρτώμενη τάση αύξησης επιπέδων του λιπώδους ιστού που συνδέεται με non-Hodgkin λέμφωμα λόγω της Tetra-BDE (BDE-47). Μετρήθηκε ένα μέσο επίπεδο ύπαρξης της ένωσης 13 ng/g στο λίπος των ασθενειών με non-Hodgkin λέμφωμα, σε σύγκριση με 5 ng/g λίπους σε δείγματα από ασθενείς χωρίς καρκίνο.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα Penta- BDE, Octa-BDE και Deca-BDE που ανιχνεύονται κυρίως στο λιπώδη ιστό, το αίμα και το μητρικό γάλα του ανθρώπου. Συγκεκριμένα, Octa-PDE τακτοποιήθηκε σε ανθρώπινο λιπώδη ιστό σε συγκέντρωση έως και 8 mg/kg λίπους. Deca-BDE ποσοτικοποιήθηκε και στον ορό του αίματος σε εργαζόμενους όπως καθαριστές νοσοκομείου, υπαλλήλους που εργάζονται με πλήρες ωράριο σε οθόνες υπολογιστών και σε προσωπικό μονάδων αποσυναρμολόγησης ΑΗΗΕ. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις διαπιστώθηκαν στους εργαζόμενους στις μονάδες προεπεξεργασίας ΑΗΗΕ με μέσο όρο ανά κιλό λίπους 4,8 mg (Janssen, 2005).

Τέλος, η έκθεση σε PBDEs μπορεί να συμβεί και μέσω τροφίμων, καθώς και μέσω της εισπνοής των αερομεταφερόμενων σωματιδίων (EFSA, 2015).

## 2.4 Νομοθεσία

Διάφορες κατευθυντήριες γραμμές και διεθνείς συμβάσεις για την παραγωγή και τη χρήση των BFRs σε ποικίλα προϊόντα έχουν θεσπιστεί με σκοπό να περιοριστεί η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον.

Πιο συγκεκριμένα, η ΕΕ έχει θεσπίσει νομοθεσία για τη μείωση ή παύση της πώλησης και χρήσης ορισμένων BFRs με σκοπό την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος. Η Οδηγία 2003/11/ΕΕ, η οποία τροποποιεί την Οδηγία 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου σχετικά με την εμπορία και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων, απαγορεύει την πώληση των δύο εμπορικών μειγμάτων PBDE, γνωστά ως PentaBDE και OctaBDE σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1% w/w. Από τον Ιούλιο του 2006, σύμφωνα με την Οδηγία 2002/95/ΕΕ, τα νέα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού απαγορεύεται να περιέχουν PBBs και τα PBDEs σε οποιαδήποτε συγκέντρωση. Τον Ιούλιο του 2008, ένα τρίτο μίγμα PBDE, DecaBDE, το οποίο είχε αρχικά εξαιρεθεί από τους περιορισμούς, επίσης απαγορεύτηκε από το Δικαστήριο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (ΔΕΚ). Τον Νοέμβριο του 2005, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ζήτησε τη συμβουλή της Ευρωπαϊκής Αρχής Ασφάλειας Τροφών (European Food Safety Authority - EFSA) σχετικά με τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων μεταξύ των οποίων και κατηγορίες των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας που μπορεί να προκαλέσουν συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου ή /και στην υγεία των ζώων, την διαπίστωση της πιθανής περιεκτικότητάς των τροφίμων και ζωοτροφών σε BFRs. Η EFSA εξέδωσε συμβουλευτική Οδηγία το Φεβρουάριο του 2006 ορίζοντας



συγκεκριμένες ενώσεις οι οποίες πρέπει να παρακολουθούνται σε τρόφιμα και ζωοτροφές, με βάση τις γνώσεις για τον όγκο της παραγωγής, τη συχνότητα ανίχνευσής τους στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές και κυρίως την εμμόνη τους στο περιβάλλον και την τοξικότητά που δύναται να παρουσιάσουν (**European Food Safety Authority, last access 10/10/2016**).

Η χρήση του εξαβρωμοδιφαινυλίου (HBB), ως επιβραδυντή φλόγας, απαγορεύτηκε στις ΗΠΑ το 1974. Παρ'όλα αυτά, η παραγωγή PentaBDE και OctaBDE συνεχίστηκε μέχρι το 1979. Στην Ευρώπη, PBBs χρησιμοποιήθηκαν στη Γερμανία μέχρι το 1985, και στη Γαλλία, μέχρι το 2000 (**Alaee et al., 2003**).

Το 2001, η Ευρωπαϊκή Ένωση ανακοίνωσε την απαγόρευση της PentaBDE και Octa-BDE με χρονικό περιθώριο το 2003. Το 2002, η βιομηχανία απαγόρευσε οικειοθελώς την παραγωγή των σκευασμάτων που την περιείχαν. Επιπλέον, από την 1 Ιουλίου 2006 οι Penta-BDE και Octa-BDE απαγορεύτηκαν σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές σύμφωνα με την οδηγία 2002/95/ΕΕ. Ωστόσο και η χρήση των Deca-BDEs αποδείχθηκε να έχει αρνητικές επιπτώσεις σύμφωνα με απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής και αποφασίστηκε η κατάργησή της Deca-BDE από το 2013.

Το Αύγουστο 2001 ψηφίστηκε στη Βουλή των Ελλήνων ο Νόμος 2939/2001 (ΦΕΚ179 Α/6.8.01) με θέμα «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις.» Κύριος στόχος του νόμου ήταν η θέσπιση μέτρων και όρων για τη διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων με στόχο την επαναχρησιμοποίηση ή αξιοποίηση των αποβλήτων τους.

Γενικές Αρχές:

- Η πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων με τον περιορισμό του συνολικού όγκου τους, καθώς και ο περιορισμός των βλαπτικών συνεπειών από τα απόβλητα αυτά για την υγεία των καταναλωτών και για το περιβάλλον.
- Η ανακύκλωση και αξιοποίηση των αποβλήτων, η οποία μπορεί να επιτυγχάνεται σε υψηλό βαθμό με το διαχωρισμό των αποβλήτων στην πηγή.
- Η αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει».
- Η αρχή της ευθύνης όλων των εμπλεκομένων στη διαχείριση των υλικών αυτών.
- Η αρχή της δημοσιότητας και της συνεχούς ενημέρωσης προς τους χρήστες και καταναλωτές.

- Η πραγματοποίηση των στόχων του νόμου αυτού ανατίθεται στον Εθνικό Οργανισμό Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ), ο οποίος ιδρύεται με τον παρόντα νόμο.

Ο νόμος αυτός οφείλει να εφαρμόζεται:

1. Σε όλες τις συσκευασίες που διατίθενται στην αγορά και στα απόβλητα των συσκευασιών που προέρχονται από οποιαδήποτε πηγή (βιομηχανία, εμπόριο, γραφεία, καταστήματα, οικίες κ.τ.λ.)

2. Στα απόβλητα που προέρχονται μετά τη χρήση των εξής προϊόντων: οχήματα, λάστιχα, καταλύτες οχημάτων, ορυκτέλαια, μπαταρίες και συσσωρευτές, ηλεκτρικά είδη, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, υλικά τηλεπικοινωνιών, υλικά εκσκαφών και κατεδαφίσεων, είδη επίπλωσης, εφημερίδες και περιοδικά, είδη χάρτινης ύλης κ.α., (Νάκος, 2005).

Υπουργικές αποφάσεις και προεδρικά διατάγματα που αφορούν ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό είναι:

- **Υ.Α. 39200/2015** (ΦΕΚ 2057/Β`/18.9.2015) Τροποποίηση της υπ' αριθ. 41624/2057/2010 κοινής υπουργικής απόφασης (Β`1625), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2013/56/ΕΕ «για την τροποποίηση της οδηγίας 2006/66/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, σχετικά με τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές και τα απόβλητα ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, όσον αφορά τη διάθεση στην αγορά φορητών ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών που περιέχουν κάδμιο και προορίζονται για ασύρματα ηλεκτρικά εργαλεία και στοιχείων – κουμπιών με χαμηλή περιεκτικότητα σε υδράργυρο και για την κατάργηση της απόφασης 2009/603/ΕΚ της Επιτροπής», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20ης Νοεμβρίου 2013 και άλλες συναφείς διατάξεις
- **Υ.Α. Η.Π. 23615/651/Ε.103/2014** (ΦΕΚ 1184/Β`/9.5.2014) Καθορισμός κανόνων, όρων και προϋποθέσεων για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2012/19/ΕΚ «σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 και άλλες διατάξεις
- **Π.Δ. 114/2013** (ΦΕΚ 147/Α`/17.6.2013) Για τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 2011/65/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου

- **Υ.Α. οικ. 133480/2011** (ΦΕΚ 2711/Β΄/15.11.2011) Τροποποίηση του παραρτήματος ΙΒ του Π.Δ. 117/2004
- **Π.Δ. 15/2006** (ΦΕΚ 12/Α΄/3.2.2006) Τροποποίηση του προεδρικού διατάγματος 117/04 (82/Α), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2003/108 «για την τροποποίηση της οδηγίας 2002/96 σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)» του Συμβουλίου της 8ης Δεκεμβρίου 2003
- **Υ.Α. Οικ. 105134/2004** (ΦΕΚ 905/Β΄/17.6.2004) Έγκριση του Συλλογικού Συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού «ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ»
- **Π.Δ. 117/2004** (ΦΕΚ 82/Α΄/5.3.2004) Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις των Οδηγιών 2002/95 «σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» και 2002/96 «σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» Ο τίτλος του Π.Δ. 117/2004 αντικαθίσταται με το άρθρο 19 του Π.Δ. 114/2013 (ΦΕΚ 147/Α/17.6.2013) ως εξής: Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003 (**ΕΛΙΝΥΑΕ - ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ & ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**, last accessed 9/11/2016).

**Πίνακας 5: Απαγορεύσεις του κανονισμού RoHS αναφορικά με τους επιβραδυντές φλόγας (Cusack & Perrett, 2006).**

Στοιχείο	Περιεχόμενο σε Βρώμιο (%)	Χρησιμότητα	Έχουν καταργηθεί από τον κανονισμό RoHS
<b>Deca-BDE</b>	84%	Εξωτερικά πλαστικά περιβλήματα, αντιστάσεις, πυκνωτές	Ναι
<b>Penta-BDE</b>	71%	Αφροί πολυουρεθάνης, ελαστομερή, πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, κουτιά ασφαλειών, πάνελ	Ναι
<b>Octa-BDE</b>	79%	Περιβλήματα, ηλεκτρικά εξαρτήματα	Ναι
<b>Deca-BDE</b>	83%	Περιβλήματα, υποδοχές, διακόπτες, πυκνωτές, καλώδια και σύρματα	Όχι
<b>TBBPA</b>	59%	Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, ρητίνες, περιβλήματα	Όχι
<b>HBCD</b>	75%	Διογκομένη πολυστερίνη, αφροί μόνωσης, περιβλήματα	Όχι

## 2.5 Η παρουσία ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στα απόβλητα (ΑΗΗΕ)

Η διαχείριση των επιβραδυντών φλόγας των πλαστικών από τα ΑΗΗΕ είναι σημαντική πρόκληση λόγω των πιθανών θεμάτων περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Ηλεκτρονικά απόβλητα (e-waste) ή απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζονται τα ανεπιθύμητα ΗΗΕ που είναι στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Τα ΑΗΗΕ περιλαμβάνουν όλα τα εξαρτήματα και τα υποσύνολα των αναλωσίμων που συνιστούν τμήματα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του.

Οι ποσότητες των ΑΗΗΕ που απορρίπτονται παγκοσμίως είναι τεράστιες. Η έκθεση του ΟΗΕ για το 2012 προβλέπει ότι έως το 2017 τα παγκόσμια ηλεκτρονικά απόβλητα θα αυξηθούν κατά 33% και η ποσότητα αυτού του ρεύματος αποβλήτων θα ανέλθει από 49,7 σε 65,4 εκατομμύρια τόνους ετησίως (Perkins et al., 2014). Στις ΗΠΑ εκτιμήθηκε ότι η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικών αποβλήτων προβλέπεται να αυξηθεί από 41,5 το 2011 σε 93,5 εκατομμύρια τόνους το 2016 (Agamuthu et al., 2015). Αντιστοίχως, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) αναγνώρισε τα ηλεκτρονικά απόβλητα ως ένα από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ρεύματα αποβλήτων, εκτιμώντας ότι παράγονται μέχρι 20 kg ηλεκτρονικών αποβλήτων ανά κάτοικο κάθε χρόνο, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 8% του συνόλου των στερεών αποβλήτων που παράγονται συνολικά στις χώρες μέλη της ΕΕ (Song et al., 2016).

Αναλυτικότερα όσο αφορά στην κατηγορία των υπολογιστικών και τηλεπικοινωνιακών συστημάτων των ΗΗΕ, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από την Ελληνική Στατιστική Υπηρεσία για την Χρήση Τεχνολογιών Πληροφόρησης και Επικοινωνίας που δημοσιεύτηκε στις 15 Δεκεμβρίου 2015 διαπιστώθηκε πως εφτά στα δέκα νοικοκυριά έχουν πρόσβαση σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (ποσοστό 68,6%). Ειδικότερα, στα ποσοστά των νοικοκυριών της Ελλάδας που έχουν πρόσβαση σε ηλεκτρονικό υπολογιστή καταγράφηκε αύξηση 7,2% σε σχέση με το 2014 (ΕΛΣΤΑΤ, 2015).

Η γρήγορη τεχνολογική ανάπτυξη έχει οδηγήσει στη μικρή διάρκεια ζωής των καταναλωτικών προϊόντων (Osibanjo & Nnorom, 2007). Εμπειρογνώμονες εκτιμούν ότι η μέση διάρκεια ζωής των ηλεκτρονικών συστημάτων είναι 3-4 έτη για επιτραπέζιους υπολογιστές, 5 έτη για οθόνες, 2 έτη για φορητούς υπολογιστές και 3-5 έτη για εκτυπωτές και φωτοαντιγραφικά (Agamuthu et al., 2015).

Η αύξηση των πωλήσεων σε συνδυασμό με την μικρή διάρκεια ζωής του ΗΗΕ έχει οδηγήσει στην αυξημένη εμφάνιση αποβλήτων υπολογιστών στα ρεύματα αποβλήτων. Έχει εκτιμηθεί ότι 500 εκατομμύρια υπολογιστές παγκοσμίως έφτασαν στο τέλος της ζωής τους τη δεκαετία μεταξύ 1994 και 2003. Το 2002 εκτιμήθηκε πως όγκος των υπολογιστών στα απόβλητα της Νότιας Κορέα ήταν 1,2 εκατομμύρια και προβλεπόταν να φτάσει τα 2,2 εκατομμύρια μέχρι το 2005 (**Osibanjo & Nnorom, 2007**).

Οι εκτυπωτές είναι ένα ακόμα είδος ΗΗΕ που βρίσκεται στα ρεύματα αποβλήτων και ανήκει στην ίδια κατηγορία. Ο αριθμός των εκτυπωτών που παράγονται στην Κίνα αυξήθηκε ραγδαία από το 2001 και μόνο το 2012, η παραγωγή εκτυπωτών ήταν 70,59 εκατομμύρια μονάδες. Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός στον κόσμο και το μοντέλο Gompertz Curve<sup>2</sup> έδειξε ότι ο μελλοντικός όγκος των πωλήσεων εκτυπωτών θα συνεχίσει να αυξάνεται φθάνοντας τα 60 εκατομμύρια μονάδες το 2025 και κατά συνέπεια ο όγκος των αποβλήτων θα ανέλθει σε 57,15 εκατομμύρια τόνους το 2025 (**Song et al., 2016**).

