

PROCEDURA SPERIMENTALE PER LA DETERMINAZIONE DI RITARDANTI DI FIAMMA ALOGENATI PRESENTI IN AMBIENTI DI LAVORO

INAIL

2019

COLLANA **SALUTE E SICUREZZA**

PROCEDURA SPERIMENTALE PER LA DETERMINAZIONE DI RITARDANTI DI FIAMMA ALOGENATI PRESENTI IN AMBIENTI DI LAVORO

INAIL

2019

Pubblicazione realizzata da

Inail

Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

Autori

Patrizia Di Filippo¹, Carmela Riccardi¹, Donatella Pomata¹, Francesca Buiarelli², Vanessa Rossi², Giulia Simonetti², Elisa Sonego²

¹ Inail, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

² Università degli Studi di Roma "La Sapienza" - Dipartimento di Chimica

per informazioni

Inail - Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti,
prodotti e insediamenti antropici
via Roberto Ferruzzi, 38/40 - 00143 Roma
dit@inail.it
www.inail.it

© **2019 Inail**

ISBN 978-88-7484-169-1

Gli autori hanno la piena responsabilità delle opinioni espresse nelle pubblicazioni, che non vanno intese come posizioni ufficiali dell'Inail.

Le pubblicazioni vengono distribuite gratuitamente e ne è quindi vietata la vendita nonché la riproduzione con qualsiasi mezzo. È consentita solo la citazione con l'indicazione della fonte.

Presentazione

La Convenzione di Stoccolma è un trattato internazionale entrato in vigore nel maggio del 2004 ed emendato nel 2009 e 2011, che ha lo scopo di proteggere la salute dell'uomo e dell'ambiente individuando una lista di inquinanti caratterizzati da tossicità, bioaccumulo, e trasporto su lunghe distanze, definiti "*Persistent Organic Pollutants*" (POP). La Convenzione mira ad eliminare o a ridurre l'uso di queste sostanze.

Nonostante l'Italia sia tra i 91 Stati che il 23 maggio 2001 hanno firmato la convenzione, è uno dei pochissimi paesi al mondo, insieme a Stati Uniti d'America, Haiti, Israele, Malesia a non averla ratificata. Non è perciò tenuta, a differenza dei paesi aderenti alla convenzione, a ridurre o eliminare i rilasci non intenzionali di tali sostanze.

Tra queste, i ritardanti di fiamma alogenati (HFR), introdotti massicciamente nei primi anni '70, sono impiegati in comuni oggetti o materiali facilmente infiammabili per ridurre, in caso di incendio, lo sviluppo di fumo e contenere la propagazione della fiamma. A seguito dell'emanazione della Convenzione, alcuni ritardanti di fiamma sono stati sostituiti con nuovi composti di struttura simile i quali, quindi, si suppone abbiano analoga tossicità.

Tali inquinanti persistenti sono presenti nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE). Ne consegue che negli impianti di riciclaggio e smaltimento di tali rifiuti (RAEE), dove vengono conferiti apparecchi sia di vecchia che di nuova generazione, e dove i processi prevedono, dopo alcuni interventi preliminari, l'operazione di triturazione, la presenza degli HFR nell'ambiente circostante per rilascio involontario rappresenta un rischio per i lavoratori.

Al fine di monitorare tali particolari ambienti di lavoro, è stato ottimizzato, nel nostro laboratorio Sicurezza delle attività di produzione e degli insediamenti antropici, un metodo analitico in grado di fornire una buona selettività e sensibilità per i ritardanti di fiamma di vecchia e nuova generazione presenti contemporaneamente negli impianti di riciclaggio e smaltimento dei RAEE. Il metodo è stato quindi applicato a campioni di materiale particolato collezionati in un impianto.

Carlo De Petris

*Direttore del Dipartimento innovazioni tecnologiche
e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici*

Indice

Premessa	7
1. Introduzione	9
1.1. I ritardanti di fiamma negli ambienti di lavoro	9
1.2. Impianti di smaltimento di apparecchiature elettriche ed elettroniche	9
2. Ritardanti di fiamma alogenati in studio	12
2.1. Policlorobifenili (PCB)	12
2.2. Polibromobifenil eteri (PBDE)	14
2.3. 1,2,5,6,9,10-Esabromociclododecano (HBCD)	15
2.4. Nuovi ritardanti di fiamma bromurati (NBFR)	16
2.4.1. Esaclorociclopentadienildibromociclotano (HCDBCO)	17
2.4.2. 1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoetil)cicloesano (TBECH)	18
2.4.3. 1,2,5,6-Tetrabromocicloottano (TBCO)	19
2.4.4. Ritardanti di fiamma tribromofenossi	20
2.4.4.1. 1,2-Bis(2,4,6-tribromofenossi)etano (BTBPE)	20
2.4.4.2. 2,3-Dibromopropil-2,4,6-tribromofenil etere (DPTE)	21
2.4.4.3. 2,4,6-Tribromofenilallil etere (ATE)	21
2.4.5. Ritardanti di fiamma tetrabromo ftalati e tetrabromobenzoati	22
2.4.5.1. Bis(2-etilesil)tetrabromoftalato (TBPH) e 2-etil-esil-2,3,4,5-tetrabromo benzoato (TBB)	22
2.4.6. Ritardanti di fiamma bromurati aromatici	24
2.4.4.1. Esabromobenzene (HBB)	24
2.4.4.2. 2,3,4,5,6-Pentabromoetilbenzene (PBEB)	25
3. Determinazione di ritardanti di fiamma alogenati in campioni di materiale particolato	26
3.1. Campionamento in un impianto RAEE	26
3.2. Analisi dei ritardanti di fiamma	27
3.2.1. Estrazione e purificazione in ASE	27
3.2.2. Analisi in GC-NCI/MS	28
3.2.3. Analisi quantitativa	31
3.2.4. Materiale Standard di Riferimento (SRM) NIST 2585	34
4. Conclusioni	37
5. Bibliografia	38

Premessa

I ritardanti di fiamma alogenati (HFR), introdotti massicciamente nei primi anni '70, sono impiegati in comuni oggetti o materiali facilmente infiammabili per ridurre, in caso di incendio, lo sviluppo di fumo e contenere la propagazione della fiamma. Molti di questi composti sono associati ad effetti avversi sulla salute, tra cui l'alterazione endocrina, il cancro, l'immunotossicità, la tossicità riproduttiva e gli effetti avversi sullo sviluppo della funzione neurologica fetale e infantile [Shaw et al., 2010].

Ancora oggi, i ritardanti di fiamma organici alogenati rappresentano il 25% in volume della produzione mondiale. Il cloro e il bromo sono gli alogeni principalmente usati [Gigli et al., 1993].

A causa della loro tossicità e della loro persistenza nell'ambiente, alcuni ritardanti di fiamma sono stati banditi e sostituiti con nuovi composti di struttura simile. Le proprietà chimico-fisiche dei policlorobifenili (PCB) e i loro bassi costi di produzione hanno facilitato il loro uso come ritardanti di fiamma. Già negli anni '70, divenuti noti gli effetti negativi sull'uomo e sull'ambiente, il loro uso fu dapprima ridotto, quindi la loro produzione fu bandita. Tuttavia, sebbene i PCB non siano usati già da alcuni decenni, la loro persistenza rende la concentrazione ambientale ancora molto alta.

Tra i ritardanti di fiamma bromurati (BFR), i più usati sono stati i polibromobifenil eteri (PBDE). Nel 2009, la Convenzione di Stoccolma ne ha vietato la produzione e l'uso [Stockholm Convention, 2009a; Stockholm Convention, 2009b]. I cosiddetti "BFR legacy" sono definiti obsoleti, ma, a causa della loro ubiquità nell'ambiente, sono ancora ampiamente monitorati.

I nuovi BFR (NBFR) [Covaci et al., 2011] sono ora considerati un'alternativa più sicura ai composti proibiti, sebbene il loro comportamento non sia ancora pienamente noto né per tossicità né per azione a lungo termine. Queste sostanze presentano strutture chimico-fisiche e caratteristiche molto simili a quelle dei ritardanti di fiamma legacy per la loro struttura aromatica, l'alto grado di alogenazione, la bassa solubilità in acqua. Quindi, analogamente ai composti vietati, è probabile

che anch'essi siano tossici, che si bioaccumolino negli organismi e che siano persistenti, in grado di muoversi nell'ambiente per lunghe distanze. Tracce di NBFR sono state già trovate nella regione artica distribuite sia nel suolo che nei sedimenti [Vorkamp and Rigét, 2014].

Nelle atmosfere degli impianti di riciclaggio dei rifiuti elettrici ed elettronici, negli uffici dotati di computer o negli impianti di riparazione dei computer, ritardanti di fiamma alogenati legacy e nuovi coesistono e possono essere trovati a concentrazioni non trascurabili [Sjödin et al., 2001].

Obiettivo del nostro laboratorio è stato, pertanto, mettere a punto un metodo per la determinazione simultanea di composti di vecchia e nuova generazione, con particolare attenzione alla qualità del dato, tramite l'utilizzo di un materiale standard di riferimento. Sono quindi state ottimizzate le procedure di estrazione da particolato e di analisi cromatografica selettiva e sensibile di tutti i composti target. Gli analiti presi in considerazione sono l'esabromociclododecano (HBCD), 5 PBDE, 10 NBFR e 22 PCB obsoleti inclusi 9 composti diossina-simili (CB 77, CB 81, CB 105, CB 114, CB 126, CB 156, CB 157, CB 167 e CB 169).

Essendo il materiale particolato (PM) una matrice complessa, contenente molte sostanze che potrebbero interferire nell'analisi in gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS), la fase di purificazione dei campioni estratti si è dimostrata essenziale per una soddisfacente prestazione cromatografica.

Il metodo ottimizzato è stato applicato a campioni di PM raccolti all'interno di un impianto di smaltimento di apparecchiature elettriche ed elettroniche, al fine di stabilire le concentrazioni di questi inquinanti ai quali possono essere esposti gli operatori durante le fasi di lavorazione.

1. Introduzione

1.1. I ritardanti di fiamma negli ambienti di lavoro

I ritardanti di fiamma vengono rilasciati nell'ambiente in fase di produzione, di utilizzo, nonché durante lo smaltimento degli oggetti in cui sono presenti.

Oltre agli addetti alla produzione delle miscele contenenti i ritardanti di fiamma, anche i lavoratori nel settore delle materie plastiche, delle pelli ignifughe per arredamento, degli interni auto, dei tessili (lana, cotone, poliesteri), dei trattamenti superficiali del legno, dell'edilizia dove si utilizzano schiume poliuretaniche a spruzzo per l'isolamento interno ed esterno, di seminterrati, soffitti e pavimenti possono essere esposti a rischi causati dalla presenza di ritardanti di fiamma.