## 2.6 Η παρουσία των BFRs σε πλαστικά ΗΗΕ

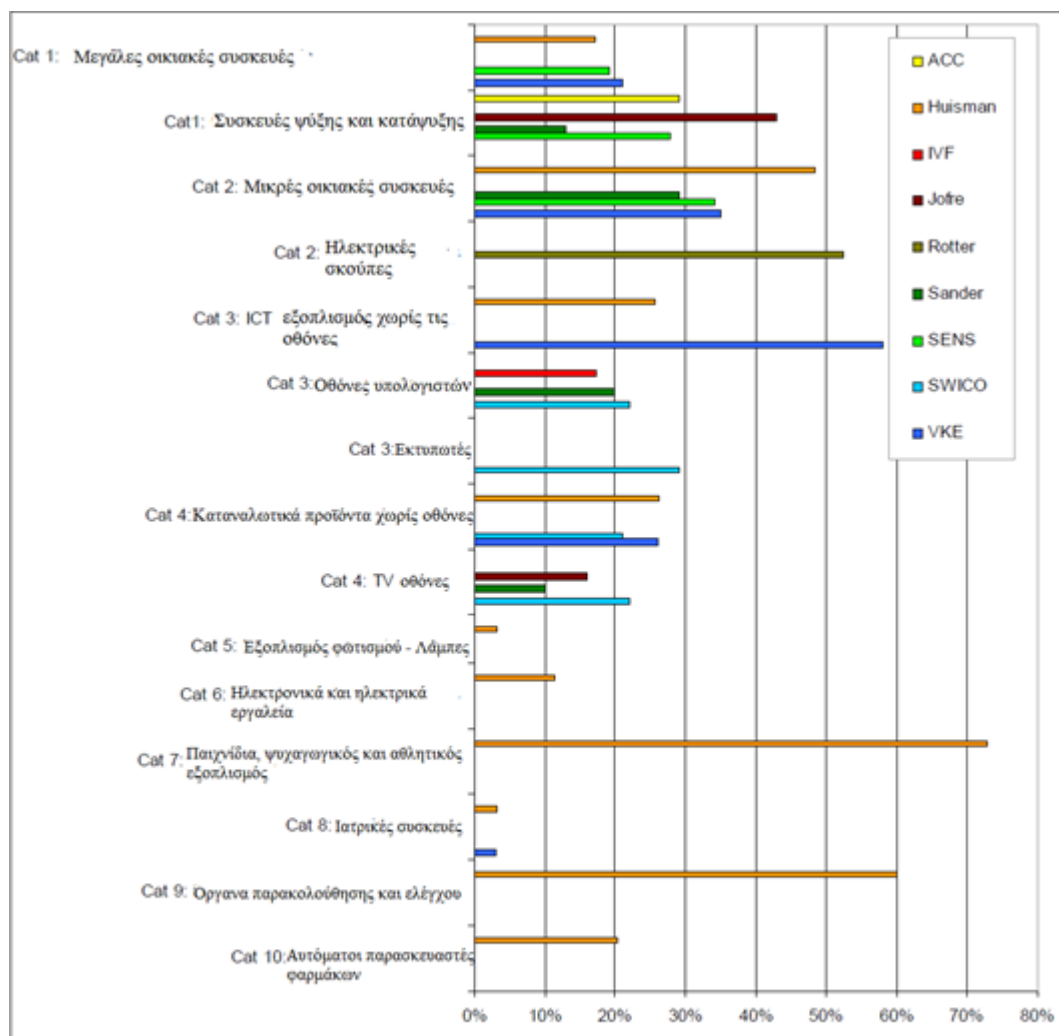
Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε ΗΗΕ είτε σε λειτουργικά τμήματα είτε σε εσωτερικά μέρη των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων, λόγω των ιδιοτήτων τους που σχετίζονται με την εύκολη διαχείρισή τους κατά την παραγωγή, το βάρος, τη θερμική και ηλεκτρική μόνωση που προσφέρουν, το χαμηλό κόστος, την ανθεκτικότητά τους κ.α. Τα πλαστικά επιλέγονται διότι καθιστούν δυνατή την εξισορρόπηση των σύγχρονων αναγκών με την ανάπτυξη της τεχνολογίας (**Nnorom & Osibanjo, 2008**). Συνεπώς, υφίσταται συνεχόμενη αύξηση της χρήσης των πλαστικών στον ΗΗΕ που έχει παρατηρηθεί από το 1980. Το ποσοστό αυτό αυξήθηκε από 14 σε 18% το 1992 και σε ποσοστό 23% το 2005 (**Choi et al., 2009**).

Τα πλαστικά μέρη του ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού αποτελούν το 12 έως 20% του βάρους των ηλεκτρονικών συσκευών (**Choi et al., 2009**). Ανάλογα με την ηλεκτρική ή ηλεκτρονική συσκευή τα πλαστικά τμήματα που περιέχονται κυμαίνονται

---

<sup>2</sup> Το μοντέλο Gompertz Curve στηρίζεται στην μαθηματική συνάρτηση Gompertz. Είναι συνάρτηση μη γραμμικής παλινδρόμησης σιγμοειδούς μορφής. Είναι ένας τύπος μαθηματικού μοντέλου για μια χρονοσειρά, όπου η ανάπτυξη είναι πιο αργή στην αρχή και στο τέλος μιας χρονικής περιόδου. Αναπαριστά τάσεις που αυξάνονται με μικρότερη ταχύτητα στην φάση ωρίμανσης.

αναλόγως. Στον ιατρικό εξοπλισμό το βάρος των πλαστικών τμημάτων ανιχνεύεται από 3% ως 73% για τα ηλεκτρονικά παιχνίδια (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Εκτίμηση περιεκτικότητας κατά βάρος πλαστικών μερών ανά κατηγορία ΗΗΕ (Wäger et al., 2010).

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πολυμερή στον ΗΗΕ είναι το ABS, το πολυστυρένιο (ιδίως το HIPS) και το PP. (Wäger et al., 2010). Σημαντικές ποσότητες πολυμερών PS και προϊόντα μίξης ABS με PC χρησιμοποιούνται επίσης σε ΗΗΕ (Freeguard et al., 2006).

Στα πολυμερή των ΗΗΕ προστίθενται σταθεροποιητές, επιβραδυντές φλόγας, χρωστικές, πλαστικοποιητές, ενισχυτικές ίνες υάλου ή άνθρακα. Εκτιμάται ότι περίπου το 30% των πλαστικών τμημάτων των ΗΗΕ περιείχαν επιβραδυντές φλόγας το έτος 2000 και πάνω από το 40% από αυτούς ήταν αλογονομένες ενώσεις, κυρίως του βρωμίου και του χλωρίου (Choi et al., 2009).

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται ποσοστά πολυμερών και επιβραδυντών φλόγας σε τρεις τύπους προϊόντων ΗΗΕ. Οι τύποι αυτοί ήταν εκτυπωτές/φαξ, υπολογιστές και ηλεκτρονικά εργαλεία.

**Πίνακας 6: Ποσοστά πολυμερών και επιβραδυντών φλόγας που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό (Freegard et al., 2006).**

Προϊόν	ABS (%)	HIPS (%)	PS (%)	PP (%)	PC/ABS (%)	SAN (%)	Ποσοστό FR (%)	Σχόλια
Εκτυπωτές - Φαξ	2,5	10	80	25		5	10	Χρησιμοποιούνται κυρίως BFRs. Δεν χρησιμοποιούνται τα BFR που έχουν απαγορευτεί από την οδηγία RoHS.
Υπολογιστές	50-60	10-20			30-50		70-75	Δεν χρησιμοποιούνται PBB και PBDE. Περιορισμένη χρήση BFRs από το 2002.
Ηλεκτρονικά εργαλεία				80			Στα περισσότερα μέρη	Δεν χρησιμοποιούνται BFRs από το 1995

Σύμφωνα με τους **Freegard et al (2006)** τα ποσοστά πολυμερών και επιβραδυντών φλόγας διαφέρουν ακόμα και στην ίδια κατηγορία ΗΗΕ. Αυτό ως ένα βαθμό οφείλεται στην διαφορετική πολιτική των εταιρειών. Η συμπεριφορά των εταιρειών δεν είναι ίδια όσον αφορά το «βαθμό του αποκλεισμού» στη χρήση των επιβραδυντών φλόγας. Υπάρχουν εταιρείες που δεν χρησιμοποιούν καθόλου αλογονούχους επιβραδυντές φλόγας ενώ άλλες ακολουθούν την Οδηγία RoHS. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει επαρκής γνώση για την ποσοτική σύσταση των FRs που περιέχονται σε ΑΗΗΕ.

Οι μικρές σε μέγεθος συσκευές ΑΗΗΕ, θέτουν μια σειρά από δύσκολα προβλήματα όσο αφορά στην επαναχρησιμοποίηση και στην ανακύκλωσή τους λόγω του μεγέθους και της πολυπλοκότητας της δομής και της σύστασής τους. Στην αγορά διατίθεται ένα ευρύ φάσμα με διάφορους τύπους προϊόντων, διαφορετικού βάρους και το όγκου. Επιπλέον υπάρχουν αρκετά αντικείμενα που δεν αποτελούν ανθεκτικά στοιχεία και ως εκ τούτου η αναβάθμιση και επαναχρησιμοποίησή τους δεν αποτελεί συμφέρουσα, είτε περιβαλλοντικά, είτε οικονομικά, λύση. Κατά συνέπεια η ποικιλία, η πολυπλοκότητα και το κόστος των μικρών ΑΗΗΕ σε συνδυασμό με τη χαμηλή ζήτηση της αγοράς κάνει συχνά την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση μη βιώσιμες τεχνικές (**Dimitrakakis et al., 2009**).

Σε αυτό το επιχείρημα προστίθεται και το γεγονός πως στα ΑΗΗΕ πλαστικά περιλαμβάνονται περισσότερα από 15 διαφορετικά πολυμερή, τα οποία κάνουν τη διαδικασία της ανακύκλωσης δυσκολότερη όσο αφορά στο διαχωρισμό τους ανά είδος (**Choi et al., 2009**). Από την άλλη περιέχουν τοξικά μέταλλα (Pb, Cd, Hg κα) τα οποία θα μπορούσαν να εκπλυθούν κατά την εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής

αποβλήτων (**Palandris et al., 2016**) και φθαλικές ενώσεις. Ωστόσο, το κύριο πρόβλημα της διεργασίας ανακύκλωσης πλαστικών είναι οι BFRs, οι οποίοι θα μπορούσαν να προκαλέσουν σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση (**Wang et al., 2014**) με το 11% κ.β. περίπου του πλαστικού υλικού των ΑΗΗΕ να αποτελούν οι επιβραδυντές φλόγας (**Choi et al., 2009**).

Επομένως, τα κίνητρα για την διαχείριση των ΑΗΗΕ μπορεί να έχουν δύο κατευθύνσεις. Η πρώτη κατεύθυνση αφορά στα οικονομικά κίνητρα, δηλαδή την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων και η δεύτερη που συνάδη με την περιβαλλοντική ευθύνη για τη διαχείριση των επικίνδυνων υλικών. Η Οδηγία για τα ΑΗΗΕ δημιούργησε και μία τρίτη κατεύθυνση που αφορά στην επίτευξη αυξημένων ποσοστών ανακύκλωσης για το έτος 2019 (**Buekens & Yang, 2014**).

Η ανακύκλωση των πλαστικών είναι μια μέθοδος που εστιάζει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και της εξάντλησης των πόρων. Μόλις το υλικό εισέρχεται στο ρεύμα των αποβλήτων η ανακύκλωση είναι η διαδικασία με την οποία ανακτάται το υλικό και χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενός νέου προϊόντος. Για οργανικά υλικά όπως τα πλαστικά η έννοια της ανάκτησης μπορεί επίσης να επεκταθεί ώστε να περιλαμβάνει την ανάκτηση ενέργειας και συνεπώς η θερμαντική αξία του υλικού να χρησιμοποιείται ως καύσιμο.

Η ανακύκλωση αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα δραστηριοτήτων. Αυτές περιλαμβάνουν τέσσερις κατηγορίες: πρωτοβάθμια (μηχανική επανεπεξεργασία όπου μετατρέπονται σε προϊόντα με ισοδύναμες ιδιότητες με τα αρχικά), δευτεροβάθμια (μηχανική επανεπεξεργασία, σε προϊόντα με χαμηλότερη ποιότητα από τα αρχικά), τριτοβάθμια (ανάκτηση των χημικών συστατικών) και τεταρτοβάθμια (ανάκτηση ενέργειας) (**Hopewellet et al., 2009**).

Η πρωτοβάθμια ανακύκλωση συχνά αναφέρεται ως ανακύκλωση κλειστού βρόχου. Η μηχανική ανακύκλωση των πλαστικών, αναφέρεται σε διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν την επανεπεξεργασία των πλαστικών, κυρίως με τεμαχισμό και τήξη. Η χημική ανακύκλωση, αναφέρεται σε τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να διαχωριστούν τα πλαστικά πολυμερή στα συστατικά μονομερή τους. Αποτέλεσμα είναι να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά σε διωλιστήρια, ή στην παραγωγή πετροχημικών. Στην πράξη, η διανομή των προϊόντων είναι πολύπλοκη, έτσι ώστε σπάνια να είναι εμπορεύσιμα. Χρειάζεται η εξάλειψη των αλογόνων πριν, κατά τη διάρκεια ή μετά την πυρόλυση. Τέλος, η θερμική ανακύκλωση αναφέρεται στην αποτέφρωση με αξιοποίηση της θερμότητας και / ή την παραγωγή ηλεκτρικής



ενέργειας. Ο συνδυασμός της παραγωγής θερμότητας και της ηλεκτρικής ενέργειας επιτρέπει την επίτευξη πολύ υψηλότερων αποδόσεων (Hopewellet et al., 2009). Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες ότι οι επικίνδυνες ουσίες, μπορούν να απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διαδικασία με αποτέλεσμα να ελλοχεύει ο κίνδυνος απελευθέρωσης διοξινών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και φουρανίων στο περιβάλλον εάν δεν ακολουθούνται ορθές διαδικασίες και τεχνικές. Ως συνέπεια, κυρίως του υπαρκτού κινδύνου ρύπανσης, η καύση των πλαστικών είναι λιγότερο διαδεδομένη σε σύγκριση με την χρησιμοποίηση χώρων υγειονομικής ταφής και της μηχανικής ανακύκλωσης ως στρατηγική διαχείρισης των αποβλήτων.

## 2.7 Προσδιορισμός BFRs σε ΑΗΗΕ μέσω εκχύλισης

Σε παγκόσμιο επίπεδο η μελέτη των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον των ερευνητών προκειμένου να προσδιορίσουν ποιοτικά και ποσοτικά τις ουσίες αυτές στον περιβάλλοντα χώρο (χώμα, τρόφιμα, απόβλητα κλπ.) και κυρίως στα προϊόντα που συναντώνται. Ο προσδιορισμός κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός στα πλαίσια διαδικασιών όπως η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων ΗΗΕ. Για τον προσδιορισμό των ουσιών αρχικά λαμβάνει χώρα εκχύλιση του στερεού δείγματος που εξετάζεται.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε ερευνητικό επίπεδο οι επικρατέστερες μέθοδοι είναι υγρή-υγρή εκχύλιση, η εκχύλιση στερεάς φάσης, η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet και η εκχύλιση με υπερήχους (Brits, 2016) και μικροκύματα. Έχουν αναπτυχθεί και προταθεί, επίσης, μέθοδοι που βασίζονται σε εκχύλιση στερεού-υγρού. Τέτοιου είδους εκχυλίσαις αφορούν χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (SC-CO<sub>2</sub>) τροποποιημένου διαλύτη με SC-CO<sub>2</sub>. Στις περισσότερες μεθόδους ανάλυσης βρωμιούχων οργανικών ενώσεων το δείγμα πρώτα εκχυλίζεται με ένα οργανικό διαλύτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το εκχύλισμα πρέπει να υποβληθεί σε ένα βήμα καθαρισμού, χρησιμοποιώντας κάποια στήλη χρωματογραφίας για να αφαιρεθούν ουσίες όπως χρωστικές και λοιπά πρόσθετα και να ανακτηθεί η υπό μελέτη ουσία. Το εκχύλισμα στη συνέχεια αναλύεται με αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιώντας ανίχνευση σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector - ECD), φασματομετρία μάζας με χρήση αρνητικών ιόντων που σχηματίζονται σε χημικό ιονισμό (Mass Spectrometry - Electron Capture Negative Ion - MS-ECNI) ή με χρήση υψηλής ευκρίνειας αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (High-Resolution Gas

Chromatography - Mass Spectrometry- HRGC-MS). Συν αυτών, μία «γρήγορη» και απλή μέθοδος για την ποιοτική ταυτοποίηση των BFRs είναι η χρησιμοποίηση ανάστροφης φάσης υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με υπεριώδη ακτινοβολία (High-Performance Liquid Chromatography – UltraViolet - HPLC-UV). Σε αυτές τις περιπτώσεις, για την πραγματοποίηση της εκχύλισης έχει εφαρμοστεί μία ποικιλία διαλυτών με σκοπό να καθοριστεί το πιο αποτελεσματικό διαλυτικό μέσο. Πειράματα έδειξαν πως διαλύτες, όπως το τολουόλιο, το τετραϋδροφουράνιο και το ακετονιτρίλιο εμφανίζουν υψηλή ικανότητα εκχύλισης.