Particolare attenzione va sicuramente posta ai siti di smaltimento di dispositivi elettrici ed elettronici, dove può esserci anche il rilascio dei composti ormai banditi per legge.

1.2. Impianti di smaltimento di apparecchiature elettriche ed elettroniche

Sono definite apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE), ai sensi del d.lgs 14 marzo 2014, n. 49, tutte le apparecchiature alimentate da correnti elettriche o da campi elettromagnetici. Sono definiti Rifiuti di Apparecchi Elettrici ed Elettronici (RAEE) tutti i componenti, sottoinsiemi e materiali che compongono gli apparecchi elettrici ed elettronici, al momento in cui il detentore si disfi, abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsene.

In base a quanto stabilito dal d.m. 25 settembre 2007, n. 185 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dal d.lgs 25 luglio 2005, n. 151, i RAEE vengono suddivisi in 5 raggruppamenti in base al trattamento di smaltimento:

- R1 (Freddo e Clima): frigoriferi, congelatori, condizionatori, ventilatori elettrici, ecc.
- R2 (Grandi bianchi): lavatrici, asciugatrici, lavastoviglie, forni, cappe, piastre riscaldanti elettriche, ecc.

- R3 (TV e Monitor).
- R4 (Piccoli elettrodomestici e altro): PC, computer portatili (unità centrale, *mouse*, schermo, tastiera, ecc), *notebook*, agende elettroniche, calcolatrici tascabili, fax, ferri da stiro, frullatori, bilance, sveglie, amplificatori audio, strumenti musicali, distributori automatici, stampanti, telefoni, aspirapolveri, friggitrice, apparecchi per capelli, videocamere, videoregistratori, ecc.
- R5 (Sorgenti luminose): tubi fluorescenti, sorgenti luminose a scarica a vapori di sodio ed alogenuri metallici, sorgenti luminose fluorescenti compatte.

Le diverse fasi del processo di smaltimento dei RAEE sono di seguito riportate in schema a blocchi (Figura 1).



Figura 1. - Schema a blocchi di un impianto di smaltimento di apparecchiature elettriche ed elettroniche.

Nella *fase preliminare* i rifiuti da trattare vengono pesati, scaricati (Figura 2a e 2b) e registrati su un formulario e nel registro di carico/scarico.



Figura 2a. - Fase di pesatura



Figura 2b. - Fase di scarico

Nella *fase di stoccaggio* i rifiuti vengono trasferiti mediante appositi automezzi nel settore specifico di trattamento in base al raggruppamento di appartenenza. Il *pre-trattamento* e la *messa in sicurezza* consistono in una serie di operazioni manuali

e/o meccaniche, finalizzate alla rimozione di tutti i componenti tossici per l'uomo e per l'ambiente o che possono arrecare danno alle operazioni successive, come condensatori contenenti PCB, alcuni metalli (Hg, Cd, etc.), pile, cartucce di toner, plastiche contenenti BFR, amianto, clorofluorocarburi (CFC), idroclorofluorocarburi (HCFC), idrofluorocarburi (HFC), schermi a cristalli liquidi, cavi elettrici, tubi catodici (CRT), olio diatermico, fibre ceramiche refrattarie, etc. La *fase di disassemblaggio* (Figura 3a), eseguita da personale qualificato, consiste nel frazionare il rifiuto in modo da separare ciò che è recuperabile (metalli, plastiche, vetro, etc.) da ciò che è destinato allo smaltimento. I materiali che non possono essere recuperati o riciclati, come le carcasse, vengono sottoposti a *triturazione* (Figura 3b).



Figura 3a. - Disassemblaggio



Figura 3b. - Triturazione

2. Ritardanti di fiamma alogenati in studio

Il Laboratorio Sicurezza delle attività di produzione e degli insediamenti antropici del DIT ha sviluppato un metodo per l'analisi qualitativa e quantitativa nel materiale particolato di trentotto ritardanti di fiamma alogenati tutti potenzialmente presenti negli impianti RAEE.

Sono state, pertanto, ottimizzate le metodiche di estrazione, contemporanea purificazione e analisi mediante gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) con sorgente a Ionizzazione Chimica Negativa (NCI) di due classi di composti vietati, i policlorobifenili (PCB) e i polibromobifenil eteri (PBDE), e dell'esabromociclododecano (HBCD). In aggiunta, sono stati analizzati nuovi ritardanti di fiamma bromurati (NBFR) che hanno sostituito i precedenti ormai banditi. In particolare, è stata effettuata l'ottimizzazione dei parametri strumentali relativi alla GC-MS; sono state costruite le curve di calibrazione in matrice per tutti gli analiti in esame; è stata effettuata l'analisi qualitativa e quantitativa degli analiti sia in un Materiale Standard di Riferimento (SRM) che nel PM, dopo campionamento effettuato in un impianto RAEE.

2.1. Policlorobifenili (PCB)

I PCB, la cui struttura è riportata in Figura 4, sono un gruppo di inquinanti di origine antropogenica costituiti da un bifenile sostituito con un numero di atomi di cloro variabile da uno a dieci. Esistono 209 congeneri in base al numero e alla posizione degli atomi di alogeno.

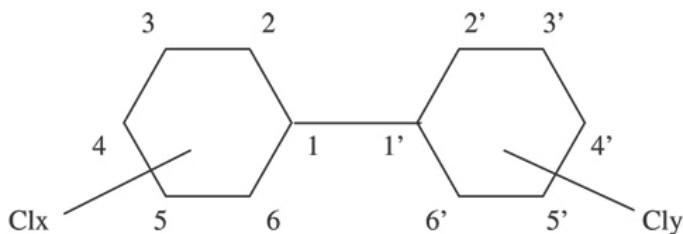


Figura 4. - Struttura generica dei PCB.

Dei 209 congeneri, dodici di essi, la cui struttura è complanare, come il CB 126, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche che li rendono simili alle diossine e ai furani e per questo denominati "Dioxin Like" - PCB (DL-PCB). In Figura 5 sono messe a confronto le strutture del PCB 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (CB126) e della diossina 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD).

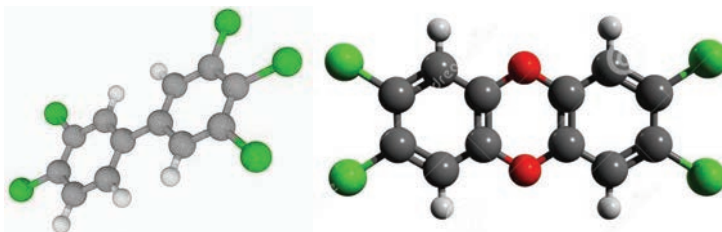


Figura 5. Struttura del CB 126 e della 2,3,7,8 TCDD.

In Tabella 1 sono elencati i 22 PCB analizzati, tra i quali CB 77, 81, 105, 114, 126, 156, 157, 167, e 169 sono DL-PCB.

Tabella 1. - Sigle e nomi dei PCB analizzati

PCB

CB 28	2,4,4'-trichlorobiphenyl
CB 77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl
CB 81	3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl
CB 99	2,2',4,4',5-pentachlorobiphenyl
CB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl
CB 105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl
CB 110	2,3,3',4',6-pentachlorobiphenyl
CB 114	2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl
CB 126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
CB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl
CB 146	2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
CB 151	2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphenyl
CB 156	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl
CB 157	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl
CB 167	2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
CB 169	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
CB 170	2,2',3,3',4,4',5-eptachlorobiphenyl
CB 177	2,2',3,3',4,5',6'-eptachlorobiphenyl
CB 180	2,2',3,4,4',5,5'-eptachlorobiphenyl
CB 183	2,2',3,4,4',5',6-eptachlorobiphenyl
CB 187	2,2',3,4',5,5',6-eptachlorobiphenyl
CB 190	2,3,3',4,4',5,6-eptachlorobiphenyl

2.2. Polibromobifenil eteri (PBDE)

I polibromobifenil eteri (PBDE), la cui struttura è riportata in Figura 6, sono un gruppo di inquinanti di origine antropogenica costituiti da due anelli aromatici legati tra loro da un atomo di ossigeno a formare un ponte eterico. Esistono 209 possibili congeneri, in base alla posizione e al numero di atomi di bromo. Congeneri con lo stesso numero di atomi di alogeno vengono definiti "omologhi" (da mono a deca bromodifenileteri). I PBDE sono stati usati fin dagli anni '70 come additivi ritardanti di fiamma in polimeri, in apparecchiature elettriche ed elettroniche, negli interni di aerei ed automobili, in materiali da costruzione e in materiali tessili [IPCS, 1994].

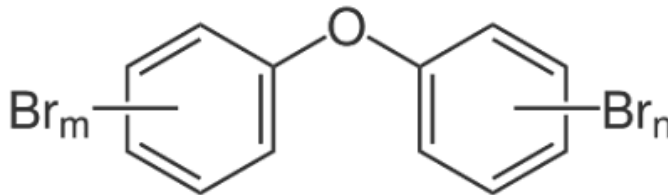


Figura 6. - Struttura generica dei PBDE.

La somiglianza strutturale con la Tiroxina, il principale ormone tiroideo, permette loro di interferire con il sistema endocrino. È stata inoltre riscontrata l'associazione tra elevate concentrazioni di alcuni polibromodifenileteri nei tessuti adiposi e l'insorgenza di tumore. Un altro potenziale effetto nocivo è stato evidenziato nello sviluppo neurologico dei bambini esposti [Taheran et al., 2017].

Nel 2009 la Convenzione di Stoccolma ne ha perciò vietato la produzione e l'utilizzo [UNEP, 2009a; UNEP, 2009b].

I PBDE analizzati sono elencati in Tabella 2.

Tabella 2. - Sigle e nomi dei PBDE analizzati

PBDE	
BDE 47	2,4,4'-tribromodiphenyl ether
BDE 99	2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether
BDE 100	2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether
BDE 153	2,2',4,4',5, 5'-hexabromodiphenyl ether
BDE 183	2,2',3,4,4',5',6-eptabromodiphenyl ether

2.3. 1,2,5,6,9,10-Esabromociclododecano (HBCD)

I ritardanti di fiamma bromurati alifatici sono un gruppo di FR nella cui struttura è presente una catena alifatica ciclica (o aliciclica) con un numero di atomi di alogeno variabile. L'1,2,5,6,9,10-esabromociclododecano (HBCD) è il principale ritardante di fiamma cicloalifatico. La sua struttura consiste in un anello a dodici atomi di carbonio con sei atomi di bromo legati. L'HBCD è stato bandito dal 2013.