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας έχουν μελετηθεί και με μεθόδους ανάλυσης, με βάση την πυρόλυση και τη θερμική εκρόφιση των πολυμερών. Η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης (Py-GC) είναι μια από τις τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις συνθήκες. Η Py-GC χρησιμοποιεί θερμική ενέργεια (πυρόλυση) για να σπάσει μια αλυσίδα πολυμερούς στη συνέχεια ακολουθείται από τον διαχωρισμό του πυρολύματος με αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatography- GC) χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο μάζας (MS) (**Kemmlein et al., 2009**). Όσο αφορά στην ανίχνευση με χρήση GC-MS γενικότερα, ορισμένα αλογονωμένοι επιβραδυντές τείνουν να διασπώνται ή αναδιατάσσονται σε κανονικές συνθήκες αέριας χρωματογραφίας (GC). Για αυτό και βιβλιογραφικά αποδεικνύεται ότι οι βρωμιωμένες ενώσεις ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται συχνότερα με αέρια χρωματογραφία με δέσμευση ηλεκτρονίων αρνητικού ιόντος μάζας (GC-ECNI-MS) είτε με εφαρμογή λειτουργίας SIM (Single Ion Monitoring- SIM), είτε με ιονισμό ηλεκτρονίων (GC-EI-MS) από ότι με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματοφωτόμετρα μαζών (GC-MS) (**Vetter & Rosenfelder, 2008**).

Παράλληλα, όσον αφορά την ένδειξη παρουσίας BFRs σε στερεά δείγματα, η φασματομετρία ενέργειας φθορισμού διασποράς ακτίνων X (ED-XRF) είναι ίσως η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική ανάλυσης για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό του βρωμίου. Λόγω της ταχύτητας που έχει σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους ανάλυσης και της ικανότητάς της να χρησιμοποιηθεί με ελάχιστη ή καμία προεπεξεργασία του δείγματος εκτιμάται ως ένα εργαλείο που μπορεί να παρέχει βασικές πληροφορίες στα αρχικά στάδια μίας μελέτης προσδιορισμού.

Η πλειοψηφία των μέχρι σήμερα μελετών έχουν επικεντρωθεί στην διερεύνηση των PBDEs, της TBBPA και της ένωσης HBCD (**Witt, 2002**).

Οι **Vilaplana et al. (2008)** ανέπτυξαν μια μέθοδο για τον προσδιορισμό των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας σε υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS)

χρησιμοποιώντας εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (Microwave Assisted Extraction - MAE) και υγρή χρωματογραφία με ανίχνευση UV (HPLC-UV). Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες παράμετροι εκχύλισης (θερμοκρασία και χρόνος εκχύλισης, τύπος διαλύτη, μέγεθος σωματιδίων) με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου. Σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε η TBBPA ανακτήθηκε πλήρως από το πολυμερές σε αντίθεση με τη Deca-BDE η οποία έχει μεγάλο μοριακό βάρος και μη-πολική φύση (Vilaplana et al., 2008).

Σε άλλη μελέτη διερευνήθηκε η δυνατότητα εκχύλισης βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας από περιβλήματα πλαστικών από τηλεοράσεις σε χουμική ιλύ (dissolved humic matter – DHM). Στα περισσότερα δείγματα ανιχνεύτηκαν PBDEs σε ποσοστό περίπου 3% κατά βάρος στα δείγματα σε σύγκριση με το Deca-BDE που παρουσιάστηκε σε ποσοστό πάνω από 80% κατά βάρος των συνολικών δειγμάτων. Η συγκέντρωση της TBBPA, PBPs και PBBs ήταν 8100, 4700 και 250 ng/g αντίστοιχα. Από τη μελέτη διαπιστώθηκε πως τα υδρόφοβα BFRs μπορούν να προσκολληθούν σε μεγαλύτερο βαθμό στη χουμική ιλύ. Αυτό προκαλεί ζήτημα για την απελευθέρωση BFRs από τα ΑΗΗΕ όταν αυτά απορρίπτονται με το ρεύμα των αστικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Choi et al., 2009). Επιπλέον, έχει πραγματοποιηθεί μελέτη για την εύρεση BFRs σε PC πλαστικό κινητών τηλεφώνων, ABS περιβλήματα υπολογιστών και πλαστικά μέρη HIPS από οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCDs) και πλακέτες τυπωμένων κύκλωματων (PCBs) με χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματομετρία μαζών (Gas Chromatography/Mass spectrometry -GC/MS). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως όλα τα πλαστικά δεν περιέχουν PBBs και η TBBPA ανιχνεύτηκε μόνο στο ABS των υπολογιστών σε ποσότητα περίπου 15804 mg/Kg. Οι PBDEs καθώς και ομοειδείς ουσίες ανιχνεύτηκαν σε ορισμένα είδη υπολογιστών και LCDs με συνολική συγκεντρώση 14567 mg/Kg. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Penta-BDE και Hexa-BDE εντοπίστηκαν στο πολυμερές PC από το οποίο ήταν κατασκευασμένα τα πλαστικά περιβλήματα των κινητών τηλεφώνων (Chen et al., 2012).

Με βάση τις παραπάνω μελέτες, διαπιστώνεται η παρουσία των BFRs σε ΑΗΗΕ. Ωστόσο, περαιτέρω διερεύνηση κρίνεται επιτακτική για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης σύστασης των πολυμερών ανά κατηγορία ΑΗΗΕ, καθώς η υπάρχουσα πληροφορία αφορά μεμονωμένες μελέτες, ενώ το αντικείμενο μελέτης χαρακτηρίζεται από μεγάλη ετερογένεια και πολυπλοκότητα.

# 3

## Πειραματικό μέρος

### 3.1 Σκοπός της μελέτης

Στην παρούσα εργασία μελετάται η περιεχόμενη σύσταση των πλαστικών μερών ηλεκτρονικών αποβλήτων, που ανήκουν στην κατηγορία του εξοπλισμού πληροφορικών συστημάτων και τηλεπικοινωνιών, σε βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας. Για να εκτιμηθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των BFRs στα υπό εξέταση δείγματα σε BFRs, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την κατάλληλη προεπεξεργασία τους προκειμένου να μειωθεί το μέγεθος του υλικού, μετέπειτα, την ανάπτυξη της μεθόδου εκχύλισης για την ανάλυση των δειγμάτων με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC), και τέλος την ποσοτικοποίηση BFRs που περιλάμβαναν το εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο (HBCD) ως άθροισμα των επιμέρους μοριακών ενώσεων  $\alpha$ -,  $\beta$ -, και  $\gamma$ - HBCD και της τετραβρωμοδιφαινόλης A – (TBBPA).

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε στα δείγματα για τον προσδιορισμό των επιβραδυντών φλόγας αφορά αρχικά εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (Microwave Assisted Extraction - MAE) και εκχύλιση με ανάδευση και λουτρό υπέρηχων (vortex-ultrasonic- Ultrasonic Assisted Extraction - UAE) και έπειτα χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) συζευγμένη με φασματοφωτόμετρο (MS).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει :



Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

### 3.2 Συλλογή των δειγμάτων

Τα δείγματα αποτελούν πλαστικά μέρη από ηλεκτρονικά απόβλητα και προέρχονται από 2 είδη ηλεκτρονικών συσκευών. Παραδείγματα από συσκευές που εξετάστηκαν παρίστανται στην εικόνα 10 που ακολουθεί.

Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για:

1. Εκτυπωτές (Printer (PRs))
2. Υπολογιστές (Personal Computers (PCs))



Εικόνα 10: Πλαστικό περίβλημα από δείγμα εκτυπωτή και υπολογιστή.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 24 δείγματα και εν συνεχεία καταγράφονται στον πίνακα 7, οι κωδικοί των δειγμάτων, καθώς και το αντίστοιχο πολυμερές από το οποίο είναι κατασκευασμένα. Η μέθοδος προσδιορισμού BFRs εφαρμόστηκε σε 20 δείγματα εκτυπωτών που φέρουν την κωδική ονομασία «PR» και σε 4 δείγματα υπολογιστών που φέρουν την κωδική ονομασία «PC».

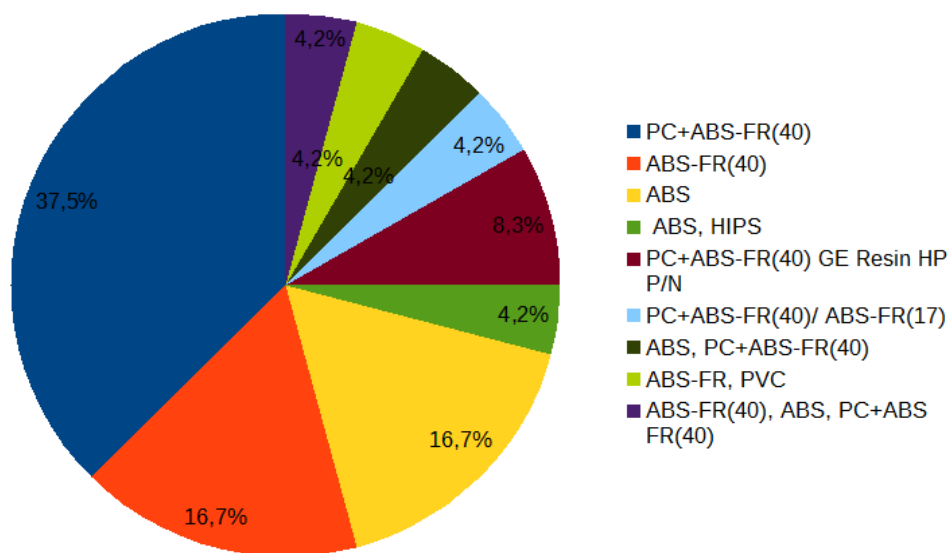
**Πίνακας 7: Κωδικοί πλαστικών δειγμάτων και είδος των πολυμερών.**

A/A	Όνομα δείγματος	Σήμανση
1	PR1	PC+ABS-FR(40)
2	PR2	PC+ABS-FR(40)
3	PR3	PC+ABS-FR(40)
4	PR4	ABS-FR(40)
5	PR5	PC+ABS-FR(40)
6	PR6	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N
7	PR7	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N 4093-7719
8	PR8	PC+ABS-FR(40)
9	PR9	PC+ABS-FR(40)
10	PR10	ABS-FR(40), ABS, PC+ABS FR(40)
11	PR11	ABS-FR(40)
12	PR12	ABS-FR(40)
13	PR13	PC+ABS-FR(40)
14	PR14	ABS-FR(40)
15	PR15	PC+ABS-FR(40)
16	PR16	ABS
17	PR17	ABS
18	PC18	PC+ABS-FR(40)/ ABS-FR(17)
19	PR19	ABS
20	PR20	ABS, HIPS
21	PC1	ABS
22	PC2	PC+ABS-FR(40)
23	PC3	ABS, PC+ABS-FR(40)
24	PC4	ABS-FR, PVC

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που χορηγούνται από τους κατασκευαστές των συσκευών, το βασικό πολυμερές που απαντάται στα δείγματα των ηλεκτρικών συσκευών που εξετάστηκαν είναι το ABS, καθώς και μίξη του ABS με άλλα πολυμερή.

Οι εταιρείες που σχετίζονται με την παραγωγή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού ακολουθούν τα πρότυπα «Πλαστικά - Γενική αναγνώριση και σήμανση των πλαστικών προϊόντων» κατά DIN EN ISO 11469:2016 και κατά ISO 1043-1: 2011

ως 1043-4:2011 που αφορούν την κωδικοποίηση των συστατικών κατασκευής κάθε πολυμερούς. Ο κατάλογος περιλαμβάνει τα πολυμερή και τους επιβραδυντές φλόγας αντίστοιχα. Ειδικότερα, αυτά τα ISO περιλαμβάνουν συντομευμένους όρους για τα βασικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα πλαστικά με σκοπό το συμβολισμό των συστατικών τους με ένα κοινό σύστημα αναγνώρισης. Με αυτόν τον τρόπο τα πλαστικά προϊόντα φέρουν μία ταυτότητα για μεταγενέστερες διεργασίες σχετικά με το χειρισμό, την αξιοποίηση ή τη διάθεση των αποβλήτων. Σύμφωνα με αυτούς τους κανονισμούς η σήμανση κάθε πλαστικού τμήματος πρέπει να αναφέρει τα υλικά από τα οποία αποτελούνται ως πολυμερή, πλαστικοποιητές, ρητίνες και άλλες συμπληρωματικές ουσίες. Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι σημάνσεις των πλαστικών δειγμάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία κατά ποσοστό εμφάνισης στο σύνολό τους.



Διάγραμμα 1 : Σημάνσεις πλαστικών με τα πολυμερή που τα απαρτίζουν.

Τα δείγματα των ηλεκτρονικών αποβλήτων αποτελούνταν κυρίως από το πολυμερές ABS. Το ABS είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο θερμοπλαστικό, λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων του, που περιλαμβάνουν καλές μηχανικές ιδιότητες, χημική αντοχή και είναι εύκολο στην επεξεργασία του. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα του ABS, είναι η εγγενής ευφλεκτότητά του και ως εκ τούτου στις εφαρμογές του σε προϊόντα χρησιμοποιούνται επιβραδυντές φλόγας (Levchik et al., 2001). Άλλα πολυμερή που βρίσκονται στα πλαστικά είναι τα PP και PC.

Η σήμανση “FR” αναφέρεται στην ύπαρξη επιβραδυντή φλόγας στο πολυμερές. Το νούμερο στην παρένθεση συμβολίζει την κατηγορία των χημικών στοιχείων στην οποία

ανήκει. Πιο συγκεκριμένα, το νούμερο «40» αντιστοιχεί σε οργανικές φωσφορούχες ενώσεις ελεύθερες από αλογόνα ή που περιέχουν αλογόνο σε ποσοστό μικρότερο από 1% κατά μάζα. Το νούμερο «17» αντιστοιχεί σε αρωματικές βρωμιούχες ενώσεις (εξαιρουμένων των βρωμιούχων διφαινυλιθαίων και διφαινυλίων) σε συνδυασμό με ενώσεις αντιμονίου. Τα περισσότερα δείγματα με ποσοστό 37,5% είχαν την σήμανση "PC+ABS-FR (40)". Αυτά τα δείγματα αποτελούνται από μίξη πολυκαρμπονικού και ακρυλονιτρίλιου-βουταδιένιου-στυρένιου και στα μίγματα έχουν προστεθεί επιβραδυντής φλόγας. Ακολουθούν τα πολυμερή με σημάνσεις "ABS-FR(40)" και "ABS" σε ποσοστό 16,7%. Ακόμη, δύο από τα εξεταζόμενα δείγματα, το PR6 και το PR7, φέρουν σήμανση "PC+ABS-FR(40)GE Resin HP P/N". Αυτά τα δείγματα αποτελούνται από μίγμα πολυκαρμπονικού και ακρυλονιτρίλιου-βουταδιένιου-στυρένιου με ρητίνη. Τα υπόλοιπα δείγματα είχαν διαφορετικές σημάνσεις. Σημαντικό να αναφερθεί είναι πως ένα περιείχε υψηλής αντοχής πολυστυρένιο (HIPS) και ένα άλλο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

### 3.3 Προ-επεξεργασία των δειγμάτων

Η προ-επεξεργασία των δειγμάτων έχει σκοπό την μείωση του μεγέθους των εξεταζόμενων υλικών, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή εκχύλιση ως απόρροια της αύξησης της διεπιφάνειας μεταξύ υγρού και στερεού (Sun et al., 2016). Η διαδικασία εφαρμόστηκε σε δύο στάδια:

1. Τεμαχισμός δειγμάτων.
2. Μείωση μεγέθους με αέριο άζωτο.

#### 3.3.1 Τεμαχισμός δειγμάτων

Ο πρώτος τεμαχισμός του δείγματος γίνεται με χειρωνακτικό τρόπο, λόγω των ιδιοτήτων των δειγμάτων. Τα δείγματα, κατά κύριο λόγο, αποτελούνται από θερμοπλαστικά συμπαγή υλικά (PC, ABS, HIPS) και μίγματα αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι χυτά (Janssen, 2005). Μηχανήματα τεμαχισμού, όπως ο μαχαιρόμυλος δεν ενδείκνυνται στην περίπτωση μας, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται από την τριβή του υλικού και κατά συνέπεια ενέχει ο κίνδυνος απελευθέρωσης FRs από το υλικό μας. Η μείωση του μεγέθους των δειγμάτων επιτεύχθηκε με εργαλεία χειρός, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.