L'HBCD viene prodotto industrialmente aggiungendo il bromo al cis-trans-trans-1,5,9-ciclododecatriene [Gorga et al., 2013]. Durante questo processo, teoricamente, si formano sedici possibili stereoisomeri, ma, in pratica, solamente tre sono presenti nella miscela commercializzata: α -HBCD (3-30%), β -HBCD (3-30%) e γ -HBCD (70-95%).

Quando la miscela raggiunge temperature al di sopra dei 160°C, riarrangia variando la sua composizione come segue: α -HBCD (78%), β -HBCD (13%) e γ -HBCD (9%) [Covaci et al., 2006] (Figura 7). Le differenze strutturali fanno sì che i tre stereoisomeri abbiano proprietà chimico-fisiche leggermente diverse (polarità, momento di dipolo, solubilità in acqua) e quindi una diversa ripartizione nell'ambiente.

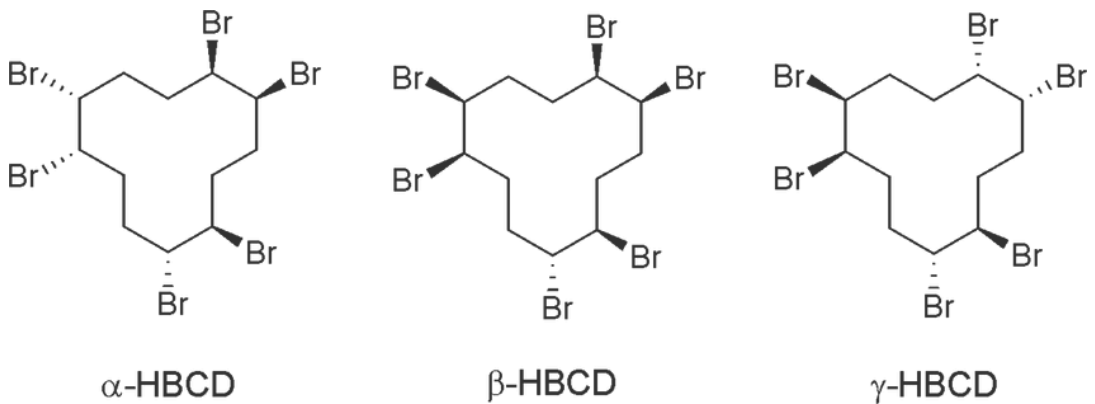


Figura 7. - Struttura degli isomeri α , β e γ dell'HBCD.

Nel suolo e nei sedimenti la distribuzione degli isomeri viene conservata mentre nell'aria ma soprattutto negli organismi viventi ritroviamo abbondantemente l'isomero α e quasi assenti gli isomeri β e γ (Figura 8).

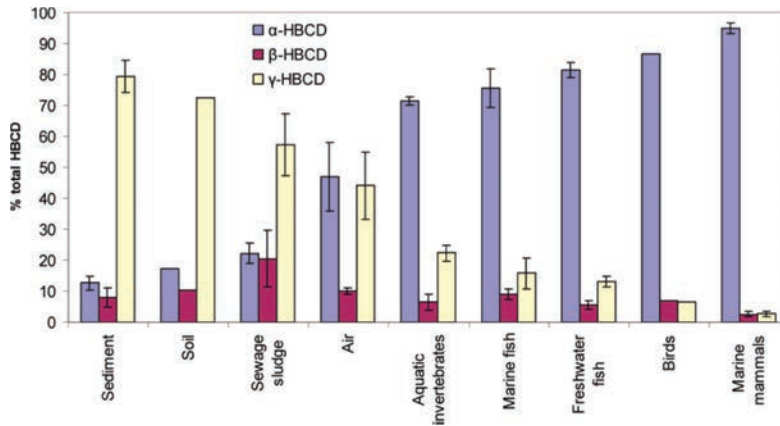


Figura 8. - Distribuzione degli isomeri di HBCD in diversi comparti ambientali

L'HBCD è stato usato nei pannelli isolanti e nei materiali da costruzione a base di polistirene espanso (EPS) e polistirene espanso estruso (XPS), in materiali tessili e in apparecchi elettronici.

I dati disponibili sulla tossicità sono ancora scarsi per poter valutare gli effetti di ciascun stereoisomero. Ad oggi si ritiene che la via di esposizione più importante sia l'ingestione. Alimenti ricchi di HBCD sono il pesce e il latte [Tomy et al., 2004, Law et al., 2006]. L'esposizione prolungata provoca danni al sistema nervoso centrale ed endocrino e ritardo nello sviluppo dei bambini. Uno studio condotto invece sugli effetti acuti per inalazione (sui ratti) non ha evidenziato particolari effetti [Song et al., 2016].

La degradazione può avvenire per via fotochimica o biologica attraverso una progressiva perdita di atomi di bromo. I prodotti derivanti, il pentabromociclododecane (PBCD) e il tetrabromociclododecadiene (TBCD), sono altamente tossici e sono stati rinvenuti nella polvere, nel latte e nei sedimenti.

Nel 2013 l'HBCD è stato incluso nella lista degli inquinanti organici persistenti [UNEP, 2013].

2.4. Nuovi ritardanti di fiamma bromurati (NBFR)

In seguito alle misure intraprese dalla Convenzione di Stoccolma sui principali ritardanti di fiamma bromurati sono stati introdotti, in sostituzione ai precedenti, nuovi ritardanti di fiamma (NBFR), anche definiti come new-BFR, "nuovi", "emergenti", "non-PBDE", "in uso" [Covaci et al., 2011]. Con tali definizioni si indicano tutte quelle sostanze usate come ritardanti di fiamma bromurati diverse da PBDE, HBCD e tetrabromobisfenolo-A (TBBPA).

Queste nuove sostanze presentano strutture e caratteristiche chimico-fisiche molto simili alle precedenti bandite (struttura aromatica, elevato grado di alogenazione, bassa solubilità in acqua). Di conseguenza, si suppone che presentino elevata persistenza nell'ambiente, bioaccumulo negli organismi, tossicità e capacità di essere trasportate per grandi distanze. Tracce di queste sostanze sono state trovate nella regione artica, distribuite sia nel suolo che nei sedimenti [Vorkamp and Rigét, 2014].

In Tabella 3 sono elencati i ritardanti di fiamma bromurati di nuova generazione analizzati nel presente studio.

Tabella 3. - Sigle e nomi dei nuovi BFR analizzati

new-BFR

HCDBCO	Hexachlorocyclopentadienyldibromo-cyclooctane
TBECH	1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane
TBCO	1,2,5,6 - tetrabromocyclooctane
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane
DPTE	2,3-dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenylether
ATE	Allyl-2,4,6-tribromophenylether
TBPH	Bis (2-ethylhexyl)-3,4,5,6-tetrabromophthalate
TBB	2-ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate
HBB	Hexabromobenzene
PBEB	2,3,4,5,6-pentabromoethylbenzene

2.4.1. Esaclorociclopentadienildibromociclotano (HCDBCO)

L'esaclorociclopentadienildibromociclotano (HCDBCO) viene sintetizzato dall'esaclorociclopentadiene e dal'1,5-ciclotadiene, in presenza di molecole di bromo [Zhu et al., 2008] e in Figura 9 è riportata la sua struttura.

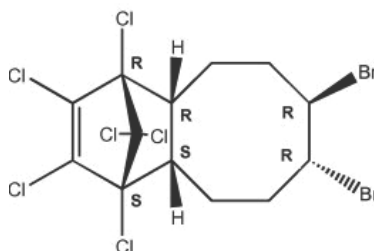


Figura 9. - Struttura dell'HCDBCO.

Strutturalmente appartiene al gruppo dei norbornani alogenati, un sottogruppo di FR aliciclici, che contiene atomi di bromo e cloro e presenta diversi enantiomeri [Covaci et al., 2011]. Viene utilizzato come additivo in plastiche e in polimeri, soprattutto nel polistirene.

Per quanto riguarda la tossicità i dati disponibili sono pochi, ma l'analogia con la struttura del Declorano Plus fa supporre che potrebbe interferire con il sistema endocrino, nervoso e riproduttivo.

2.4.2. 1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoetil)cicloesano (TBECH)

L'1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoetil)cicloesano (TBECH) viene prodotto industrialmente dall'addizione di bromo al vinilcicloesene e in Figura 10 è riportata la struttura dei quattro possibili diastereoisomeri.

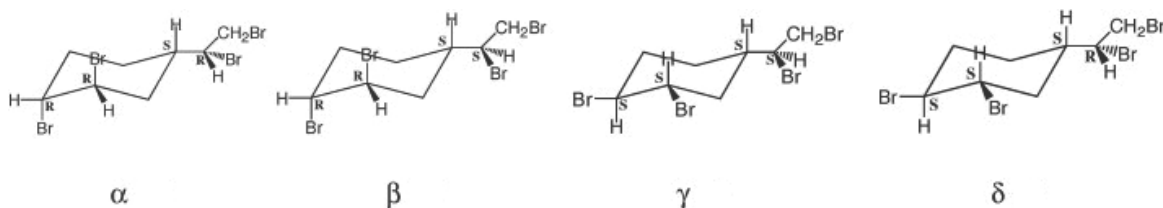


Figura 10. - Struttura degli stereoisomeri α , β , γ , δ del TBECH.

La miscela ottenuta contiene un'ugual quantità dei due stereoisomeri α e β e viene venduta sotto il nome di Saytex BCL-462 [Gemmill et al., 2011]. Alla temperatura di 120° C si ha interconversione termica e la formazione degli altri due isomeri γ e δ [Tomy et al., 2008]. Quando la miscela viene utilizzata in applicazioni che richiedono elevate temperature, è possibile trovare le quattro forme del TBECH.

La nomenclatura adottata per gli isomeri deriva dall'ordine di eluizione della colonna capillare gascromatografica (5%-fenil)-metilpolisilossano (DB-5).

Il TBECH viene usato in materiali da costruzioni, in cavi elettrici, in pannelli isolanti a base di polistirene, in plastiche e in adesivi.

Gli studi in vitro hanno evidenziato la capacità di legarsi e di attivare il recettore androgeno (hAR) con elevata affinità. L'affinità è maggiore con l'isomero δ e minore con il β . È sufficiente una bassa esposizione per provocare disturbi comportamentali, funzionali e nello sviluppo [Khalaf et al., 2009].

2.4.3. 1,2,5,6-Tetrabromocicloottano (TBCO)

L'1,2,5,6-tetrabromocicloottano (TBCO), la cui struttura è riportata in Figura 11, è un ritardante di fiamma cicloalifatico che si ottiene mediante la bromurazione del 1,5-cicloottadiene.

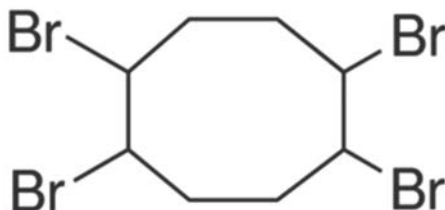


Figura 11. - Struttura del TBCO.