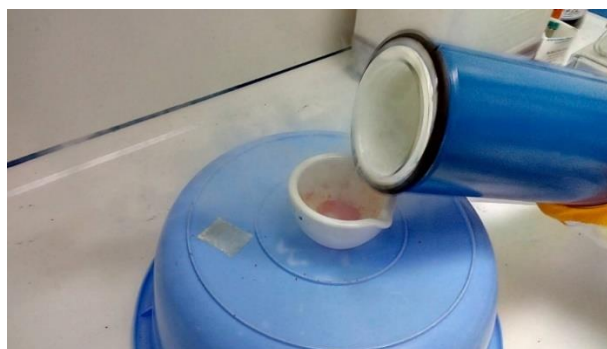




Εικόνα 11: Χειροκίνητη μέθοδος μείωσης μεγέθους.

### 3.3.2 Μείωση μεγέθους με υγρό άζωτο

Δεδομένου ότι η μικρότερη κοκκομετρία του δείγματος επιταχύνει την απελευθέρωση των ουσιών κατά τη φάση της εκχύλισης διαμέσου της επαφής στερεού – υγρού (Savvilotidou et al., 2015), σε αυτό το στάδιο έγινε εμβάπτιση των δειγμάτων σε υγρό άζωτο. Το υγρό άζωτο είναι ένα κρυογονικό υγρό που μπορεί να προκαλέσει γρήγορη ψύξη κατά την επαφή του με το υλικό με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύθραυστο. Σε ορισμένα δείγματα τα οποία λειοτριβήθηκαν παρουσία υγρού αζώτου επιτεύχθηκε η επιθυμητή κοκκομετρία του υλικού που είναι απαραίτητη πριν από τη διαδικασία της εκχύλισης (Li et al., 2014; Vilaplana et al., 2007). Ωστόσο παρουσιάστηκαν δυσκολίες στη μείωση του μεγέθους των δειγμάτων τα οποία περιέχουν μίξη πολυμερών ABS με άλλα πολυμερή και ιδιαίτερα με PC και HIPS.



Εικόνα 12: Προσθήκη υγρού αζώτου.



**Εικόνα 13: Επεξεργασία δείγματος με υγρό άζωτο**

Από τη δυσκολία της τριβής ορισμένων δειγμάτων συνεπάγεται ότι τα εν λόγω δείγματα εμφανίζουν υψηλή μηχανική σκληρότητα και αντοχή. Ως συνέπεια, γίνονται εύθραυστα σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), η οποία οφείλεται στην προσθήκη υγρού αζώτου. Αντίθετα, τα εύκαμπτα, μαλακά πλαστικά περιέχουν πλαστικοποιητές ή είναι τέτοια η σύστασή τους, ώστε να παραμένουν σε καλή κατάσταση σε χαμηλή θερμοκρασία και συνεπώς να μη μειώνεται η ευθραυστότητά τους και να λειοτριβούνται δύσκολα.



**Εικόνα 14: Δείγμα πριν και μετά τα στάδια διαχωρισμού.**

### **3.4 Υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης**

#### **3.4.1 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους**

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρή εκχύλιση της στερεάς φάσης, με σκοπό τη μεταφορά των περιεχόμενων επιβραδυντών φλόγας από τα πλαστικά δείγματα στο υγρό εκχύλισμα. Για τη μέγιστη διαλυτοποίηση των ουσιών χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια με τα πολυμερή των πλαστικών (Vilaplana et al., 2009). Επιπρόσθετα, δεδομένου ότι η υγρή εκχύλιση

υποβοηθούμενη από υπερήχους (ultrasonic-assisted extraction - UAE ) εφαρμόζεται βιβλιογραφικά για την ανάκτηση ενώσεων που είναι θερμικά ασταθείς, όπως οι BFRs, στη διαδικασία που ακολουθήθηκε χρησιμοποιήθηκε υπερηχητική ακτινοβολία για την ενίσχυση της διαλυτοποίησής τους (Vilaplana et al., 2008).

Από κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε 1 g στο οποίο προστέθηκε διάλυμα 30 mL μίγματος εξανίου:ισοπροπανόλης σε αναλογία 1:1 v/v τα οποία διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες (Chen et al., 2012). Αρχικά, εξετάστηκαν ως διαλύτες μίγμα εξανίου - ισοπροπανόλης, αλλά και χλωροφόρμιο. Λόγω δυσκολίας στο χειρισμό του χλωροφορμίου και συνοδευόμενης δημιουργίας συσσωματωμάτων κατά τη διήθηση του εκχυλίσματος, η χρήση χλωροφορμίου απορρίφθηκε ως ακατάλληλη για τη συγκεκριμένη μελέτη. Η μίξη μη πολικού με πολικό διαλύτη όπως είναι το εξάνιο με ισοπροπανόλη επιτρέπει υψηλότερους ρυθμούς ανάκτησης σε σύγκριση με μίγμα πολικών διαλυτών όπως αυτών της μεθανόλης και της ισοπροπανόλης (Vilaplana et al., 2008). Μετά την έκθεσή τους στο διάλυμα για 24 ώρες, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων (Sonicator) (Εικ. 15). Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια διάρκειας 30 λεπτών το καθένα.



Εικόνα 15 : Λουτρό Υπερήχων (Sonicator)

Η διάδοση των υπερήχων έχει χαρακτηριστική συχνότητα 37 kHz και στηρίζεται η λειτουργία της συσκευής στη διεργασία που είναι γνωστή ως σπηλαίωση κατά την οποία δημιουργούνται μικροσκοπικές φυσαλίδες μέσα στο διάλυμα χάρη στα θετικά και αρνητικά κύματα πίεσης. Οι φυσαλίδες που υπόκεινται σε αυτά τα κύματα εναλλασσόμενης πίεσης συνεχίζουν να αυξάνονται μέχρι να φτάσουν σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος. Με την αύξηση της πίεσης, επιτυγχάνονται φαινόμενα διείσδυσης και μεταφοράς, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας, επιταχύνονται φαινόμενα διάχυσης και διαλυτοποίησης. Με τη χρήση των υπερήχων μειώνεται ο χρόνος εκχύλισης, χρησιμοποιούνται μικρότεροι όγκοι διαλυτών και εκχυλίζονται

ταυτόχρονα πολλά δείγματα (Pöhlein et al., 2005). Η εκχύλιση των δειγμάτων ενισχύεται μέσω της σπηλαιώσης και με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διείσδυση του διαλύτη στο στερεό δείγμα (Navakhun et al., 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκχύλιση με υπέρηχους εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό ενώσεων που είναι θερμικά ασταθείς. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια προκειμένου να μην αυξηθεί η θερμοκρασία με αποτέλεσμα την αποσύνθεση των υπό μελέτη ουσιών.

### 3.4.2 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε 1 g στο οποίο προστέθηκε διάλυμα 20 mL μίγματος εξανίου: ισοπροπανόλης σε αναλογία 1:1 v/v τα οποία επεξεργάστηκαν σε συσκευή μικροκυμάτων. Σύμφωνα με τη διαδικασία εκχύλισης, η θέρμανση έλαβε χώρα για 60 λεπτά στους 100 °C και ακολούθησε σταδιακή ψύξη του υλικού. Στη συνέχεια τα εκχυλίσματα, φυγοκεντρίθηκαν στα 2500 rpm για 5 λεπτά και ακολούθησε συμπύκνωση του δείγματος στο 1,5 ml με την χρήση περιστροφικού εξάτμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C για την σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη. Τέλος, μετά από φίλτρηση του εκχυλίσματος με φίλτρο PP 0.2 μm τοποθετήθηκαν για ανάλυση σε συσκευή HPLC-MS/MS. Η διαδικασία εξάτμισης με χρήση ρότορα χρησιμοποιήθηκε μόνο στην περίπτωση της εκχύλισης με μικροκύματα. Για την διαδικασία εκχύλισης με χρήση λουτρού υπερήχων ακολούθησε η διαδικασία εξάτμισης με θέρμανση παρουσία αέριου αζώτου.

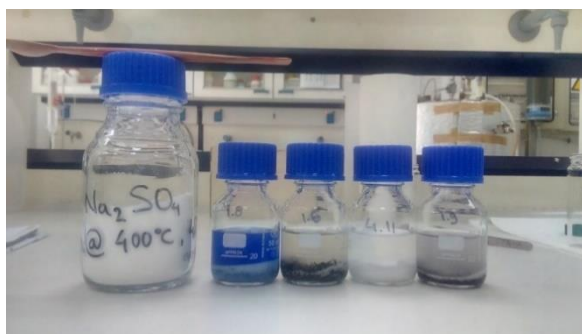
## 3.5 Μεθοδολογία ανάλυσης υγρών δειγμάτων

Πριν τον προσδιορισμό των επιβραδυντών φλόγας είναι απαραίτητη η εξάτμιση της υγρής φάσης που αποτελείται από το μίγμα διαλυτών εξανίου-ισοπροπανόλης στους 80 °C (θερμοκρασία εξάτμισης της ισοπροπανόλης). Σε αυτό το στάδιο προστίθεται στα δείγματαθεικό νάτριο (Εικ. 19) για την αφαίρεση της υγρασίας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το άνυδρο θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) που αποτελεί ένα ουδέτερο ξηραντικό, με μεγάλη ξηραντική χωρητικότητα (υδρίτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Χρησιμοποιείται σχεδόν για όλες τις τάξεις οργανικών ενώσεων, αλλά όχι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 32 °C όπου και αποσυντίθεται ο υδρίτης του. Το θειικό νάτριο αφήνεται για 30 min στα δοχεία.

Η προαναφερθείσα διαδικασία προσθήκης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  εκτιμήθηκε απαραίτητη για τον αρχικό προσδιορισμό της ποιοτικής ανίχνευσης οργανικών ουσιών στον αέριο χρωματογράφο φασματοφωτομετρίας μάζας (GC-MS).

Ωστόσο, η μέθοδος της ανίχνευσης συγκεκριμένων ουσιών BFRs όπως η TBBPA διαπιστώθηκε μη αποδοτική καθώς το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του οργάνου οδηγούσε στην αποσύνθεση της ουσίας κατά την μεταφορά της στην αέρια φάση (Vilaplana et al., 2007). Η ανίχνευση τέτοιων ουσιών προτείνεται με βάση τη βιβλιογραφία με παράλληλη παραγωγοποίησή τους με σκοπό την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των παραγώγων τους (dime-TBBPA) και την τελική αναγωγή των συγκεντρώσεων αυτών, σε συγκέντρωση των εξεταζόμενων ουσιών (Vilaplana et al., 2008). Ωστόσο, το στάδιο της παραγωγοποίησης και της οξίνισης πριν την ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο (GS-MS) ενέχει τον κίνδυνο πειραματικών σφαλμάτων και απωλειών (Covaci et al., 2007).

Σχετικά με τον προσδιορισμό του HBCD τόσο η αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με φασματογράφο μαζών (GC-MS) όσο και η υγρή χρωματογραφία (LC-MS) χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ουσίας (Eljarrat & Barceló, 2011). Τεχνικά η ένωση HBCD αποτελείται από τρία διαστερομερικά ζεύγη εναντιομερών, ονομαζόμενα ( $\pm$ )  $\alpha$ -,  $\beta$ - και  $\gamma$ -HBCD ή αλλιώς  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - (Köppen et al., 2008). Παρόλο που το GC-MS αποτελεί ένα όργανο ανάλυσης με μεγάλη ευαισθησία, ο προσδιορισμός των στεροϊσομερών του HBCD ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) χαρακτηρίζεται από έλλειψη επαναληψιμότητας (Webster et al., 2006) καθώς τα διαστερομερή αλληλομετατρέπονται θερμικά σε θερμοκρασία πάνω από 160 °C (Peled et al., 1995; Köppen et al., 2008; Eljarrat & Barceló, 2011). Επίσης όπως και η TBBPA, η ένωση HBCD αποδομείται μέσα σε μερικά λεπτά σε θερμοκρασίες πάνω από 240 °C και διασπάται (Haug et al., 2008). Επίσης, και η χρήση της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) συζευγμένη με MS αποτελεί σημαντικό εργαλείο ποσοτικοποίησης της περιεχόμενης HBCD και των ισομερών της σε δείγματα (Haug et al., 2008). Σε τοξικολογικές μελέτες είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των ισομερών της ένωσης (Haug et al., 2008). Στην παρούσα διπλωματική εργασία το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην ουσία αυτή καθ' αυτή, επομένως, οι μοριακές συγκεντρώσεις των  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, HBCD ισομερών χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ένωσης στα υγρά δείγματα (Köppen et al., 2008).



**Εικόνα 16: Εισαγωγή θειικού νατρίου στα δείγματα**

Στη συνέχεια, τα δείγματα (Εικόνα 17) διηθούνται με χρήση φίλτρου 25 mm (τύπου glass fibre) και μεταφέρονται σε γυάλινα φιαλίδια για την εξάτμιση του εκχυλιστικού μέσου (Olukunle et al., 2015). Για την εξάτμιση τα γυάλινα φιαλίδια τοποθετούνται σε συσκευή επώασης με παροχή αέριου αζώτου.



**Εικόνα 17: Φύλτρηση και προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση τους.**





Εικόνα 18: Συσκευή επώασης

Αφού οι διαλύτες έχουν εξατμιστεί πλήρως, προστίθεται στο δοχείο 5 mL ακετονντριλίου και με τη βοήθεια συσκευής ανάδευσης τύπου Vortex επιτυγχάνεται η διαλυτοποίηση του στερεού υπολείμματος. Μετά τα δείγματα διατηρούνται στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους στην HPLC (Zhu et al., 2014), σε συνθήκες σκίασης για την αποφυγή ενδεχόμενης φωτοαποδόμησης της ένωσης (Tollbäck et al., 2006). Η μέθοδος ανάλυσης με χρήση HPLC–MS επιτρέπει το διαχωρισμό και ταυτοποίηση των ενώσεων σε χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης και ως εκ τούτου εφαρμόζεται συχνά για την ανίχνευση των BFRs σε πλαστικά AHHE (Vilaplana et al., 2007).



Εικόνα 19: Ανάδευση δείγματος σε συσκευή Vortex.

### 3.6 Μεθοδολογία προσδιορισμού με HPLC

Οι αναλύσεις των εκχυλισμάτων των πλαστικών που περιέχουν BFRs διεξήχθησαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC). Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή φωτοδίοδων Diode Array DAD (2996 PDA Detector). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των BFRs επιτεύχθηκε με τη χρήση της στήλης τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4.6 mm και της προ-στήλης (Security guard) διαστάσεων 4 x 3 mm της Phenomenex. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 35°C και ο όγκος εισαγωγής ήταν 100  $\mu$ L. Η κινητή φάση για την έκλουση αποτελούνταν από οξικό αμμώνιο (ammonium acetate) και ακετονιτρίλιο σε pH 7,8 με βαθμιαία αλλαγή της σύστασής της σύμφωνα με τις συνθήκες που παρατίθενται:

Χρόνος (min)	Ροή (ml/min)	Διαλύτης – Οξικό Αμμώνιο (%)	Διαλύτης – Ακετονιτρίλιο (%)
0	1	20	80
10	1	0	100
12	1	0	100
12,10	1	20	80
15	1	20	80



**Εικόνα 20:** Συσκευή υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης HPLC και ανιχνευτής Diode Array 2996 PDA Detector.

Οι αρχικές χρωματογραφικές παράμετροι (στήλη, κινητή φάση, κινητή ροή, θερμοκρασία) είχαν αρχικά επιλεγεί απευθείας από προηγούμενα βιβλιογραφικά αποτελέσματα (Vilaplana et al., 2009) και περαιτέρω προσαρμογές διεξήχθησαν για να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για την επιτυχή εκχύλιση και ανίχνευση.



Το μήκος κύματος του κύριου ανιχνευτή καθορίστηκε στα 220 nm. Η ποσοτικοποίηση των BFRs πραγματοποιήθηκε από εξωτερική βαθμονόμηση, χρησιμοποιώντας 7 καμπύλες βαθμονόμησης επτά σημείων που λαμβάνονται με ένεση πρότυπων διαλυμάτων που περιέχουν 50-1000 µg/L των πρότυπων ουσιών επιβραδυντών φλόγας.

Στην μέθοδο αυτή το κατώτερο όριο ανίχνευσης Limit Of Detection – LOD της TBBPA είναι τα 250 ng/g.

Αντίστοιχα, στα δείγματα τα οποία εκχυλίστηκαν με χρήση συσκευής μικροκυμάτων οι μετρήσεις στην HPLC, πραγματοποιήθηκαν με χρήση ισοκρατικού διαλύματος μεθανόλης / ακετόνης στην κινητή φάση με ροή 0,2 mL / min. Στην μέθοδο αυτή το κατώτερο όριο ανίχνευσης, LOD, είναι ίσο 5 ng/g για την TBBPA, και ακολούθως 3 ng/g για την α-HBCD, 10 ng/g για την β-HBCD και 20 ng/g για την α-HBCD.