La miscela commercialmente usata prende il nome Saytex BCL-48 e contiene due diastereoisomeri α - e β -TBCO in percentuale rispettivamente del 33% e del 66%. Quando la miscela viene portata a temperature superiori ai 123°C si ha interconversione attraverso uno stato di transizione "a doppio ponte di bromo" (Figura 12) [Riddell et al., 2009]. Dopo circa un'ora si raggiunge l'equilibrio e la percentuale degli isomeri α e β diventa, rispettivamente, 15% e 85%.

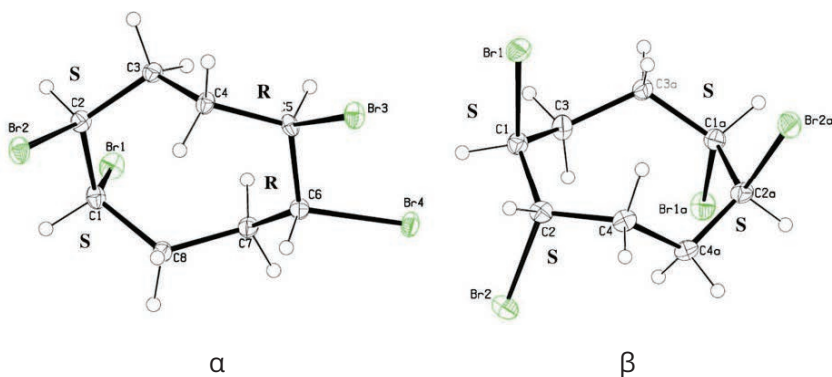


Figura 12. - Struttura degli isomeri α e β del TBCO.

Il TBCO è stato largamente impiegato come FR additivo in plastiche, in vernici e nell'industria tessile. Per alcune applicazioni potrebbe sostituire l'HBCD ma è limitato dal fatto che non può essere utilizzato a temperature elevate.

I dati disponibili sulla tossicità sono ancora pochi ma uno studio recente ha dimostrato la sua capacità di alterare il sistema endocrino, interagendo soprattutto con gli ormoni estrogeni [Saunders et al., 2015]. È un composto persistente, bioaccumulabile e pericoloso per gli ambienti acquatici.

2.4.4. Ritardanti di fiamma tribromofenossi

Sono un gruppo di FR strutturalmente formati da un 2,4,6-tribromobenzene e un legame etereo. La similitudine strutturale con i polibromodifenileteri fa supporre che abbiano la stessa tossicità per l'uomo e la stessa sorte per l'ambiente. Appartengono a questo gruppo:

2.4.4.1. 1,2-Bis(2,4,6-tribromofenossi)etano (BTBPE)

L'1,2-Bis(2,4,6-tribromofenossi)etano (BTBPE) è ottenuto dalla reazione di due molecole di 2,4,6-tribromofenolo (TBP) e di una molecola di 1,2-dibromoetano [Jans, 2016]. In Figura 13 è riportata la struttura del BTBPE.

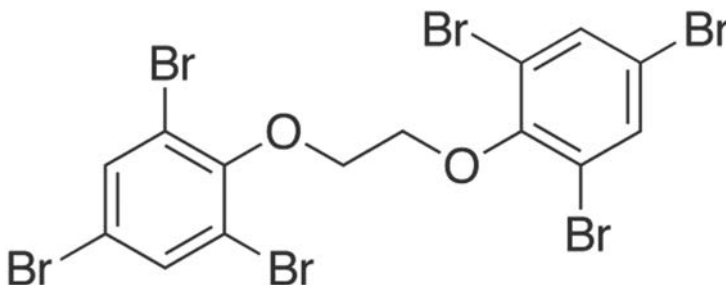


Figura 13. - Struttura del BTBPE.

Il BTBPE viene commercializzato dagli anni '80 sotto forma di una miscela denominata "Firemaster 680".

La "Firemaster 680" viene attualmente utilizzata in sostituzione della miscela Octa-BDE, nelle resine acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), nel polistirene HIPS, nelle resine termoplastiche e termoindurenti, nei policarbonati, nelle ricoperture e nei dispositivi elettronici (computer, televisori e telefoni) [Tomy et al., 2007].

Il BTBPE è un composto liposolubile e poco volatile pertanto si concentra nel suolo e nei sedimenti acquatici dove permane per tempi particolarmente lunghi. In atmosfera ha un basso potenziale "Long Range Atmospheric Transport" (LRAT) e si trova principalmente adsorbito su materiale particolato.

Alla temperatura di 340° la rottura del legame etereo porta alla formazione di due prodotti di decomposizione, il 2,4,6-tribromofenolo e il viniltribromofenil etere. Le reazioni di condensazione generano il bromofenolo e i radicali bromofenossi che rappresentano una delle principali vie di formazione di polibromodibenzodiossine (PBDDs) e polibromodibenzofurani (PBDFs) [Altarawneh and Dlugogorski, 2014].

La via principale di esposizione al BTBPE è l'ingestione; tuttavia gli studi finora effettuati hanno dimostrato che è poco assorbibile dal tratto intestinale che ne elimina circa il 94% in 54 giorni [Hakk et al., 2004]. L'esposizione prolungata può provocare disfunzioni al sistema endocrino.

2.4.4.2. 2,3-Dibromopropil-2,4,6-tribromofenil etere (DPTE)

Il 2,3-dibromopropil-2,4,6-tribromofenil etere (DPTE) è sintetizzato dal 2,4,6-tribromofenilallil etere (ATE) per addizione elettrofila di bromo [Qi et al., 2014a]. Come mostrato in Figura 14, il DPTE è un composto chirale per la presenza di un carbonio asimmetrico nella catena propilica.

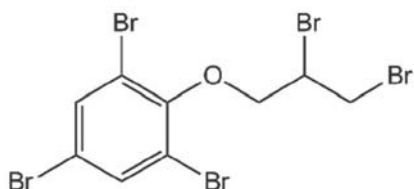


Figura 14. - Struttura del DPTE.

Il DPTE, prodotto in Germania tra il 1970-1980, veniva commercializzato sotto forma di una miscela denominata Bromkal 73-5 PE e, per le sue proprietà autoestinguenti, veniva usato nei polimeri, soprattutto nelle resine ABS e nel polipropilene [Asnake et al., 2015].

In seguito ad un incidente avvenuto in una fabbrica nel 1985 ne è stata vietata la produzione, ma non si hanno dati che confermino l'effettiva cessazione [Vetter et al., 2010].

La principale via di degradazione del DPTE è la debromurazione sul fenile, che richiede dai 2 ai 170 giorni, in base all'intensità della luce solare e alla stagione [Zhang et al., 2016].

2.4.4.3. 2,4,6-Tribromofenilallil etere (ATE)

Il 2,4,6-tribromofenilallil etere (ATE) si sintetizza dal TBP [Jans, 2016] e si può formare dalla degradazione del DPTE o di altri ritardanti di fiamma. In Figura 15 è riportata la struttura dell'ATE.

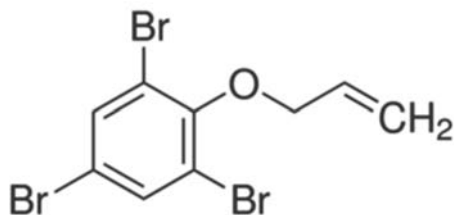


Figura 15. - Struttura dell'ATE

Le miscele commerciali più conosciute sono la PHE-65 e la Pyroguard FR100. L'ATE è usato sia come FR reattivo, quando è copolimerizzato insieme al monomero, sia come FR additivo, aggiunto principalmente nel polistirene espanso (EPS) e polistirene espanso estruso (XPS) [Ezechias et al., 2014].

In applicazioni che richiedono temperature al di sotto dei 150°C, potrebbe essere utilizzato insieme ad altri BFRs aromatici [Covaci et al., 2011].

La degradazione può avvenire per via biologica, mediante idrossilazione da parte degli enzimi monossigenasi, o mediante attacco del legame etereo [Ezechias et al., 2014].

2.4.5. Ritardanti di fiamma tetrabromo ftalati e tetrabromobenzoati

2.4.5.1. Bis(2-etilesil)tetrabromoftalato (TBPH) e 2-etil-e sil-2,3,4,5-tetrabromo benzoato (TBB)

Il bis(2-etilesil) tetrabromoftalato (TBPH) insieme al 2-etil-esil-2,3,4,5-tetrabromo benzoato (TBB) formano una miscela commercialmente conosciuta come "Firemaster 550", che viene utilizzata principalmente nelle schiume di poliuretano in sostituzione della miscela Penta-BDE. Il rapporto TBB/TBPH è circa 4:1 in massa, ma non trova riscontro nelle analisi ambientali effettuate. Nei campioni di polvere sono stati trovati rapporti da 0.5 a 50 [Stapleton et al., 2008] e in quelli di aria da 0.64 a 4.3 [Xiao et al., 2012]. Tale incongruenza potrebbe derivare dai maggiori limiti di rivelabilità del TBPH e dal fatto che non è facilmente trasportabile. Il TBB si trova in atmosfera in fase gas o adsorbito sul particolato atmosferico [Liu et al., 2018].

Il TBPH è presente nella miscela DP-45, mentre ambedue sono presenti nella BZ-54. Entrambe le miscele sono utilizzate in alcuni polimeri (polivinilcloruro e neoprene). Nelle Figure 16a e 16b sono riportate le strutture del TBB e del TBPH, rispettivamente.

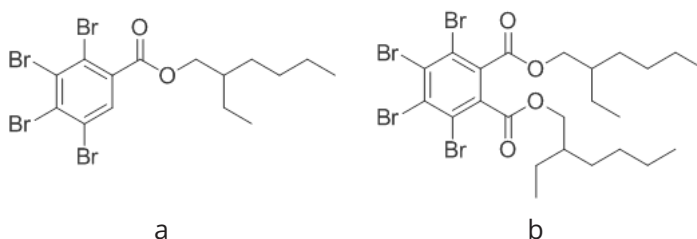


Figura 16. - Struttura del a) TBB e b) TBPH.

Il TBPH può fotodissociarsi e formare di- e tri- bromurati in circa 170-220 minuti. Rispetto ai PBDEs la degradazione richiede tempi maggiori per il minor carattere aromatico e per il maggior ingombro sterico [Davis and Stapleton, 2009].

Solo di recente le analisi ambientali hanno rilevato tracce di questi composti nell'ambiente, per cui i dati disponibili sulla loro tossicità sono piuttosto scarsi.

Il TBPH è il bromurato analogo del di(2-etilesil) ftalato (DEHP), un plasticizzante la cui struttura fa supporre abbia un'azione simil-diossina. Gli atomi di bromo, incrementando l'ingombro sterico e l'idrofobicità, variano le proprietà chimico-fisiche e di conseguenza l'interazione con il recettore AhR [Saunders et al., 2013]. L'analogo non bromurato del TBB è (2-etilesil)benzoato EHB, considerato non tossico.

Gli studi effettuati *in vivo* e *in vitro* sul metabolismo del TBB e TBPH hanno permesso di comprendere meglio il loro meccanismo di tossicità (Figura 17). Il TBB è rapidamente metabolizzato in acido 2,3,4,5-tetrabromobenzoico (TBBA), mentre il TBPH è lentamente metabolizzato in estere mono(2-etilesil)tetrabromoftalato (TBMEPH), il che indica una potenziale proprietà di bioaccumulo [Skledar et al., 2016].

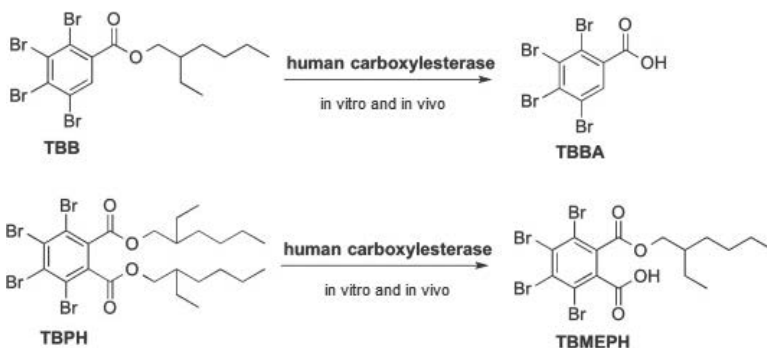


Figura 17. - Struttura chimica del TBB e del TBPH e dei loro principali metaboliti, TBBA e TBMEPH.

2.4.6. Ritardanti di fiamma bromurati aromatici

Sono un gruppo di FR costituiti da un anello aromatico sostituito con un numero di atomi di bromo variabile. Questi composti fanno parte dei ritardanti di fiamma obsoleti, ma che negli ultimi anni sono stati reintrodotti sul mercato.

2.4.6.1. Esabromobenzene (HBB)

L'esabromobenzene (HBB), la cui struttura è riportata in Figura 18, è costituito da un anello aromatico in cui gli atomi di idrogeno sono sostituiti con sei atomi di bromo.

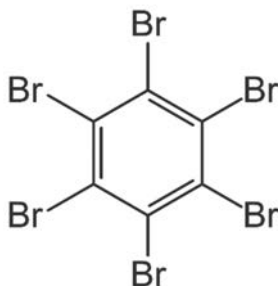


Figura 18. - Struttura dell'HBB.

La struttura aromatica conferisce un'elevata stabilità rendendo la molecola inerte all'ossidazione, alla riduzione, all'attacco da parte di acidi, ammine e alcali.

L'esabromobenzene viene commercializzato sotto il nome FR-B ed è utilizzato come additivo nella carta, nel legno, nell'industria tessile, in apparecchi elettronici e nelle plastiche. Nonostante venga prodotto principalmente in Cina ed in Giappone, le alte concentrazioni rilevate nelle regioni polari forniscono una prova della facilità con cui questo composto venga trasportato per lunghe distanze [Möller et al., 2012].

L'HBB si degrada nel suolo in ambiente anaerobico, in circa 40 giorni, e in ambiente aerobico, in circa 100 giorni.

Oltre alla produzione, fonti di rilascio di HBB sono la pirolisi di altre miscele di ritardanti di fiamma come l'OBDE e la miscela Deca-BDE o ritardanti di fiamma polimerici come il pentabromobenzil acrilato. Il grado di rilascio aumenta in base alla temperatura (superiore ai 100°C) [De Wit et al., 2011].

2.4.6.2. 2,3,4,5,6-Pentabromoetilbenzene (PBEB)

Il 2,3,4,5,6-pentabromoetilbenzene (PBEB) è costituito da un anello aromatico in cui gli atomi di idrogeno sono sostituiti con cinque atomi di bromo e un gruppo etile. In Figura 19 è riportata la struttura del PBEB.

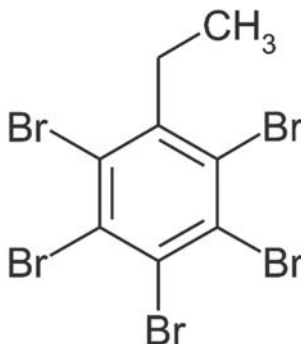


Figura 19. - Struttura del PBEB.

Analogamente a quanto detto per l'HBB la struttura aromatica conferisce elevata stabilità alla molecola.

Il PBEB è stato prodotto negli USA tra gli anni '70 e '80 con il nome FR-105 ed usato come additivo nell'industria tessile, negli adesivi, nelle resine di poliestere e di poliuretano e nelle vernici [Qi et al., 2014b]. Dal 1986 non sono disponibili dati riguardo la produzione e l'uso.

Alcuni polimeri usati come ritardanti di fiamma, come ad esempio il pentabromo-benzil acrilato, sottoposti a calore, si degradano rilasciando nell'ambiente diverse sostanze tra cui il PBEB. Il grado di rilascio aumenta in modo esponenziale con l'alta temperatura [De Wit et al., 2011]. I dati disponibili sulla tossicità sono ancora pochi ma al momento non sono state rilevate particolari criticità.

3. Determinazione di ritardanti di fiamma alogenati in campioni di materiale particolato

3.1 Campionamento in un impianto RAEE

Ai fini dello studio sulla presenza degli inquinanti descritti in un impianto di smaltimento di apparecchiature elettriche ed elettroniche, è stato effettuato un campionamento del materiale particolato in una azienda nel giugno 2017, durante l'orario di lavoro.

Il collezionamento della polvere aerodispersa, in particolare del Particolato Totale Sospeso (TSP), è stato eseguito con cinque pompe SKC DeLuxe (Modello 224-PCXR8) ad una portata di $2,5 \text{ L min}^{-1}$, senza selettori dimensionali. Le pompe sono state poste in parallelo in prossimità dei trituratorini R3 e R4 (vedi Sezione 1.1.), in modo da raccogliere in ciascun campione ugual quantità di polvere e di conseguenza degli analiti in studio. La durata complessiva del campionamento è stata di 242 minuti. I filtri utilizzati erano in politetrafluoroetilene (PTFE) con anello di supporto in polimetilpentene (PMP), da 37 mm di diametro e $2.0 \mu\text{m}$ di porosità (Pall Corporation, Milano, Italia). I filtri sono stati pesati, prima e dopo il campionamento, su una bilancia analitica (Sartorius MC-5, $\Delta m = \pm 0,001 \text{ mg}$), dopo condizionamento per ventiquattro ore in ambiente controllato al 40% di umidità media e 20°C (Activa Climatic Cabinet, Aquaria MI), secondo le norme UNI EN 12341/2001; UNICHIM 285/2003 e D.M. 60/2002. I campioni sono stati conservati in fogli di alluminio, sigillati e refrigerati a -18°C . La concentrazione di TSP era in media di $1,87 \text{ mg m}^{-3}$ e la quantità di particolato su filtro era in media $1,13 \text{ mg}$. Un filtro bianco (bianco di campo) è stato posizionato in prossimità dei campioni ed esposto all'aria ambiente, senza essere collegato alla pompa, per tutta la durata del campionamento.

I campioni di polvere depositati sono stati raccolti manualmente dalle superfici adiacenti ai trituratorini R3 e R4 e setacciati a $125 \mu\text{m}$, per eliminare residui di vetro, plastica, metalli etc., prima di essere ermeticamente chiusi e refrigerati a -18°C . Per l'analisi sono state preparate cinque aliquote di polvere da circa 10 mg ciascuna.

3.2. Analisi dei ritardanti di fiamma

3.2.1 Estrazione e purificazione in ASE

Tutti i campioni, dopo aggiunta della soluzione di standard interni, sono stati posti nelle celle dello strumento ASE (*Accelerated Solvent Extractor*, ASE 200-Dionex, Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA), insieme a 500 mg di sorbente Florisil utilizzato non solo come disperdente e agente essiccante, ma anche come fase di purificazione dell'estratto (Fig. 20).

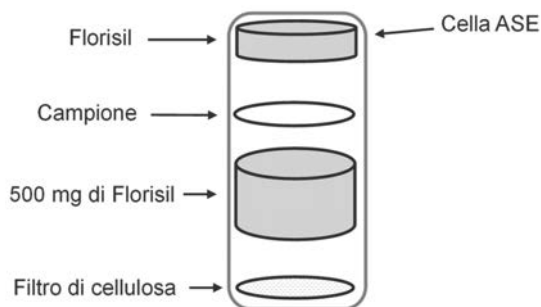


Figura 20. - Schema di riempimento delle celle ASE

L'estrazione e la contemporanea purificazione sono state effettuate, ad alta pressione e temperatura, con due cicli di una miscela diclorometano/n-esano (1:1) seguiti da due cicli di acetato di etile, ad una temperatura di 100° C e una pressione di 1500 psi.

La procedura di estrazione pressurizzata e simultanea fase di *clean-up*, ottimizzata in questo studio, ha permesso di ridurre il tempo di preparazione del campione, il consumo di solvente organico e la perdita di analita tipica della purificazione dei campioni con cartucce di Estrazione in Fase Solida (SPE).

I solventi di estrazione (volume finale circa 40 mL) sono stati collezionati in un'unica *vial* di raccolta ed evaporati a secco in corrente di azoto. Ciascun campione è stato poi ridisciolto con 50 μ L di toluene per l'analisi in gascromatografia associata a spettrometria di massa (GC-MS). La procedura è sintetizzata in Figura 21.

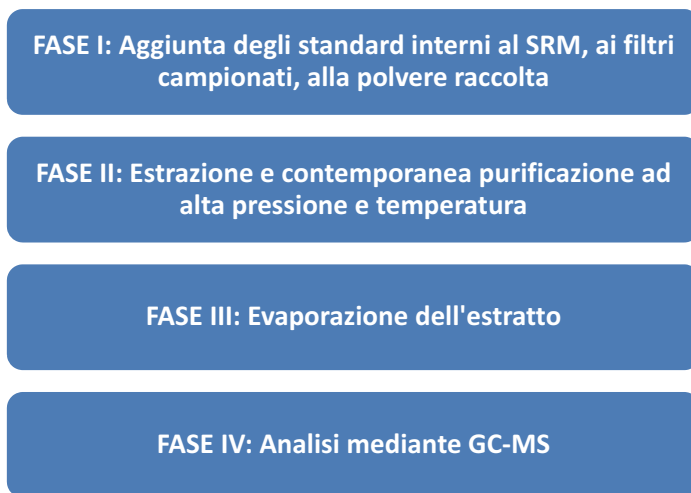


Figura 21. - Schema a blocchi della procedura analitica

3.2.2. Analisi in GC-NCI/MS

Tutti gli analiti descritti in sezione 2 sono stati analizzati in gascromatografia associata a spettrometria di massa (GC-MS) con GC modello HP 7890-B, dotato di un autocampionatore modello HP 7693 e un rivelatore selettivo di massa modello HP 5977B (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), in modalità Ionizzazione Chimica Negativa (NCI), utilizzando metano come gas reagente a 40 mL min⁻¹. La separazione cromatografica è stata ottenuta con una colonna capillare DB-5MS (30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA).