# 4

## Αναλυτικά αποτελέσματα

### 4.1 Παράμετροι αξιολόγησης

Για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου δοκιμάστηκαν διαφορετικοί διαλύτες σαν μέσα εκχύλισης, διαφορετικό μέγεθος πλαστικών δειγμάτων και διαδικασίες εκχύλισης. Λαμβάνοντας υπόψη τη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρόμοιων μελετών των **Vilaplana et al. (2009)** και **Chen et al. (2012)** και αξιολογώντας τις βέλτιστες συνθήκες ολοκλήρωσης της διαδικασίας (διάρκεια πειραματικής εκτέλεσης, ποσότητα εκχυλιστικού μέσου κα.) πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις υποβοηθούμενες από μικροκύματα και υπερήχους. Σημαντική είναι η ικανότητα της μεθόδου να οδηγεί σε αναπαραγώγιμα αποτελέσματα όταν επιφέρονται αλλαγές των πειραματικών συνθηκών προκειμένου να εκτιμηθούν οι συνθήκες που συνεπάγονται τη μέγιστη απόδοση. Βάσει των ανωτέρω έλαβε χώρα αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της πειραματικής μεθόδου για τη σύγκριση των διαφορετικών τρόπων εκχύλισης (λουτρό υπερήχων, χρήση μικροκυμάτων) για τον προσδιορισμό της TBBPA και του HBCD στα εξεταζόμενα πολυμερή.

Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και την αξιολόγηση της σύστασης των δειγμάτων σε επιβραδυντές φλόγας ακολουθούν τα παρακάτω βήματα:

1. Απλούστευση των αποτελεσμάτων μέσω διαγραμμάτων.
2. Περιγραφή των αποτελεσμάτων όλων των μεθόδων για κάθε δείγμα.
3. Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα.
4. Σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης με βάση τα αποτελέσματα.
5. Διεξαγωγή συμπερασμάτων.

### 4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων

Σύμφωνα με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν με σκοπό το ποσοτικό προσδιορισμό των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας, η περιεχόμενη σύσταση των δειγμάτων σε TBBPA και HBCD, ως άθροισμα του επιμέρους προσδιορισμού των  $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD και  $\gamma$ -HBCD, παρουσιάζεται στον πίνακα 8 και στον πίνακα 9.

**Πίνακας 8: Αποτελέσματα συγκέντρωσης TBBPA και HBCD σε πλαστικά εκτυπωτών (PR) και υπολογιστών (PC) με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους και από μικροκύματα.**

Α/Α	Όνομα δείγματος	Σήμανση	TBBPA (ng/g)		ΣHBCD (ng/g)
			Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα	Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα
1	PR1	PC+ABS-FR(40)	-	86	10
2	PR2	PC+ABS-FR(40)	12680	-	-
3	PR3	PC+ABS-FR(40)	1870	-	-
4	PR4	ABS-FR(40)	-	133	56
5	PR5	PC+ABS-FR(40)	19850	-	-
6	PR6	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N	<LOD	68	14
7	PR7	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N 4093-7719	<LOD	-	-
8	PR8	PC+ABS-FR(40)	-	85	<LOD
9	PR9	PC+ABS-FR(40)	-	<LOD	<LOD
10	PR10	ABS-FR(40), ABS, PC+ABS FR(40)	X	770	64
11	PR11	ABS-FR(40)	<LOD	-	-
12	PR12	ABS-FR(40)	4170	9503	27
13	PR13	PC+ABS-FR(40)	X	-	-
14	PR14	ABS-FR(40)	<LOD	448	107
15	PR15	PC+ABS-FR(40)	-	138	104
16	PR16	ABS		<LOD	125
17	PR17	ABS	X	-	-
18	PR18	PC+ABS-FR(40)/ ABS-FR(17)	-	146838	20
19	PR19	ABS	-	<LOD	17
20	PR20	ABS, HIPS	-	33860	10
21	PC1	ABS	13795	-	-
22	PC2	PC+ABS-FR(40)	-	120	<LOD
23	PC3	ABS, PC+ABS-FR(40)	-	6336	25
24	PC4	ABS-FR, PVC	830	2914	38

Στον πίνακα 8 παρατίθενται οι τιμές των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κάθε δείγμα ΑΗΗΕ. Τα δείγματα των εκτυπωτών PR1, PR4, PR6, PR8, PR9, PR10, PR12, PR14, PR15, PR16 και τα δείγματα των υπολογιστών PC2, PC3, PC4 έχουν εκχυλιστεί με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (Microwave Assisted Extraction – MAE). Αντίστοιχα, τα δείγματα που αναφέρονται σε τέλος ζωής εκτυπωτές, PR2, PR3, PR5, PR6, PR7, PR10, PR11, PR12, PR13, PR14, PR17 και για το δείγμα του υπολογιστή με κωδικό PC4, η εκχύλισή τους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των υπερήχων (Ultrasound Assisted Extraction –UAE). Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων τα

δείγματα PR6, PR9, PR10, PR14 και PC4 εκχυλίστηκαν και με τις δύο μεθόδους. Για συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου χρησιμοποιείται ο συμβολισμός “<LOD”.

Με Χ αντιπροσωπεύεται η ύπαρξη της TBBPA η οποία ταυτοποιήθηκε με τη χρήση του φασματομέτρου μάζας (MS), αλλά δεν ήταν δυνατή η ποσοτικοποίηση της ουσίας λόγω φαινομένου «αλληλεπικάλυψης κορυφών» στο χρωματογράφημα εμποδίζοντας την ανάλυση στην HPLC. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα της σύστασης των δειγμάτων και στο γεγονός της ταυτόχρονης εκχύλισης πρόσθετων ουσιών όπως πλαστικοποιητές, χρωστικές κα. Στην περίπτωση αυτή κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή της εκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction - SPE) ως μέθοδος απομόνωσης των διαφορετικών ουσιών για την βελτίωση της ανάκτησης της εξεταζόμενης ουσίας (Kowalski et al., 2014).

**Πίνακας 9: Αποτελέσματα συγκέντρωσης α-, β-, γ- HBCD σε πλαστικά εκτυπωτών (PR) και υπολογιστών (PC).**

Α/Α	Όνομα δείγματος	Σήμανση	HBCD (ng/g)		
			α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
1	PR1	PC+ABS-FR(40)	10	<LOD	<LOD
2	PR4	ABS-FR(40)	17	39	<LOD
3	PR6	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N	<LOD	14	<LOD
4	PR8	PC+ABS-FR(40)	<LOD	<LOD	<LOD
5	PR9	PC+ABS-FR(40)	<LOD	<LOD	<LOD
6	PR10	ABS-FR(40), ABS, PC+ABS FR(40)	17	47	<LOD
7	PR12	ABS-FR(40)	10	17	<LOD
8	PR14	ABS-FR(40)	63	44	<LOD
9	PR15	PC+ABS-FR(40)	<LOD	<LOD	104
10	PR16	ABS	18	97	10
11	PR18	PC+ABS-FR(40)/ ABS-FR(17)	10	10	<LOD
12	PR19	ABS	<LOD	17	<LOD
13	PR20	ABS, HIPS	<LOD	10	<LOD
14	PC2	PC+ABS-FR(40)	<LOD	<LOD	<LOD
15	PC3	ABS, PC+ABS-FR(40)	10	<LOD	15
16	PC4	ABS-FR, PVC	<LOD	<LOD	38

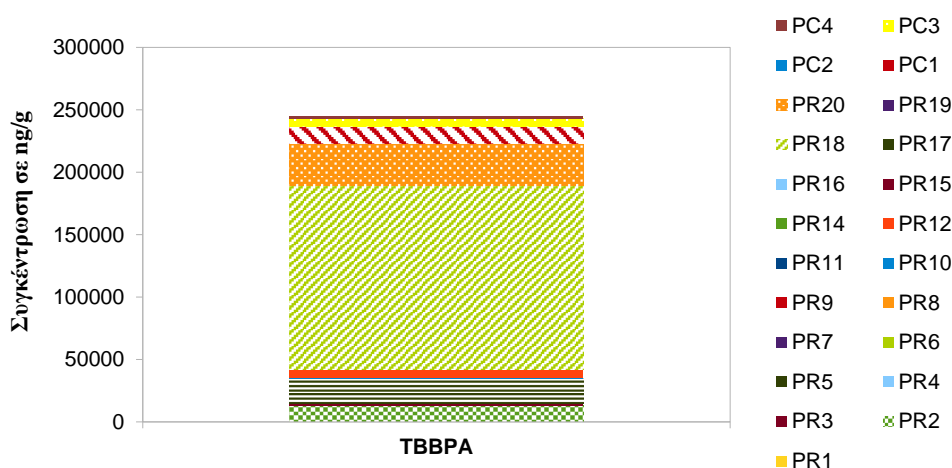
Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι επιβραδυντές φλόγας που έχουν διαπιστωθεί και σε ποια πολυμερή.

Παρατηρήθηκε ότι κατά το πλείστον η TBBPA δεν διαπιστώθηκε σε δείγματα τα οποία είχαν την σήμανση ABS, ενώ η παρουσία της επιβεβαιώθηκε στα δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από προσμίξεις του ABS με άλλα πολυμερή. Αντιθέτως, το HBCD ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα. Ειδικότερα όσον αφορά στα στερεοϊσομερή, το α-HBCD ανιχνεύτηκε σε δείγματα με σήμανση PC+ABS-FR(40), ABS-FR(40), ABS, PC+ABS-FR(40)/ ABS-FR(17), ABS, PC+ABS-FR(40), ABS-FR(40), ABS, PC+ABS FR(40). Ακόμη η β-HBCD διαπιστώθηκε όλα τα δείγματα εκτός αυτών με τη σήμανση ABS, PC+ABS-FR(40) και ABS-FR, PVC. Τέλος, η γ-HBCD διαπιστώθηκε σε δείγματα με σήμανση ABS, ABS, PC+ABS-FR(40), ABS-FR, PVC.

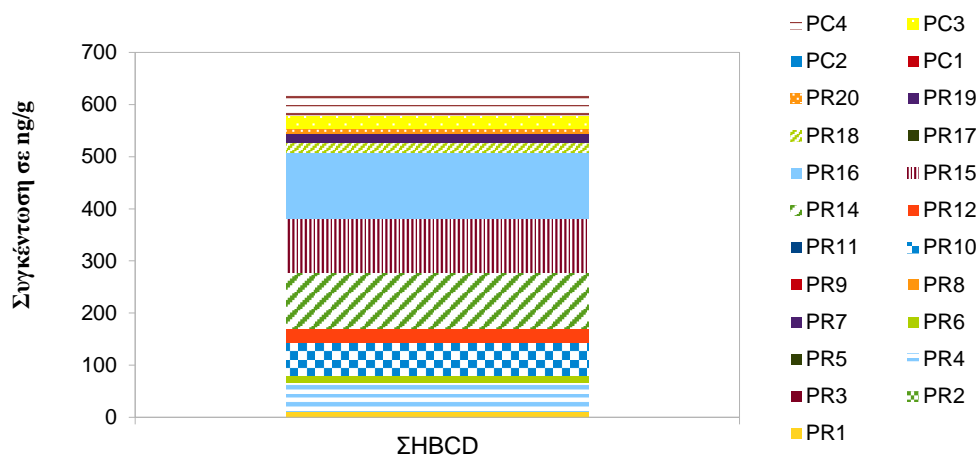
**Πίνακας 10: Παρουσία επιμέρους επιβραδυντών φλόγας στα πολυμερή.**

	PC+ABS-FR(40)	ABS-FR(40)	ABS	ABS, HIPS	PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N	PC+ABS-FR(40)/ ABS-FR(17)	ABS, PC+ABS-FR(40)	ABS-FR, PVC	ABS-FR(40), ABS, PC+ABS FR(40)
TBBPA	X	X		X	X	X	X	X	X
ΣHBCD	X	X	X	X	X	X	X	X	X
α-HBCD	X	X	X			X	X		X
β-HBCD	X	X	X	X	X	X			X
γ-HBCD			X				X	X	

Τα αποτελέσματα του πίνακα 8 και 9 παρουσιάζονται και με τη μορφή διαγραμμάτων για την καλύτερη σύγκριση των συγκεντρώσεων που ανιχνεύτηκαν ανά δείγμα.



**Ραβδόγραμμα 1: Σύσταση σε TBBPA ανά δείγμα ΑΗΗΕ (η μέση τιμή της συγκέντρωσης έχει ληφθεί υπόψη για δείγματα που έχουν εκχυλιστεί και με τις δυο μεθόδους).**



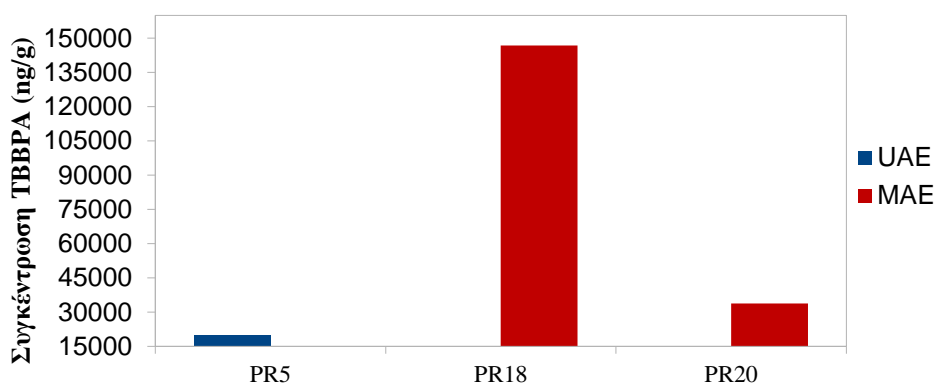
**Ραβδόγραμμα 2: Σύσταση σε HBCD ανά δείγμα ΑΗΗΕ.**

Τα ραβδογράμματα 1 και 2 απεικονίζουν συγκεντρωτικά την ποσοτική σύσταση σε ng/g TBBPA και HBCD με χρήση της μεθόδου εκχύλισης με μικροκύματα και με υπερήχους και ανάλυση με HPLC. Διαπιστώνεται ότι η TBBPA απαντάται σε μεγάλες συγκεντρώσεις συγκριτικά με το HBCD, και μεταξύ των δύο αποτελεί τον κύριο επιβραδυντή φλόγας που ανιχνεύεται σε απόβλητα ΗΗΕ σε συμφωνία επίσης με τη βιβλιογραφία (Pöhlein et al., 2005; Schlummer et al., 2005; Vilaplana et al., 2008; Chen et al., 2012). Από τα 24 δείγματα υπολογιστών και εκτυπωτών που αναλύθηκαν, στα 19 δείγματα ανιχνεύτηκε ύπαρξη η ένωση TBBPA. Ακόμη, η ένωση HBCD διαπιστώθηκε σε όλα τα δείγματα. Ως εκ τούτου, από τα αποτελέσματα επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του επιβραδυντή φλόγας β-HBCD σε 7 δείγματα, σε 6 δείγματα βρέθηκε ο επιβραδυντής φλόγας α-HBCD και σε 3 δείγματα ανιχνεύτηκε ο επιβραδυντής φλόγας γ-HBCD.

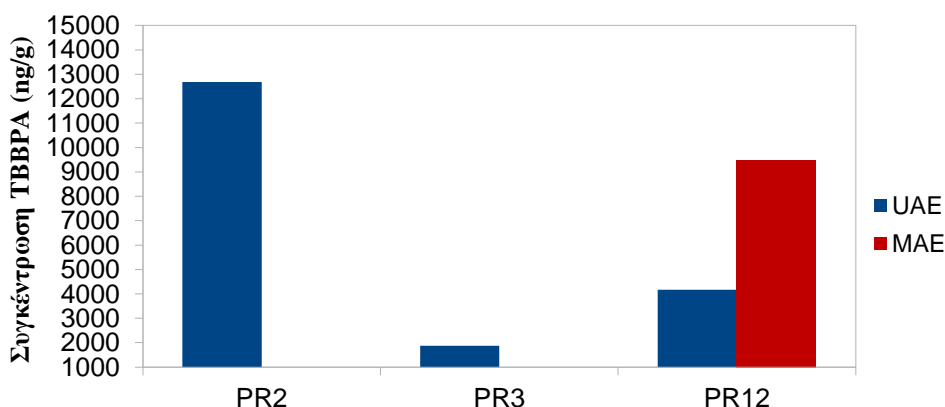
Αναλυτικότερα, τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της συγκέντρωσης της περιεχόμενης TBBPA σε εύρος συγκέντρωσης 15000 – 150000, 15000 – 1000 και κάτω από 1000 ng /g, στα δείγματα των εκτυπωτών παρουσιάζονται στα ραβδογράμματα 3, 4 και 5, αντίστοιχα. Όπως παρατηρήθηκε μόνο στα 6 από τα 20 δείγματα των εκτυπωτών μετρήθηκε συγκέντρωση TBBPA πάνω από 1000 ng/g, με μεγαλύτερη συγκέντρωση να παρουσιάζει το δείγμα PR18 ίση περίπου με 0,147 mg/g. Το δείγμα με κωδικό PR18 είναι κατασκευασμένο από μίξη PC με ABS και περιέχει αλογονομένες ενώσεις ως επιβραδυντές φλόγας με κωδικούς FR(17) και FR(40). Στα υπόλοιπα δείγματα η συγκέντρωση κυμάνθηκε κάτω από 1000 ng/g και σε αρκετά δείγματα η τιμή βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης της εκάστοτε μεθόδου. Η

χαμηλότερη καταγράφηκε για το δείγμα PR6 ίση με 68 ng/g το οποίο αποτελεί ένα πολυμερές τύπου PC με μίξη ABS και ρητίνη με τη σήμανση της προσθήκης επιβραδυντής φλόγας κατηγορίας FR(40).