È stata utilizzata una soluzione di standard interni (IS) composta da 4 PCB marcati con ¹³C (Tabella 4). Tale soluzione è stata preparata ad una concentrazione dei composti intermedia nell'intervallo di calibrazione dei corrispondenti analiti. I composti marcati dei PBDE non possono essere utilizzati in GC-NCI/MS avendo come picco base quello pari allo ione [Br]⁻ con m/z 78,9.

Tabella 4. - Standard interni utilizzati

sigla	nome
MBP60	2,3,4,4'-tetraclorobifenile [¹³ C ₁₂]
MBP153	2,2',4,4',5,5'-esaclorobifenile [¹³ C ₁₂]
MBP206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaclorobifenile [¹³ C ₁₂]
MBP209	1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaclorobifenile [¹³ C ₁₂]

Una buona separazione cromatografica è stata raggiunta in 15 minuti, sebbene alcune coeluzioni siano inevitabili.

Perciò, le concentrazioni di CB 170 e CB 190, con medesimo tempo di ritenzione, sono state espresse come somma dei due congeneri. L'HBCD è stato inoltre riportato come somma dei tre diastereoisomeri coeluiti [Eljarrat et al., 2004]. Infine, sebbene il picco cromatografico ottenuto per TBECH sia ampio, a causa dell'interconversione termicamente indotta dei 4 diastereoisomeri, nell'iniettore del gascromatografo, e della scarsa partizione sulla colonna GC [Tomy et al., 2008; Arsenault et al., 2008; Zhou al., 2011], il composto è comunque quantificato.

Il programma di temperatura del forno è stato impostato come segue: temperatura iniziale di 100° C, rampa di 25° C min⁻¹ da 100 a 310° C, isoterma finale a 310° C per 8 minuti. I campioni (1 µL) sono stati iniettati in modalità *splitless*. La temperatura dell'iniettore era 280° C. Il gas di trasporto (elio) è stato impostato a una portata costante di 1,0 mL min⁻¹.

Allo spettrometro di massa, la temperatura del quadrupolo era di 150° C, la temperatura della sorgente di ionizzazione 230° C e quella della *transfer line* 300° C.

Gli ioni più abbondanti sono stati scelti dagli spettri acquisiti in modalità *full scan* e utilizzati nell'analisi in monitoraggio selettivo degli ioni (SIM). I frammenti di massa monitorati, e i tempi di ritenzione degli analiti e degli standard interni sono riassunti nella Tabella 5. Per ciascun composto, oltre allo ione *target* utilizzato anche per l'analisi quantitativa, uno o due frammenti di massa sono monitorati (ioni qualificatori) per la conferma dell'identità. L'identificazione positiva degli analiti si è basata su due criteri: (1) il tempo di ritenzione dell'analita non può differire più di ± 0.1 min da quello standard e (2) in ciascun campione il rapporto tra lo ione qualificatore e lo ione *target* deve ricadere entro il 20% rispetto a quelli ottenuti per composti standard nelle stesse condizioni GC.

Tabella 5.- La tabella riporta nell'ordine le cinque differenti finestre di acquisizione, i composti investigati (5 PBDE, HBCD, 22 PCB e 10 BFR emergenti), i tempi di ritenzione (Rt), gli ioni target e qualificatori per l'analisi in GC-NCI/SIM-MS, e gli IS (MBP60, 153, 206 e 209), assegnati a ciascun composto.

Composto	Rt (min)	Ioni Target (m/z)	Ioni Qualificatori (m/z)	IS
<i>MBP-60</i>	7,21	304	232	
ATE	5,8	329,8	369,7	
PCB-28	6,28	256	186,1 - 150,1	
TBECH	6,94	266,9	187	
PCB-95	7,08	325,9	254 - 290,9	
TBCO	7,24	185	266,9 - 346,8	
PCB-101	7,24	325,9	254 - 290,9	<i>MBP 60</i>
PCB-99	7,29	325,9	254 - 290,9	
PCB-81	7,46	291,9	220	
PCB-77	7,54	291,9	220	
PCB-110	7,54	325,9	254	
PCB-151	7,62	359,9	289,9 - 324,9	
<i>MBP-153</i>	7,9	371,9	301,9	
PCB-114	7,82	325,9	254	
PCB-146	7,84	359,9	289,9 - 324,9	
PCB-105	7,94	325,9	254	
PBEB	8,02	499,6	484,6	
PCB-138	8,1	359,9	289,9- 324,9	
PCB-126	8,18	325,9	254	
PCB-187	8,22	393,8	323,9 - 358,8	
PCB-183	8,26	393,8	323,9 - 358,8	
PCB-167	8,3	359,9	289,9	
DPTE	8,35	331,9	253	<i>MBP 153</i>
PCB-177	8,44	393,8	323,9 - 358,8	
PCB-156	8,48	359,9	289,9	
PCB-157	8,53	359,9	289,9	
HBB	8,54	393,7	551,5	
PCB-180	8,61	393,8	323,9 - 358,8	
BDE-47	8,64	325,9	485,7	
PCB-169	8,76	359,8	289,9	
PCB-170	8,85	393,9	323,9 - 358,8	
PCB-190	8,85	393,8	323,9	
<i>MBP-206</i>	9,76	475,8	403,8 - 440,8	
BDE-100	9,39	405,8	563,7	
TBB	9,6	420,7	340,8 - 392,6	<i>MBP 206</i>
BDE-99	9,62	405,8	325,9 - 565,6	
HCDBCO	9,86	236,8	271,8 - 344,9	
<i>MBP-209</i>	10,09	509,8	439,8	
BDE-153	10,9	483,7	643,6 - 405,8	
HBCD	11,58	207	281,0 - 253,0	
BDE-183	12,8	561,7	483,7 - 403,8	<i>MBP 209</i>
BTBPE	13,56	356,7	330,9 - 251,8	
TBPH	14,45	464,6	384,7	

3.2.3 Analisi quantitativa

Poiché il particolato è una matrice complessa, caratterizzata da un alto contenuto di composti organici, il metodo delle aggiunte standard è stato utilizzato con il doppio scopo di quantizzare gli analiti di interesse nel materiale particolato aerodisperso e per costruire la curva di calibrazione in matrice per l'analisi quantitativa del particolato depositato e del materiale standard di riferimento.

Sono stati utilizzati cinque campioni di PM raccolti su filtro e collezionati in parallelo nel luogo in studio (vedi Sezione 3.1).

Al primo di essi è stata aggiunta una soluzione di soli standard interni (IS di Tabella 4); ai rimanenti quattro, oltre alla soluzione di IS sono state addizionate quattro soluzioni multistandard a concentrazione crescente degli analiti, preparate fino alle concentrazioni di $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ per i PCB, $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ per i PBDE e alcuni NBFR e $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ per i restanti NBFR. La concentrazione più bassa, diversa per ciascun analita all'interno delle soluzioni multistandard, coincideva invece con le sensibilità strumentali (*limit of quantification*, LOQ).

Per il calcolo del LOQ sono stati utilizzati tre filtri bianchi, addizionati con gli standard interni, sottoposti alla procedura illustrata in Sezione 3.2.1. e analizzati in triplo in GC-NCI/MS. Sui rapporti tra le aree degli analiti e degli standard interni è stata calcolata la media e la deviazione standard (σ) ed il LOQ è stato calcolato come $10\sigma/m$, dove m è il coefficiente angolare della curva di calibrazione.

Per ogni analita, oltre ai LOQ, sono stati calcolati i limiti di rivelabilità (LOD) come $3\sigma/m$.

I campioni addizionati con le soluzioni multistandard sono stati sottoposti all'intera metodica (Sezione 3.2.1); ciascuna soluzione è stata iniettata al GC/MS per tre volte e sono stati tracciati i grafici lineari del rapporto delle aree dei picchi (area dell'analita su area IS; ordinata) rispetto alla concentrazione di standard aggiunto (ascissa). Le intersezioni della retta con l'asse delle ascisse negativo indicavano le concentrazioni degli analiti di interesse presenti nel campione ambientale.

Le concentrazioni misurate, sottratte del contributo del bianco di campo, sono riportate, come media e deviazione standard, nelle Tabelle 6 e 7.

La Tabella 6 riporta il confronto tra le concentrazioni, espresse come media e deviazione standard, dei PBDE e di alcuni BFR emergenti, misurate nei campioni di TSP collezionati e i valori ottenuti da altri autori in altri impianti di trattamento RAEE, durante l'attività di triturazione (TA) e non triturazione (NTA). Nella Tabella 7 sono riportate le concentrazioni, espresse come media e deviazione standard, dei

PCB e di alcuni BFR emergenti, ottenuti nei campioni di TSP per i quali non è stato possibile effettuare un confronto con la letteratura.

Le curve ottenute sono poi state traslate all'origine e utilizzate come rette in matrice per l'analisi dei campioni di polvere depositata. Cinque aliquote da circa 10 mg della polvere setacciata sono state sottoposte all'intera metodica illustrata in Sezione 3.2.1. La Tabella 8 mostra i risultati come media e deviazione standard delle concentrazioni ottenute nelle cinque aliquote.

Tabella 6. - Concentrazioni, espresse come media e deviazione standard, dei PBDE e di alcuni BFR emergenti, ottenuti nel TSP di questo studio e da altri autori in altri impianti di trattamento RAEE, durante attività di triturazione (TA) e non triturazione (NTA).

Compounds	Concentrazione nel TSP (ng m ⁻³)							
	Questo studio	Sjödín 2001		Julander 2005		Cahill 2007		Rosenberg 2011
	TA	NTA	TA	TA	NTA	TA	NTA (Site A)	NTA (Site B)
BDE 47	3,9 (1,0)	1,2	2,1	0,96	2,4	0,65	n.a.	n.a.
BDE 99	2,8 (0,7)	2,6	4,3	1,48	2,5	0,4	n.a.	n.a.
BDE 100	2,0 (0,4)	0,25	4,3	1,48	2,5	0,4	n.a.	n.a.
BDE153	2,0 (0,4)	3,9	14,5	1,29	7,8	1,2	n.a.	n.a.
BDE 183	1,3 (0,2)	19	85,5	4,6	33	5,9	n.a.	n.a.
BTBPE	4,2 (1,0)	n.a.	n.a.	9,7	n.a.	n.a.	37	n.d.
HBCD	< 6,6 *	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	27	15
HBB	< 0,2 *	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,3	30

(*) LOQ

n.d. non rivelato

n.a. non disponibile

Tabella 7. - Concentrazioni, espresse come media e deviazione standard, dei PCB di alcuni BFR emergenti, ottenuti nel TSP di questo studio e non riportati da altri autori in altri impianti di trattamento RAEE

Concentrazione nel TSP (ng m⁻³)	
Composti	Attività Triturazione
DPTE	0,5 (0,1)
HCDBCO	0,8 *
PBEB	1,6 (0,4)
TBCO	0,07 *
TBECH	0,73 (0,02)
TBB	n.d.
TBPH	n.d.
CB 28	n.d.
CB 77	1,05 (0,09)
CB 81	< 0,34 *
CB 99	n.d.
CB 101	1,8 (0,1)
CB 105	0,46 (0,07)
CB 110	1,7*
CB 114	0,1*
CB 126	0,6 (0,01)
CB 138	2,7 (0,4)
CB 146	0,24 (0,05)
CB 151	0,14 (0,04)
CB 156	0,20 (0,09)
CB 157	0,16 (0,01)
CB 167	0,13 (0,01)
CB 169	0,10 (0,01)
CB (170+190)	0,45 (0,09)
CB 177	< 0,12*
CB 180	< 0,19 *
CB 183	< 0,13 *
CB 187	0,15 (0,05)

(*) LOQ

n.d. non rivelato

Tabella 8. - Valori di concentrazione di PBDE, BFR emergenti e PCB nella polvere depositata. La deviazione standard è riportata tra parentesi.

PBDEs	Media (σ)	PCBs	Media (σ)
BDE 47	1,6 (0,1)	CB 28	0,83 (0,07)
BDE 99	0,6 (0,1)	CB 77	n,d,
BDE 100	0,36 (0,04)	CB 81	0,052 (0,004)
BDE 153	0,60 (0,07)	CB 99	2,1 (0,2)
BDE 183	0,9 (0,2)	CB 101	1,2 (0,1)
BFRs emergenti	Media (σ)	CB 105	0,7 (0,1)
ATE	n.d.	CB 110	2,0 (0,2)
BTBPE	4,1 (0,5)	CB 114	0,033 (0,003)
DPTE	0,030 (0,002)	CB 126	0,013 (0,001)
HBB	< 0,01*	CB 138	3,0 (0,2)
HBCD	1,2 (0,3)	CB 146	0,31 (0,03)
HCDBCO	0,08 (0,01)	CB 169	< 0,01*
PBEB	0,45 (0,04)	CB (170 + 190)	0,20 (0,01)
TBB	n.d.	CB 177	0,07 (0,01)
TBECH	0,05 (0,01)	CB 180	0,05 (0,01)
TBPH	0,6 (0,1)	CB 151	0,13 (0,01)
		CB 156	0,22 (0,01)
		CB 157	0,050 (0,0039)
		CB 167	0,17 (0,01)
		CB 183	0,09 (0,01)
		CB 187	0,16 (0,01)

(*) LOQ

n.d. non rilevato

3.2.4. Materiale Standard di Riferimento (SRM) NIST 2585

La precisione e l'accuratezza del metodo sono state valutate tramite l'estrazione e analisi di tre repliche del Materiale Standard di Riferimento (SRM) NIST 2585. La precisione è stata valutata tramite il calcolo dell'RSD. Un valore di RSD $\leq 15\%$ può considerarsi accettabile per metodi analitici multi-analita.

Il materiale SRM 2585 è certificato per idrocarburi policiclici aromatici selezionati (PAH), PBDE e PCB. Per quanto riguarda i nuovi BFR, non si hanno valori certificati,

ma, in letteratura, sono disponibili valori indicativi (vedi riferimenti in tabella 10). Due serie, di tre campioni ciascuna, sono state preparate con 15 mg e 100 mg di SRM 2585, affinché le concentrazioni degli analiti di interesse ricadessero nell'intervallo delle curve di calibrazione ottenute come descritto in Sezione 3.2.3. I sei campioni sono stati sottoposti al metodo illustrato in Sezione 3.2.1.

Le concentrazioni misurate sono state confrontate con i valori certificati o di riferimento (Tab. 9) o con le concentrazioni trovate da altri autori (Tab. 10). Nella Tabella 9, la quarta colonna mostra l'errore relativo (E%) rispetto al valore certificato. Solo un composto mostra $E% > 30\%$, che tuttavia può essere considerato accettabile per campioni analitici complessi, come il materiale particolato.

Per la maggior parte dei BFR emergenti, i valori di concentrazione sono paragonabili a quelli riportati da altri autori come mostrato nella Tabella 10.

Tabella 9. - Confronto tra i valori certificati e quelli ottenuti nel presente studio sulla polvere NIST SRM 2585 (nelle parentesi le deviazioni standard)

SRM 2585 (mg/Kg)			
Composto	Concentrazione certificata NIST	Risultati ottenuti	Errore %
BDE 47	497 (46)	487,2 (116,8)	2,0
BDE 99	892 (53)	792,4 (74,2)	11,2
BDE 100	145 (11)	125,6 (30,2)	13,4
BDE 153	119 (1)	117,9 (16,8)	0,9
BDE 183	43 (3,5)	44,3 (1,9)	2,9
CB 28	13,4 (0,5)	non rilevato	
CB 99	11,6 (1,9)	8,3 (2,3)	20,0
CB 101	29,8 (2,3)	33,2 (0,9)	11,6
CB 105	13,2 (1,4)	14,2 (0,4)	7,7
CB 110	28,1 (3,7)	31,3 (6,7)	11,4
CB 146	4,89 (0,72)	6,6 (0,6)	34,2
CB 151	6,92 (0,64)	6,7 (0,6)	2,8
CB 170	8,8 (1,0)	9,4 (0,9)	6,8
CB 190	non certificato		
CB 180	18,4 (3,2)	17,8 (0,8)	3,5
CB 183	5,27 (0,39)	5,9 (0,1)	12,3
CB 187	11,3 (1,4)	13,2 (1,8)	17,2

Tabella 10. - Concentrazioni di BFR emergenti e HBCD trovati nel materiale SRM2585 nel presente lavoro (valor medio riportato nella prima riga con deviazione standard in parentesi) a confronto con i dati di letteratura.

Concentrazione nel materiale SRM 2585 (µg/Kg)									
	ATE	BTBPE	HBB	HCDBCO	PBEB	TBCO	TBPH	TBB	HBCD
Media (σ)	< 4,7*	39,9 (6,6)	< 8,1*	21,9 (4,5)	520,7 (16,4)	n.d.	1585 (94)	< 177,3*	< 273*
Ref [1]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	<30	137 (7,8)
Ref [2]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	148 (22,0)
Ref [3]	n.a.	32 (3,8)	n.a.	< 2	n.a.	n.a.	652 (3,9)	40,0 (0,7)	n.a.
Ref [4]	n.d.	37,5 (6,8)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	644 (27)	33,0 (3,8)	n.a.
Ref [5]	n.a.	39 (4,9)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1300 (94)	36 (2,4)	100 (17)
Ref [6]	n.a.	39 (14)	n.a.	< 2.8	n.a.	n.a.	574 (49)	26 (2)	141 (45)
Ref [7]	n.a.	76 (4)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	857 (73)	35,6 (6)	n.a.
Ref [8]	n.d.	35 (4)	2 (0,8)	n.d.	n.a.	n.a.	750 (62)	40 (2)	136 (5)
Ref [9]	n.d.	62,2 (30,0)	4.45 (1,9)	n.d.	9,0 (3,7)	n.d.	502 (279)	53,8 (30,9)	n.a.
Ref [10]	n.a.	54	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1038	41	116
Ref [11]	n.a.	5,9 (1,8)	0,82 (0,32)	n.a.	1,18 (0,14)	n.a.	121 (16)	44,8 (0,9)	n.a.
Ref [12]	6,0 (2,2)	37,8 (5,9)	2,8 (0,4)	n.a.	7,7 (0,6)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ref [13]	n.a.	55,0 (8,6)	n.a.	n.a.	8,9 (1,7)	n.a.	854 (121)	36,3 (4,2)	n.a.

(*) LOQ

n.d.: non rilevato

n.a.: non disponibile

Riferimenti: Ref [1] [Stapleton, 2008]; Ref [2] [van]; Ref [5] [Sahlström, 2012]; Ref [6] [Van den Eede, 2012]; Ref [7] [Cristale, 2013]; Ref [8] [Ionas, 2013]; Ref [9] [Brown, 2014]; Ref [10] [Fromme, 2014]; Ref [11] [Megson, 2016]; Ref [12] [Fan, 2016]; Ref [13] [Al-Omran, 2016].

4. Conclusioni

I ritardanti di fiamma alogenati banditi per legge e quelli più recentemente sintetizzati per sostituire le specie proibite si trovano in grandi quantità in natura, dal momento che sono altamente persistenti e in grado di diffondersi anche per lunghe distanze.

È stato perciò ottimizzato un metodo analitico veloce, affidabile e accurato in grado di analizzare contemporaneamente le specie obsolete ed emergenti. L'estrazione dei composti da materiale particolato e la purificazione dell'estratto sono state combinate in un'unica fase, ottimizzando così la preparazione del campione, con risparmio di tempo e di solventi. L'analisi in GC-NCI/MS ha permesso di ottenere un'adeguata selettività e sensibilità per tutti gli analiti *target*. L'affidabilità e l'accuratezza del metodo è stata dimostrata attraverso l'analisi del materiale certificato SRM 2585.

La procedura analitica è stata applicata a campioni ambientali di polveri sospese nell'aria e depositate, raccolti in un impianto di trattamento di rifiuti elettrici ed elettronici.

Il metodo messo a punto dal Laboratorio Sicurezza delle attività di produzione e degli insediamenti antropici del DIT può essere considerato un valido strumento da utilizzare in luoghi di lavoro analoghi, al fine di collezionare informazioni sulle concentrazioni di BFR emergenti nelle strutture di trattamento RAEE. Infatti, sebbene i criteri di esposizione ai HFR non siano stati ancora stabiliti, la consapevolezza dei loro effetti negativi sulla salute umana rende necessario un monitoraggio occupazionale più ampio.

5. Bibliografia

Abdallah M.A.E., Harrad S., Ibarra C., Diamond M., Melymuk L., Robson M., Covaci A. 2008. Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, the United Kingdom, and the United States, *Environmental Science & Technology*, 42, 2, 459-464.