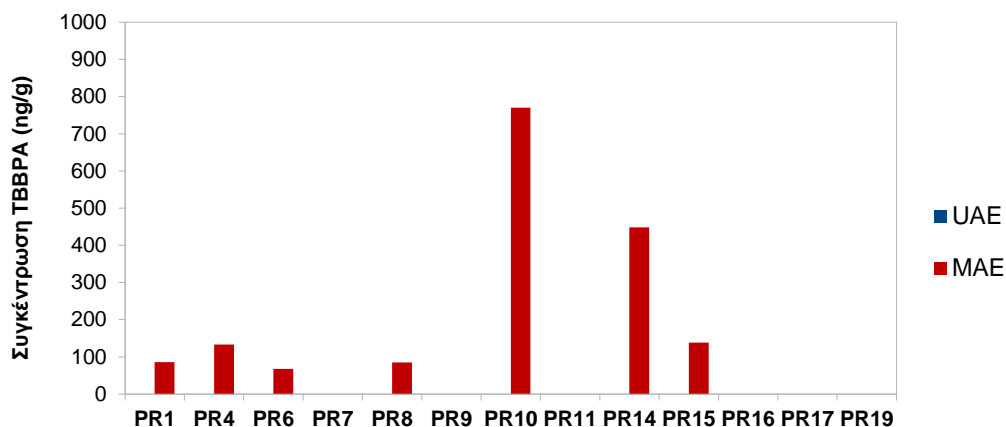
Σε σχέση με την ύπαρξη του HBCD, η TBBPA αποδεικνύεται ο κυρίαρχος επιβραδυντής φλόγας στα συγκεκριμένα πλαστικά ΑΗΗΕ. Ειδικότερα, σύμφωνα με το ραβδόγραμμα 6, το συνολικό άθροισμα του β-HBCD στα δείγματα των εκτυπωτών είναι ίσο με 295 ng/g και αποτελεί το στεροϊσομερές που ανιχνεύτηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση και συχνότητα στα δείγματα των εκτυπωτών.



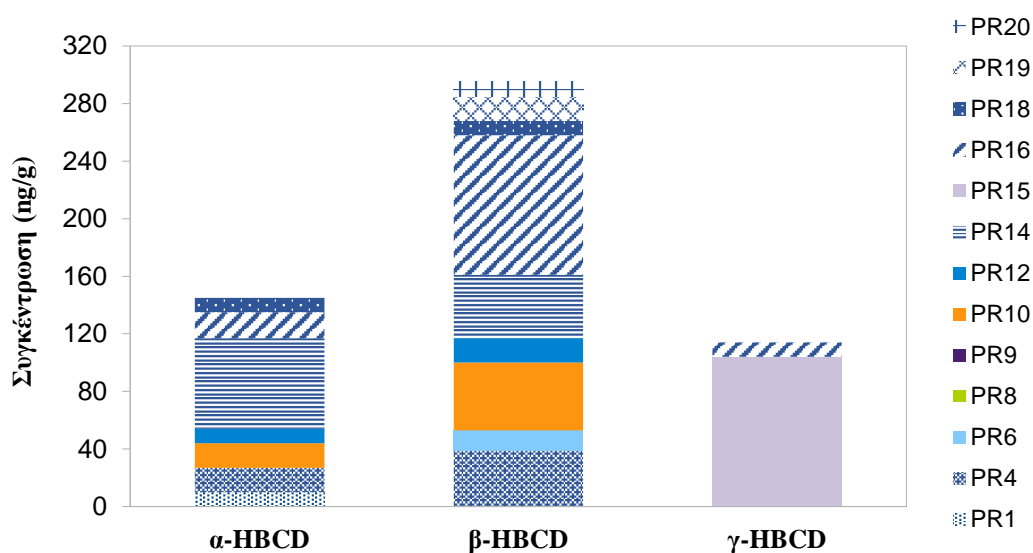
**Ραβδόγραμμα 3: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 15000 - 150000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE).**



**Ραβδόγραμμα 4: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 1000 - 15000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE).**



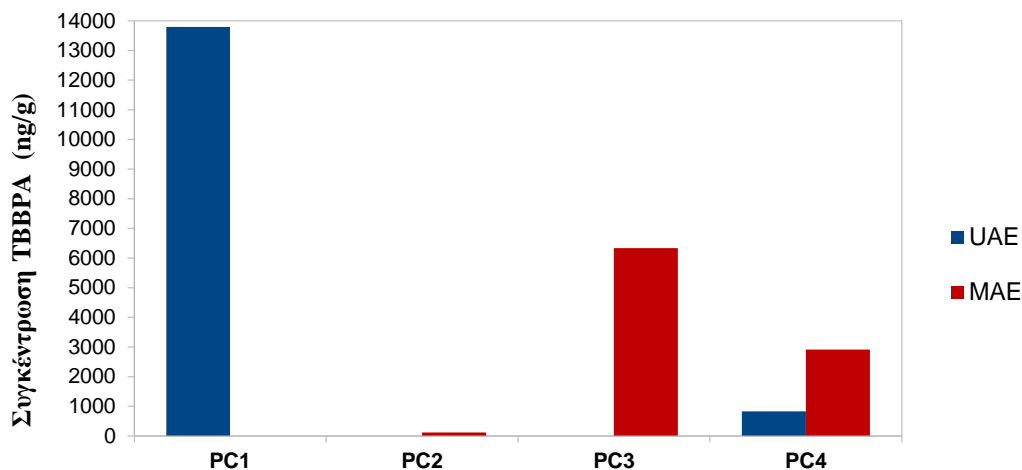
**Ραβδόγραμμα 5: Ποσότητα TBBPA ανά δείγμα εκτυπωτών σε εύρος συγκέντρωσης από 0 - 1000 (ng/g) εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE).**



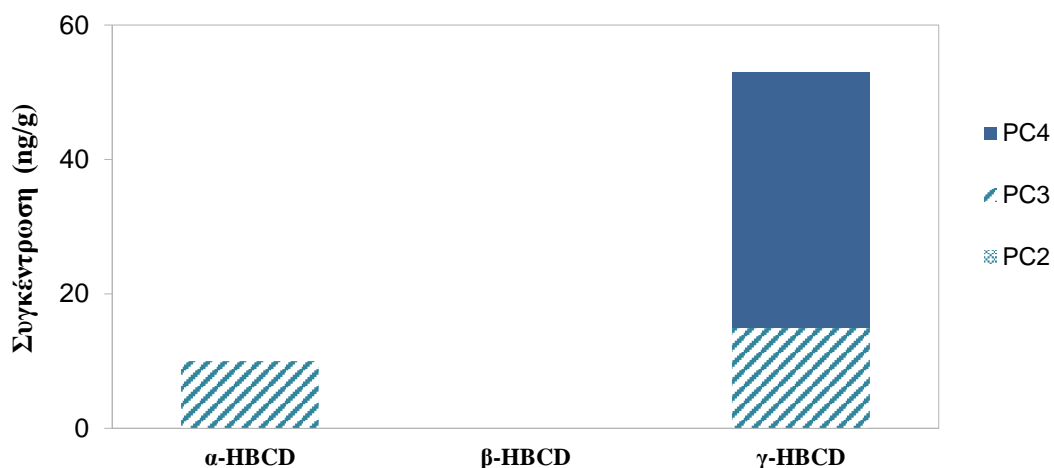
**Ραβδόγραμμα 6: Συγκέντρωση των επιμέρους στερεοϊσομερών α-, β-, γ- HBCD στα δείγματα των εκτυπωτών που εξετάστηκαν.**

Στα δείγματα των υπολογιστών που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε πως η σύσταση τους σε TBBPA κυμάνθηκε σε συγκεντρώσεις από 120 μέχρι και 6336 ng/g. Το δείγμα των υπολογιστών με την υψηλότερη συγκέντρωση αποτελούνταν από πολυμερές PC μίξη ABS και προσθήκη επιβραδυντή φλόγας κατηγορίας FR(40).





**Ραβδόγραμμα 7:** Συγκέντρωση της TBBPA σε δείγματα υπολογιστών σε ng/g εκχυλισμένα με τη μέθοδο των υπερήχων (UAE) και με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (MAE).

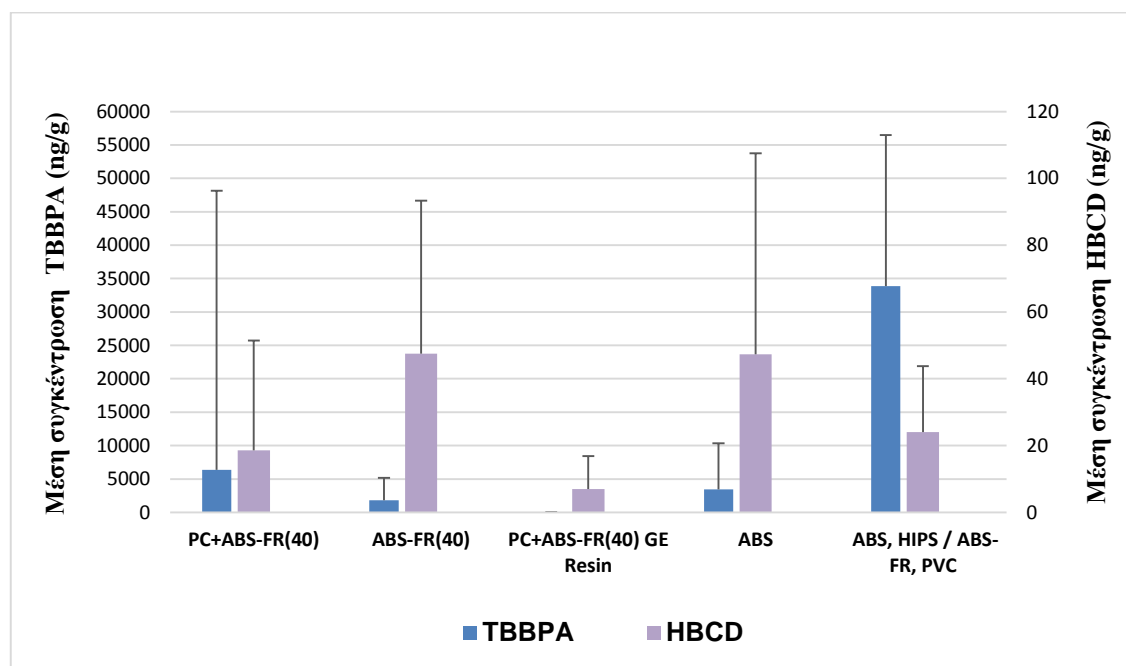


**Ραβδόγραμμα 8:** Συγκέντρωση των επιμέρους στερεοϊσομερών α-, β-, γ- HBCD σε δείγματα υπολογιστών.

Συμπερασματικά, η κ.β μέση περιεχόμενη σύσταση των εκτυπωτών σε TBBPA ανέρχεται σε ποσοστό 0,0011% και η αντίστοιχη των υπολογιστών σε 0,0006%. Παράλληλα, η κατά βάρος μέση περιεχόμενη σύσταση των εκτυπωτών σε HBCD είναι σαφώς χαμηλότερη και ανέρχεται σε ποσοστό 0,0028% και η αντίστοιχη των υπολογιστών αποτελεί το 0,0016% της κ.β σύστασης. Σε σχέση με τη μέση συγκέντρωση της TBBPA και του HBCD στους εκτυπωτές που υπολογίζεται σε 11,152 μg/g και 0,028 μg/g αντιστοίχως, διαπιστώθηκε πως οι υπολογιστές περιέχουν χαμηλότερη ποσότητα επιβραδυντών φλόγας από τους εκτυπωτές. Για τους υπολογιστές η μέση συγκέντρωση της TBBPA μετρήθηκε ίση με 5,531 μg/g και του

HBCD ίση με 0,016  $\mu\text{g/g}$ . Τέλος, σε συνάρτηση με τον αριθμό των εξεταζόμενων δειγμάτων για τα αντίστοιχα ΑΗΗΕ και λαμβάνοντας υπόψη την ανομοιογένεια των πολυμερών, δεν είναι εφικτό να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την αντίστοιχη κατηγορία αποβλήτων.

Με βάση τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των ενώσεων, μπορεί να συσχετιστεί η παρουσία των εξεταζόμενων επιβραδυντών φλόγας στα πολυμερή των ΑΗΗΕ που εξετάστηκαν. Συνεπώς, διαπιστώνεται πως τα πολυμερή με σύσταση PC+ABS και προσθήκη επιβραδυντών κατηγορίας FR(40) έχουν κατά βάρος μεγαλύτερη μέση περιεχόμενη σύσταση σε TBBPA (0,0016%) σε σύγκριση με τα πολυμερή τα οποία στην ίδια σύσταση έχει γίνει προσθήκη και ρητίνης (PC+ABS-FR(40) GE Resin HP P/N). Επιπλέον, η μέση περιεχόμενη σύσταση σε TBBPA στα πολυμερή τύπου ABS με μίξη HIPS και ABS με μίξη PVC ανέρχεται στο 0,0018%. Ακόμη, τα πολυμερή που αποτελούνται μόνο από ABS διαπιστώθηκαν να περιέχουν σε ποσοστό 0,0010% κ.β. TBBPA, σε σύγκριση με αυτά στα οποία έχει γίνει προσθήκη επιβραδυντή FR(40) που συγκέντρωσαν 0,0002% κ.β. TBBPA.

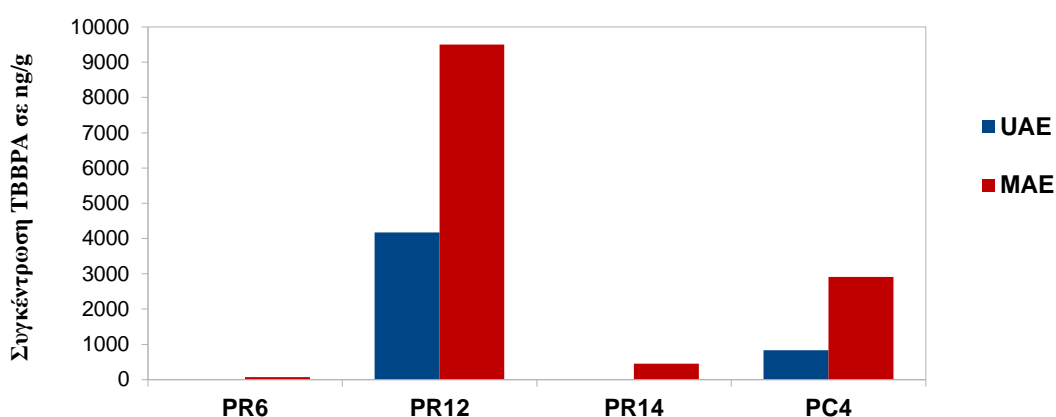


**Ραβδόγραμμα 9: Μέση συγκέντρωση TBBPA και HBCD στα επιμέρους πολυμερή (εκτυπωτές και υπολογιστές).**

Σε αντίθεση με την περιεχόμενη σύσταση σε TBBPA που ανιχνεύτηκε στα επιμέρους είδη πολυμερών, η κατά βάρος μέση περιεχόμενη σύσταση σε HBCD στα πολυμερή στα οποία είχε γίνει προσθήκη επιβραδυντή τύπου FR(40), διαπιστώθηκε να

είναι υψηλότερη. Επομένως ενώ για το ABS, η κατά βάρος μέση περιεχόμενη σύσταση σε HBCD ήταν 0,00036%, για το πολυμερές τύπου ABS-FR(40) μετρήθηκε ίση με 0,00048%. Επίσης, σύμφωνα με το ραβδόγραμμα 9, συμπεραίνεται ότι τα πολυμερή τύπου ABS με μίξη HIPS και ABS με μίξη PVC παρουσιάζουν την υψηλότερη μέση συγκέντρωση σε TBBPA, ίση με 33,86  $\mu\text{g/g}$ . Αντίστοιχα, η υψηλότερη μέση συγκέντρωση HBCD μετρήθηκε για το πολυμερές ABS και βρέθηκε ίση με 0,047 $\mu\text{g/g}$ .

Για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων εκχύλισης και ανίχνευσης των ουσιών και της μεταξύ τους σύγκρισης, τα δείγματα PR6, PR10, PR12, PR14 που αφορούσαν τους εκτυπωτές και το δείγμα, PC4 που αφορούσε τους υπολογιστές προσδιορίστηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε TBBPA και με τις δύο μεθόδους ανίχνευσης. Η επιλογή τους βασίστηκε στην διαφορετική σύσταση του πολυμερούς από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα αντίστοιχα πλαστικά μέρη των ΑΗΗΕ.



**Ραβδόγραμμα 10: Συγκριτικό ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBBPA με εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (MAE) και από υπερήχους (UAE).**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαπιστώνεται πως η εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα είναι αποδοτικότερη όσο αφορά την ανάκτηση της ουσίας. Συγκεκριμένα, η ποσότητα της TBBPA που ανακτήθηκε με χρήση υπερήχων ήταν ίση με 4170  $\text{ng/g}$  σε σύγκριση με τη συγκέντρωση 9503  $\text{ng/g}$  που μετρήθηκε έπειτα από εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων. Βιβλιογραφικά, η χρήση των μικροκυμάτων αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή για γρήγορη και αποδοτική εκχύλιση επιβραδυντών φλόγας (Vilaplana et al., 2008; Li et al., 2009). Η απόκλιση των δύο μεθόδων αναφορικά με την εκχυλισιμότητα της ουσίας επιβεβαιώνεται και με το δείγμα PC4 όπου οι τιμές της ανάκτησης της TBBPA ήταν αντίστοιχα 830 και 2914  $\text{ng/g}$  για τη μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους και μικροκύματα. Τέλος, στα δείγματα PR6 και PR14

οι συγκεντρώσεις της εξεταζόμενης ουσίας, έπειτα από εκχύλιση των δειγμάτων με σύστημα μικροκυμάτων, προσδιορίστηκαν ίσες με 68 και 448 ng/g, αντίστοιχα. Συνυπολογίζοντας τη μικρότερη απόδοση της εκχύλισης των δειγμάτων αυτών διαπιστώνεται την αδυναμία υπολογισμού της συγκέντρωσης της TBBPA, καθώς η ποσοτικοποίηση της ουσίας είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης στην HPLC (250ng/g). Τέλος, στο δείγμα PR10 ταυτοποιείται η ένωση TBBPA στο υγρό εκχύλισμα με χρήση MS, αλλά η ποσοτικοποίησή της δεν είναι εφικτή λόγω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης στην HPLC. Η αντίστοιχη μέθοδος προσδιορισμού στην HPLC, έπειτα από την εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, έδειξε συγκέντρωση 770 ng/g στο εκχύλισμα.

### 4.3 Σύγκριση με βιβλιογραφία

Σε ερευνητικό επίπεδο δεν υπάρχει εκτενής μελέτη αναφορικά με τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των BFRs σε ΑΗΗΕ, ωστόσο, οι σχετικές πληροφορίες αντλήθηκαν από μελέτες προσδιορισμού BFRs σε ιστούς ψαριών, σε μητρικό γάλα, σε τρόφιμα, κλπ. Παρόμοιες μέθοδοι εκχύλισης χρησιμοποιούνται ευρέως, δεδομένου ότι το ενδιαφέρον για την μέτρηση των BFRs, αλλά κυρίως η εύρεση μίας αποδοτικής και οικονομικής επιλογής παραμένει μία μεγάλη πρόκληση. Στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με βιβλιογραφικά δεδομένα (Πίνακας 11), ώστε να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα.

**Πίνακας 11: Βιβλιογραφικά δεδομένα για τους μελετούμενους επιβραδυντές φλόγας.**

Αναφορά Μελέτης	Πολυμερή Πλαστικού	Εξεταζόμενα απόβλητα	Επιβραδυντής φλόγας	Συγκέντρωση	Διαλύματα	Μέθοδος Εκχύλισης
<b>Pivnenco et al., 2016</b>	PS	Πλαστικά απόβλητα	TBBPA	0,013mg/g	εξάνιο, ισοπροπανόλη	υποβοηθούμενη από μικροκύματα
<b>Schlummer et al., 2017</b>	ABS, HIPS και PP	sWEEE	PBB, PBDE, TBBPA and TBPE	TBBPA: 0.1% και 1%.κ.β	τολουένιο, ισοκτάνιο	Επιταχυνόμενη ανάκτηση με διαλύτες
<b>Pivnenco et al., 2016</b>	PP	Πλαστικά απόβλητα	TBBPA	0,0093mg/g	εξάνιο, ισοπροπανόλη	υποβοηθούμενη από μικροκύματα
<b>Vilaplana et al., 2009</b>	PS	sWEEE	TBBPA, HBCD, PBDEs, PBBs	TBBPA: 28,02mg/g και 41,21mg/g HBDC 30,61mg/g και 58,72mg/g	ισοπροπανόλη, μεθανόλη και ισοπροπανόλη, εξάνιο	Υγρή εκχύλιση υπό πίεση, υποβοηθούμενη από μικροκύματα,
<b>Vilaplana et al., 2009</b>	PS	sWEEE	TBBPA, HBCD, PBDEs, PBBs	TBBPA 3,16 mg/g και 21,17mg/g HBDC 2,66mg/g και 29,68 mg/g	ισοπροπανόλη, μεθανόλη και ισοπροπανόλη, εξάνιο	υποβοηθούμενη από υπερήχους
<b>Pohlein et al., 2005</b>	HIPS, ABS	Τηλεοράσεις και υπολογιστές	DBB, DECA, TBBPA, TBP, TBPE and TPP	-	ισοπροπανόλη	υποβοηθούμενη από υπερήχους
<b>Chen et al., 2012</b>	PC, ABS	Κινητά, υπολογιστές, τηλεοράσεις	TBBPA	15,804mg/g	Χλωροφόρμιο, εξάνιο,	υποβοηθούμενη από υπερήχους
<b>Chen et al., 2012</b>	PC, ABS	Κινητά, υπολογιστές, τηλεοράσεις	HBCD	2,718mg/g	χλωροφόρμιο, εξάνιο	υποβοηθούμενη από υπερήχους

Η TBBPA, όπως παρατηρείται στον πίνακα 11, εμφανίζει την μεγαλύτερη διακύμανση συγκεντρώσεων. Η μικρότερη συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα PS και PP μετρήθηκε ίση με 0,013 mg/g από τους **Pivnenco et al. (2016)**. Αντίθετα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε από τους **Vilaplana et al. (2009)**.

Οι **Vilaplana et al. (2009)** και οι **Pivnenco et al., (2016)** χρησιμοποίησαν διαλύματα ισοπροπανόλης/μεθανόλης και εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα.

Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 90 ως 130 °C, ενώ η ποσοτικοποίηση των επιβραδυντών φλόγας πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία.

Καθώς οι **Vilaplana et al. (2009)**, μελέτησαν διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης, παρατηρήθηκε πως η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων ενίσχυσε σε μεγαλύτερο βαθμό την εκχυλισσιμότητα των εξεταζόμενων επιβραδυντών φλόγας τόσο για την TBBPA, όσο και για το HBCD. Αυτό επιβεβαιώνεται και στην παρούσα εργασία με το εύρος τιμών της TBBPA να κυμαίνεται από 0 ως 0,147 mg/g με τη μέθοδο εκχύλισης με μικροκύματα και από 0 ως 0,020 mg/g με τη μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους.

Ακόμη, η χρήση μίγματος διαλυτών, ισοπροπανόλης – εξανίου είχε σαν αποτέλεσμα αύξηση της εκχυλισσιμότητας των ουσιών από τα δείγματα τύπου PS. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση της TBBPA που διαπιστώθηκε με χρήση υπερήχων και εκχυλιστικό μέσο ισοπροπανόλης – εξανίου ήταν ίση με 21,17 mg/g σε σύγκριση με το εκχυλιστικό μέσο ισοπροπανόλης - μεθανίου που έφερε συγκέντρωσης ίση με 3,16 mg/g. Αντίστοιχα με χρήση παρόμοιας μεθόδου εκχύλισης και ίδιων εκχυλιστικών μέσων, η μέγιστη τιμή στην παρούσα μελέτη για πολυμερή τύπου ABS με μίξη PC είναι πολύ μικρότερη και ίση με 0,147 mg/g, από τις τιμές που ανιχνεύθηκαν στην μελέτη των **Vilaplana et al. (2009)** σε πολυμερή τύπου PS σε μικρά οικιακά ΑΗΗΕ.

Ωστόσο, στην παρούσα εργασία ενώ χρησιμοποιήθηκε η εκχύλιση με υπερήχους, τα αποτελέσματα διαφέρουν από άλλες εργασίες. Αυτό οφείλεται στην χρησιμοποίηση διαφορετικού διαλύτη (εξανίου-προπανόλης) καθώς και στις λοιπές συνεργιστικές παραμέτρους κατά την εκχύλιση αλλά κυρίως και στο είδος του πολυμερούς που εξετάζεται σε κάθε μελέτη.

Στην μελέτη **Chen et al., (2012)** ανιχνεύτηκε 15,804 mg/g TBBPA σε πολυμερή PC και ABS με χρήση διαλύματος χλωροφορμίου - εξανίου και εκχύλιση με υπερήχους. Στην παρούσα εργασία αρχικά χρησιμοποιήθηκε μίγμα εξανίου - χλωροφορμίου, το οποίο προέκυψε να είναι πιο αποτελεσματικό στην διαλυτοποίηση των επιβραδυντών φλόγας από το μίγμα ισοπροπανόλης-εξανίου που τελικά επιλέχθηκε λόγω των τεχνικών δυσκολιών που επέφερε η χρήση του χλωροφορμίου (δημιουργίας συσσωματωμάτων κατά τη διήθηση του εκχυλίσματος). Από τη σύγκριση των δύο μελετών, διαπιστώνεται ότι το χλωροφόρμιο μπορεί να συμβάλει στην αντικειμενικότερη μέτρηση των επιβραδυντών φλόγας. Παράλληλα, στην μελέτη **Chen et al., (2012)** μετρήθηκε 2,718 mg/g ΣHBCD χωρίς να αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των επιμέρους ενώσεων του HBCD. Σε αυτή την εργασία, η τιμή αυτή

υπερβαίνει κατά πολύ ακόμα και το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ισομερών HBBD.

Συμπερασματικά, από τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν τις συγκεντρώσεις BFRs σε ΑΗΗΕ, κρίθηκαν λογικές οι αποκλίσεις των τιμών καθώς αυτές πιθανόν να οφείλονται:

(α) στη διαφορετική σύσταση των πλαστικών αποβλήτων, (διαφορετικά είδη πολυμερών, διαφορετικοί κατασκευαστές, χρονολογία κατασκευής κα.) και

(β) στο γεγονός ότι οι επιβραδυντές φλόγας εφαρμόζονται με διαφορετικό τρόπο (κατά την κατασκευή των ΑΗΗΕ) στα πολυμερή. Τούτο ενδεχομένως επηρεάζει την απόδοση της μεθόδου εκχύλισης με αποτέλεσμα διαφοροποίηση των τιμών που ανιχνεύονται.

# 5

## Συμπεράσματα

### 5.1 Σύνοψη

Η αυξανόμενη ποσότητα των ΑΗΗΕ, σε συνδυασμό με την περιεκτικότητά τους σε εν δυνάμει τοξικές ουσίες, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών. Ως αποτέλεσμα, μια ομάδα επικίνδυνων ουσιών, οι FRs, που περιέχονται σε πλαστικά μέρη των ηλεκτρονικών αποβλήτων, αποτελούν αντικείμενο διερεύνησης επιστημονικών μελετών, και η χρήση τους περιορίζεται από το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο της ΕΕ.

Στην εργασία αυτή, εξετάστηκαν 24 δείγματα πολυμερών από ηλεκτρονικές συσκευές, εκτυπωτές και υπολογιστές, για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση της TBPA και του HBCD. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή συγκέντρωσης TBPA διαπιστώθηκε ίση με 11,152 στους εκτυπωτές και 5,531  $\mu\text{g/g}$  στους υπολογιστές. Ομοίως, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του HBCD διαπιστώθηκε χαμηλότερη από της TBPA και ίση με 0,028 και 0,016  $\mu\text{g/g}$  στους εκτυπωτές και τους υπολογιστές, αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό της συνολικής συγκέντρωσης της ένωσης HBCD στα δείγματα, εξετάστηκαν επιμέρους τα στερεοϊσομερή της, τα  $\alpha$ -,  $\beta$ -, και  $\gamma$ - HBCD. Το  $\alpha$ - HBCD και το  $\beta$ - HBCD ανιχνεύτηκαν στην πλειονότητα των δειγμάτων και η κατά βάρος μέση περιεχόμενη σύσταση των εκτυπωτών σε HBCD ανήλθε σε ποσοστό 0,0028‰ και των υπολογιστών σε ποσοστό ίσο με 0,0016‰ της κατά βάρος σύστασης στα υπό μελέτη δείγματα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι εκτυπωτές περιείχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε HBCD σε σχέση με τους υπολογιστές.

Αναφορικά με τις μεθόδους εκχύλισης με υπερήχους και με μικροκύματα, και οι δύο μέθοδοι αποτελούν καινοτόμες τεχνικές, που βοηθούν στην επιτάχυνση μεταφοράς μάζας επιβραδυντή από τη στερεή στην υγρή φάση, και παράλληλα πλεονεκτούν καθώς



απαιτούν μικρή ποσότητα διαλυτών και μικρό χρόνο έκθεσης στο διαλυτικό μέσο, συγκριτικά με παραδοσιακές τεχνικές εκχύλισης, όπως είναι η εκχύλιση Soxhlet. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα της εργασίας, οι εκτυπωτές περιείχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε HBCD σε σχέση με τους υπολογιστές. Αυτό συμπεραίνεται από τα κοινά δείγματα τα οποία εξετάστηκαν και με τις δύο μεθόδους. Η μέθοδος εκχύλισης με μικροκύματα συνέβαλε σε μεγαλύτερη ανάκτηση της TBBPA, από αυτή των υπερήχων.

Όπως έχει αναφερθεί, η TBBPA είναι ο πιο κοινός επιβραδυντής φλόγας και χρησιμοποιείται σε πολυμερή ηλεκτρονικών συσκευών (Van der Ven et al., 2008). Διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία ουσία ασταθή, που δεν ιονίζεται εύκολα δημιουργώντας περιορισμούς στην ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού της στην HPLC, αλλά και στην ανίχνευσή της σε πραγματικά πλαστικά δείγματα από ΑΗΗΕ. Τα αποτελέσματα κρίνονται ικανοποιητικά δεδομένου ότι το αντικείμενο μελέτης παρουσιάζει δυσκολίες αναφορικά (α) με την ανομοιογένεια των πολυμερών τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς και λόγω (β) των διαφορετικών εγγενών χαρακτηριστικών των επιβραδυντών, η εκχύλιση των οποίων εξαρτάται από διαφορετικές παραμέτρους, και (γ) της παρουσίας πολλών ενώσεων που εκχυλίζονται ταυτόχρονα (χρωστικές κα.) δυσχεραίνοντας την ανίχνευση των υπο μελέτη ουσιών.

Η παρούσα εργασία αποτελεί το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού/ ποσοτικοποίησης επίμονων οργανικών ρύπων, των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας, οι οποίοι παρίστανται σε ένα ρεύμα αποβλήτων που χαρακτηρίζεται ως ρεύμα υψηλής προτεραιότητας και απαιτεί ορθή διαχείριση και αντιμετώπιση. Αναμφισβήτητα, ένα σημαντικό ποσοστό των πλαστικών ΑΗΗΕ είναι ρυπασμένο με βρώμιο και ως εκ τούτου η σύστασή τους δυσκολεύει την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ. Επιπλέον, αναφορικά με τις τεχνικές απομάκρυνσης των BFRs, αυτές πρέπει να αναπτύσσονται πριν τις διεργασίες ανάκτησης του πλαστικού ρεύματος από ΗΗΕ διότι σε αντίθετη περίπτωση απελευθερώνονται στο περιβάλλον τοξικές χημικές ενώσεις (διοξίνες και φουράνια) κατά την αποτέφρωση των προϊόντων. Ως εκ τούτου, η διάχυση των BFRs στην ατμόσφαιρα και το έδαφος ενέχει κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον.