Ali N., Harrad S., Muenhor D., Neels H., Covaci A. 2011. Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 9, 3073-3083.

Ali N., Van den Eede N., Dirtu A.C., Neels H., Covaci A. 2012. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan. *Indoor air*, 22, 3, 200-211.

Al-Omran L.S., Harrad S. 2016 Distribution pattern of legacy and “novel” brominated flame retardants in different particle size fractions of indoor dust in Birmingham, United Kingdom. *Chemosphere*, 157, 124-131.

Altarawneh M., Dlugogorski B.Z. 2014. Thermal Decomposition of 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE), a Novel Brominated Flame Retardant. *Environmental Science & Technology* 48, 24, 14335-14343.

Arsenault G., Lough A., Marvin C., McAlees A., McCrindle R., MacInnis G., Pleskach K., Potter D., Riddell N., Sverko E., Tittlemier S., Tomy G. 2008. Structure characterization and thermal stabilities of the isomers of the brominated flame retardant 2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane. *Chemosphere*, 72, 8, 1163-1170.

Asnake S., Pradhan A., Kharlyngdoh J.B., Modig C., Olsson P.-E. 2015. The brominated flame retardants TBP-AE and TBP-DBPE antagonize the chicken androgen receptor and act as potential endocrine disrupters in chicken LMH cells. *Toxicology in vitro*, 29, 1993-2000.

Brown F.R., Whitehead T.P., Park J.S., Metayer C., Petreas M.X. 2014. Levels of non-polybrominated diphenyl ether brominated flame retardants in residential house

dust samples and fire station dust samples in California. *Environmental Research*, 135, 9-14.

Cahill T.M., Groskova D., Charles M.J., Sanborn J.R., Denison M.S., Baker L. 2007. Atmospheric concentrations of polybrominated diphenyl ethers at near-source sites. *Environmental Science & Technology*, 41, 18, 6370-6377.

Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., De Boer J. 2006 Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environmental Science & Technology* 40, 12, 3679-3688.

Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A. 2011. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environment International*, 37, 2, 532-556.

Cristale J., Lacorte S. 2013 Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. *Journal of Chromatography A*, 1305, 267-275.

Davis E.F., Stapleton H.M. 2009. Photodegradation pathway of Nonabrominated diphenyl ethers, 2-ethylhexyltetrabromobenzoate and di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: Identifying potential markers of photodegradation. *Environmental Science & Technology*, 43, 15, 5739-5746.

De Wit C.A., Kierkegaard A., Ricklund N., Sellström U. 2011. Emerging Brominated Flame Retardants in the Environment. In: Eljarrat E., Barceló D. (eds) *Brominated Flame Retardants. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 16. Springer, Berlin, Heidelberg

Eljarrat E., De la Cal A., Barceló D. 2004. Determination of decabromodiphenyl ether in sediments using selective pressurized liquid extraction followed by GC-NCI-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 3, 610-614.

Ezechias M., Covino S., Cajthaml T. 2014. Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, 153-167.

Fan X., Kubwabo C., Rasmussen P.E., Wu F. 2016. Non-PBDE halogenated flame retardants in Canadian indoor house dust: sampling, analysis, and occurrence, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 8, 7998-8007.

Fromme H., Hilger B., Kopp E., Miserok M., Völkel W. 2014. Polybrominated diphenyl

ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and “novel” brominated flame retardants in house dust in Germany. *Environment International*, 64, 61-68.

Gemmill B., Pleskach K., Peters L., Palace V., Wautier K., Park B., Darling C., Rosenberg B., McCrindle R., Tomy G.T. 2011. Toxicokinetics of tetrabromoethylcyclohexane (TBECH) in juvenile brown trout (*Salmo Trutta*) and effects on plasma sex hormones. *Aquatic Toxicology*, 101, 309-317.

Gigli A., Freddi G., Rosace G. Trattamenti chimici per tessili tecnici antifiamma. *Esperia*, 1993, 18-32

Gorga M., Martinez E., Ginebreda A., Eljarrat E., Barcelo D. 2013. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DPDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Science of the Total Environment*, 444, 51-59.

Hakk H., Larsen G., Bowers J. 2004. Metabolism, tissue disposition, and excretion of 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE) in male Sprague-Dawley rats. *Chemosphere*, 54, 10, 1367-1374.

Ionas A.C., Covaci A. 2013. Simplifying multi-residue analysis of flame retardants in indoor dust, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93, 10, 1074-1083.

IPCS «Brominated diphenyl ether» Environmental Health Criteria Monographs 162 (1994).

Jans U. 2016. Emerging Brominated Flame Retardants in Sediments and Soil: a Review. *Current Pollution Reports*, 2, 213-223.

Julander A., Wastberg H., Engwall M., van Bavel B. 2005. Distribution of brominated flame retardants in different dust fractions in air from an electronics recycling facility. *Science of Total Environment*, 350, 1-3, 151-160.

Khalaf H., Larsson A., Berg H., McCrindle R., Arsenault G., Olsson P-E. 2009. Diastereomers of the brominated flame retardant 1,2-Dibromo-4-(1,2 dibromoethyl)cyclohexane induce androgen receptor activation in the HepG2 hepatocellular carcinoma cell line and the LNCaP prostate cancer cell line. *Environmental Health Perspectives* 117, 12, 1853-1859.

Law K., Halldorson T., Danell R., Stern G., Gerwutz S., Alae M., Marvin C., Whittle M., Tomy G. 2006. Bioaccumulation and tropic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 2177-2186.

Liu X., Bing H., Chen Y., Li J., Wu Y., Zhang G. 2018. Brominated flame retardants and dechlorane plus on a remote high mountain of the eastern Tibetan Plateau: implications for regional sources and environmental behaviors. *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 5, 1887-1897.

Megson D., Robson M., Jobst K.J., Helm P.A., Reiner E.J. 2016. Determination of halogenated flame retardants using gas chromatography with atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and a high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometer (HRqTOFMS). *Analytical Chemistry*, 88, 23, 11406-11411.

Möller A., Xie Z., Caba A., Sturm R., Ebinghaus R. 2012. Occurrence and air-seawater exchange of brominated flame retardants and Dechlorane Plus in the North Sea. *Atmospheric Environment* 46, 346-353.

Qi H., Li W.L., Liu L.Y., Zhang Z.F., Zhu N.Z., Song W.W., Ma W.L., Li Y.F. 2014a. Levels, distribution and human exposure of new non-PBDE brominated flame retardants in the indoor dust of China. *Environmental Pollution* 195, 1-8.

Qi H., Li W.L., Liu L.Y., Song W.W., Ma W.L., Li Y.F. 2014b. Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: concentrations, temperature dependence and gas-particle partitioning. *Science of the Total Environment* 491, 60-66.

Riddell N., Arsenault G., Klein J., Lough A., Marvin C.H., McAlees A., McCrindle R., MacInnis G., Sverko E., Tittlemier S., Tomy G.T. 2009. Structural characterization and thermal stabilities of the isomers of the brominated flame retardant 1,2,5,6-tetrabromocyclooctane (TBCO). *Chemosphere*, 74, 11, 1538-1543.

Rosenberg C., Hämeilä M., Tornaeus J., Säkkinen K., Puttonen K., Korpi A., Kiilunen M., Linnainma M., Hesso A. 2011. Exposure to flame retardants in electronics recycling sites. *The Annals of Occupational Hygiene*, 55, 6, 658-665

Sahlström L., Sellström U., de Wit C.A. 2012. Clean-up method for determination of established and emerging brominated flame retardants in dust. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404, 2, 459-466.

Saunders D.M.V., Higley E.B., Hecker M., Mankidy R., Giesy J.P. 2013. In vitro endocrine disruption and TCDD-like effects of three novel brominated flame retardants: TBPH, TBB e TBCO. *Toxicology Letters*, 223, 2, 252-259.

Saunders D.M.V., Podamia M., Wiseman S., Giesy J.P. 2015. Effects of the brominated flame retardant TBCO on fecundity and profiles of transcripts of the HPGL-axis in Japanese medaka. *Aquatic Toxicology*, 160, 180-187.

Shaw S.D., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D., Koshland C.P., Dobraca D., Hanson S., Birnbaum L.S. 2010. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health*, 25, 4, 261-305.

Sjödin A, Carlsson H., Thuresson K.A.J., Sjölin S., Bergman Å., Östman C. 2001. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. *Environmental Science & Technology*, 35, 3, 448-454.

Skledar D.G., Tomasic T., Carino A., Distrutti E., Fiorucci S., Masic L.P. 2016. New brominated flame retardants and their metabolites as activators of the pregnane X receptor. *Toxicology Letters*, 259, 116-123.

Song N., Li L., Li H., Ai W., Xie W., Yu W., Liu W., Wang C., Shen G., Zhou L., Wei C., Li D., Chen H. 2016. Single and 14-day repeated dose inhalation toxicity studies of hexabromocyclododecane in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 91, 73-81.

Stapleton H.M., Allen J.G., Kelly S.M., Konstantinov A., Klosterhaus S., Watkins D., McClean M.D., Webster T.F. 2008. Alternate and new brominated flame retardants detected in US house dust. *Environmental Science & Technology*, 42, 18, 6910-6916.

Stockholm Convention (2009a) Listing of hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether UNEP/POPS/COP.4/SC-4/14 S.

Stockholm Convention (2009b) Listing of tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether UNEP/POPS/COP.4/SC-4/18.

Taheran M., Komtchou S., Lonappan L., Naji T., Brar S.K., Cledon M., Drogui P. 2017. Environmental issues of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 47, 13, 1107-1142.

Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Whittle D.M., Keir M.J., Marvin C., MacInnis G., Alaei M. 2004. Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environmental Science & Technology*, 38, 8 2298-2303.

Tomy G.T., Palace V.P., Pleskach K., Ismail N., Oswald T., Danell R., Wautier K., Evans B. 2007. Dietary Exposure of Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane: Bioaccumulation Parameters, Biochemical Effects and Metabolism. *Environmental Science & Technology*, 41, 14, 4913-4918.

Tomy G.T., Pleskach V.P., Arsenaault G., Potter D., McCrindle R., Marvin C.H., Sverko E., Tittlemier S. 2008. Identification of the novel cycloaliphatic brominated flame retardant 1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoetil)cyclohexane in Canadian Artic Beluga (*Delphinapterus leucas*). *Environmental Science & Technology* 42, 2, 543-549.

UNEP. 2009a. Listing of hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether. 4/14

UNEP. 2009b. Listing of tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether. 4/18

UNEP. 2013. Listing of hexabromocyclododecane. 6/13

Van den Eede N., Dirtu A.C., Ali N., Neels H., Covaci A. 2012. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust. *Talanta*, 89, 292