Συμπερασματικά, εκτενής και συμπληρωματική έρευνα χρειάζεται να πραγματοποιηθεί για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση των επιβραδυντών φλόγας στα ΑΗΗΕ, ενώ κρίνεται επιτακτική η ανάγκη να θεσπιστούν νέα νομοθετικά

όρια για τον περιορισμό της % κατά βάρος περιεχόμενης σύστασης των BFRs σε ΑΗΗΕ, εκτός από τα PBDEs και το HBCD για τα οποία ήδη έχουν δρομολογηθεί σχετικές περιοριστικές διατάξεις (κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006).

## 5.2 Μελλοντική έρευνα

Με βάση την πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε και την αναγκαιότητα που υπάρχει για τον προσδιορισμό των επιβραδυντών φλόγας στα ΑΗΗΕ δημιουργήθηκαν κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπως:

- **Βελτιστοποίηση της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού με χρήση HPLC-MS/MS.** Κατά την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου ή την προσαρμογή μιας ήδη υπάρχουσας σε άλλους τύπους δειγμάτων απαιτείται βελτιστοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να αυξηθεί η ευαισθησία ανίχνευσης του μηχανήματος, ώστε το όριο ανίχνευσης να μειωθεί.
- **Εξέταση ενός μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, προκειμένου να υπάρχει ασφαλέστερη και πιο ακριβής εξαγωγή συμπερασμάτων.** Αυτό μπορεί να βασιστεί στην εξέταση συσκευών από διαφορετικές κατασκευαστικές εταιρίες, με διαφορετικά έτη κατασκευής με σκοπό να προκύπτει ένα αντιπροσωπευτικότερο δείγμα για την εκάστοτε περίοδο διεξαγωγής της μελέτης.
- **Εξέταση της ποσοτικής σύστασης των επιβραδυντών φλόγας σε διαφορετικού τύπου πλαστικά / πολυμερή.** Δεδομένου ότι το κοινό συστατικό των πλαστικών από ηλεκτρονικό εξοπλισμό ήταν το ABS, η πειραματική διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί σε πλαστικά από διαφορετικά είδη πολυμερών, όπως HIPS και διαφορετικού τύπου ΑΗΗΕ π.χ. ηλεκτρικές σκούπες, τηλεοράσεις, παιχνίδια κτλ με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για την ύπαρξη του HBCD και της TBBPA σε αυτά.
- **Εκχύλιση επιβραδυντών φλόγας με χρήση διαφορετικών μεθόδων και διαλυτικών μέσων.** Διαφορετικοί διαλύτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά το στάδιο της εκχύλισης όπως το τετραϋδροφουράνιο και ισοπροπανόλη, τολουόλη ή ισο-οκτάνιο με χρήση μεθόδου Soxhlet για διεξαγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων.

# 6

## Βιβλιογραφία

### 6.1 Διεθνή Βιβλιογραφία

Agamuthu, P., Kasapo, P., & Nordin, N. A. M. (2015). E-waste flow among selected institutions of higher learning using material flow analysis model. *Resources, Conservation and Recycling*, 105, 177-185.

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., & Bergman, Å. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment international*, 29(6), 683-689.

Alexander, J., Benford, D., Boobis, A., & Bergman, Å. (2011). Scientific opinion on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. *EFSA Journal*, 9(5), 2156.

Ali, N., Eqani, S. A. M. A. S., Ismail, I. M. I., Malarvannan, G., Kadi, M. W., Albar, H. M. S., ... & Covaci, A. (2016). Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure. *Science of the Total Environment*, 569, 269-277.

Ali, U., Mahmood, A., Syed, J. H., Li, J., Zhang, G., Katsoyiannis, A., ... & Malik, R. N. (2015). Assessing the combined influence of TOC and black carbon in soil-air partitioning of PBDEs and DPs from the Indus River Basin, Pakistan. *Environmental Pollution*, 201, 131-140.

Bhaskar, T., Murai, K., Matsui, T., Brebu, M. A., Uddin, M. A., Muto, A., & Murata, K. (2003). Studies on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS-Br) containing brominated flame retardant. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2), 369-381.

Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2004). Brominated flame retardants: cause for concern?. *Environmental health perspectives*, 112(1), 9.

Brits, M., de Vos, J., Weiss, J. M., Rohwer, E. R., & de Boer, J. (2016). Critical review of the analysis of brominated flame retardants and their environmental levels in Africa. *Chemosphere*, 164, 174-189.

Buekens, A., & Yang, J. (2014). Recycling of WEEE plastics: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(3), 415-434.

Canesi, L., Lorusso, L. C., Ciacchi, C., Betti, M., & Gallo, G. (2005). Effects of the brominated flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBPA) on cell signaling and function of Mytilus hemocytes: involvement of MAP kinases and protein kinase C. *Aquatic toxicology*, 75(3), 277-287.

Chen, Y., Li, J., Chen, L., Chen, S., & Diao, W. (2012). Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). *Procedia Environmental Sciences*, 16, 552-559.

Choi, K. I., Lee, S. H., & Osako, M. (2009). Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter. *Chemosphere*, 74(3), 460-466.

Chu, S., Haffner, G. D., & Letcher, R. J. (2005). Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1097(1), 25-32.

Clark, J. H., & Miller, J. M. (1977). Hydrogen bonding in organic synthesis. 3. Hydrogen bond assisted reactions of cyclic organic hydrogen bond electron acceptors with halogenoalkanes in the presence of potassium fluoride. *Journal of the American Chemical Society*, 99(2), 498-504.

Covaci, A., Voorspoels, S., Ramos, L., Neels, H., & Blust, R. (2007). Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds. *Journal of chromatography A*, 1153(1), 145-171.

Cox, P., & Efthymiou, P. (2003). Directive 2003/11/EC of the European parliament and of the council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/669/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether). *Off. J. Eur. Union*, 42, 45-46.

Cusack, P., & Perrett, T. (2006). The EU RoHS Directive and its implications for the plastics industry. *Plastics, Additives and Compounding*, 8(3), 46-49.

de Boer, J., & Wells, D. E. (2006). Pitfalls in the analysis of brominated flame retardants in environmental, human and food samples—including results of three

international interlaboratory studies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), 364-372.

De Wit, C. A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46(5), 583-624.

de Wit, C. A., Herzke, D., & Vorkamp, K. (2010). Brominated flame retardants in the Arctic environment—trends and new candidates. *Science of the Total Environment*, 408(15), 2885-2918.

Dimitrakakis, E., Janz, A., Bilitewski, B., & Gidarakos, E. (2009). Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of hazardous materials*, 161(2), 913-919.

Directive, E. C. (2012). Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment, WEEE. *Official Journal of the European Union L*, 197, 38-71

DIRECTIVE, H. A. T. (1976). Council Directive 76/769/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. *Official journal L*, 262(27/09), 0201-0203.

Duan, H., Yu, D., Zuo, J., Yang, B., Zhang, Y., & Niu, Y. (2016). Characterization of brominated flame retardants in construction and demolition waste components: HBCD and PBDEs. *Science of The Total Environment*, 572, 77-85.

Eljarrat, E., & Barceló, D. (Eds.). (2011). Brominated flame retardants (Vol. 16). *Springer Science & Business Media*.

EC, 2006, Regulation, E.C. (1999). No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration. Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive, 45, 1-849.

European Food Safety Authority, available in Internet: <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bfr> , last access: 10/10/2016.

European Standard EN ISO 1043-1, Plastics — Symbols and abbreviated terms — Part 1: Basic polymers and their special characteristics

European Standard EN ISO 1043-3, Plastics — Symbols and abbreviated terms — Part 3: Plasticizers

European Standard EN ISO 1043-4, Plastics — Symbols and abbreviated terms — Part 4: Flame retardants

EU. 2010. "Regulation (EC) No. 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on Persistent Organic Pollutants and Amending Directive 79/117/EEC (Stockholm Convention)." *Official Journal of the European Union* L158: 7-49.

Freegard, K., Tan, G., & Morton, R. (2006). Develop a Process to Separate Brominated Flame Retardants from WEEE Polymers—Final report. Oxon, UK.

Guerra, P., Alae, M., Eljarrat, E., & Barcelo, D. (2010). Introduction to brominated flame retardants: Commercially products, applications, and physicochemical properties. *In Brominated Flame Retardants* (pp. 1-17). Springer Berlin Heidelberg.

Haug, L. S., Thomsen, C., Liane, V. H., & Becher, G. (2008). Comparison of GC and LC determinations of hexabromocyclododecane in biological samples—Results from two interlaboratory comparison studies. *Chemosphere*, 71(6), 1087-1092.

Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126.

Innes, J., & Innes, A. (2006). Flame retardants for polycarbonate-new and classical solutions. *Plastics, Additives and Compounding*, 8(1), 26-29.

Iqbal, M., Syed, J. H., Katsoyiannis, A., Malik, R. N., Farooqi, A., Butt, A., ... & Jones, K. C. (2017). Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environmental Research*, 152, 26-42.

Janssen, S. (2005). Brominated flame retardants: Rising levels of concern. *Health Care Without Harm*.

Kemmlin, S., Herzke, D., & Law, R. J. (2009). Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—regulation and determination in materials. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 320-333.

Kendall, R. J., Lacher, T. E., Cobb, G. P., & Cox, S. B. (Eds.). (2010). *Wildlife toxicology: emerging contaminant and biodiversity issues*. CRC Press.

Kitamura, S., Kato, T., Iida, M., Jinno, N., Suzuki, T., Ohta, S., ... & Kashiwagi, A. (2005). Anti-thyroid hormonal activity of tetrabromobisphenol A, a flame retardant, and related compounds: affinity to the mammalian thyroid hormone receptor, and effect on tadpole metamorphosis. *Life sciences*, 76(14), 1589-1601.

Kolias, K.-W. (2016). Identification of polymers and flame retardants in sWEEE: personal computers and microwave ovens by FTIR. Master thesis, BOKU, Vienna.

Köppen, R., Becker, R., Jung, C., & Nehls, I. (2008). On the thermally induced isomerisation of hexabromocyclododecane stereoisomers. *Chemosphere*, 71(4), 656-662.

Pivnenko, K. (2016). *Waste Material Recycling: Assessment of Contaminants Limiting Recycling*: PhD Thesis. DTU Environment, Technical University of Denmark.

Kowalski, B., & Mazur, M. (2014). The simultaneous determination of six flame retardants in water samples using SPE pre-concentration and UHPLC-UV method. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(3), 1866.

Levchik, S. V., Bright, D. A., Alessio, G. R., & Dashevsky, S. (2001). New halogen-free fire retardant for engineering plastic applications. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(2), 98-103.

Li, Y., Wang, T., Hashi, Y., Li, H., & Lin, J. M. (2009). Determination of brominated flame retardants in electrical and electronic equipments with microwave-assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 78(4), 1429-1435.

Luigi, V., Giuseppe, M., & Claudio, R. (2015). Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 14050-14066.

Nnorom, I. C., & Osibanjo, O. (2008). Sound management of brominated flame retarded (BFR) plastics from electronic wastes: State of the art and options in Nigeria. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(12), 1362-1372.

Osibanjo, O., & Nnorom, I. C. (2007). The challenge of electronic waste (e-waste) management in developing countries. *Waste Manage Res*, 25, 489-501.

Palandris Ch., Kousaiti A., Gidarakos E. Leaching assessment of toxic metals derived from computer components. *5th International Conference of Hazardous Waste Management*, CRETE 2016, 27 – 30 September 2016, Chania, Crete, Greece.

Parliament, E. U., & Council, E. U. (2003). Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Off. J. Eur. Union*, 46, 19-23.

Peled, M., Scharia, R., & Sondack, D. (1995). Thermal rearrangement of hexabromocyclododecane (HBCD) (pp. 92-99). Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.

Perkins, D. N., Drisse, M. N. B., Nxele, T., & Sly, P. D. (2014). E-waste: a global hazard. *Annals of global health*, 80(4), 286-295.

Pivnenko, K., Astrup, T. F., & Eriksson, E. (2016). Waste material recycling: Assessment of contaminants limiting recycling. Kgs. Lyngby: Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark (DTU).

Pöhlein, M., Llopis, A. S., Wolf, M., & van Eldik, R. (2005). Rapid identification of RoHS-relevant flame retardants from polymer housings by ultrasonic extraction and RP-HPLC/UV. *Journal of Chromatography A*, 1066(1), 111-117.

Savvilitidou, V., Hahladakis, J. N., & Gidarakos, E. (2015). Leaching capacity of metals–metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management*, 45, 314-324.

Sellström, U., & Jansson, B. (1995). Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples. *Chemosphere*, 31(4), 3085-3092.

Shaw, S. D., Harris, J. H., Berger, M. L., Subedi, B., & Kannan, K. (2014). Brominated flame retardants and their replacements in food packaging and household products: uses, human exposure, and health effects. *In Toxicants in Food Packaging and Household Plastics* (pp. 61-93). Springer London.

Smith, R., Georlette, P., Finberg, I., & Reznick, G. (1996). Development of environmentally friendly multifunctional flame retardants for commodity and engineering plastics. *Polymer degradation and stability*, 54(2-3), 167-173.

Song, Q., Li, J., Liu, L., Dong, Q., Yang, J., Liang, Y., & Zhang, C. (2016). Measuring the generation and management status of waste office equipment in China: a case study of waste printers. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4461-4468.

Stubbings, W. A., & Harrad, S. (2014). Extent and mechanisms of brominated flame retardant emissions from waste soft furnishings and fabrics: a critical review. *Environment international*, 71, 164-175.

Sun, B., Hu, Y., Cheng, H., & Tao, S. (2016). Kinetics of Brominated Flame Retardant (BFR) Releases from Granules of Waste Plastics. *Environmental Science & Technology*, 50(24), 13419-13427.

Tollbäck, J., Crescenzi, C., & Dyremark, E. (2006). Determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1104(1), 106-112.

Van der Ven, L. T., Van de Kuil, T., Verhoef, A., Verwer, C. M., Lilienthal, H., Leonards, P. E., & Visser, T. J. (2008). Endocrine effects of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) in Wistar rats as tested in a one-generation reproduction study and a subacute toxicity study. *Toxicology*, 245(1), 76-89.



Van Esch, G. J., & World Health Organization. (1997). Flame retardants: A general introduction.

Viberg, H., & Eriksson, P. (2011). Differences in neonatal neurotoxicity of brominated flame retardants, PBDE 99 and TBBPA, in mice. *Toxicology*, 289(1), 59-65.

Vilaplana, F., Karlsson, P., Ribes-Greus, A., Ivarsson, P., & Karlsson, S. (2008). Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers: comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1196, 139-146.

Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., & Karlsson, S. (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(1), 33-39.

Vetter, W., & Rosenfelder, N. (2008). Gas chromatography retention data of environmentally relevant polybrominated compounds. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 392(3), 489.

Wang, R., & Xu, Z. (2014). Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 34(8), 1455-1469.

Webster, L., Russell, M., Walsham, P., & Moffat, C. F. (2006). A review of brominated flame retardants (BFRs) in the aquatic environment and development of an analytical technique for their analysis in environmental samples. Fisheries Research Services Internal Report, (06/06).

Weil, E. D., & Levchik, S. V. (2015). Flame retardants for plastics and textiles: practical applications. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Zhu, Z. C., Chen, S. J., Zheng, J., Tian, M., Feng, A. H., Luo, X. J., & Mai, B. X. (2014). Occurrence of brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils in a BFR-manufacturing region of North China. *Science of The Total Environment*, 481, 47-54.

## 6.2 Ηλεκτρονικές πηγές

<http://polymer-additives.specialchem.com/>

Flame retardant alternatives for hexabromo-cyclododecane (HBCD), U.S. Environmental Protection Agency (EPA), [online] [accessed 5.2017]. Available on World Wide Web:

[https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-06/documents/hbcd\\_report.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-06/documents/hbcd_report.pdf).

Statistical Office of the European Communities. (2016). EUROSTAT. WEEE – Key Statistics and Data <<http://www.epp.eurostat.ec.europa.eu>> (accessed in 2016).

Toxic Transformers. The hazards of brominated and chlorinated substances in electrical and electronic equipment, Greenpeace [online] [accessed 11.2017]:

<http://www.greenpeace.org/international/Global/international/planet-2/report/2010/2/toxic-transformers-briefing.pdf>

## **6.3 Ελληνική Βιβλιογραφία**

Νάκος Χ., Παπαδόπουλος Χ., Ράδου Μ. και Χριστοφόρου Σ.,(2005) Έκθεση για την διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων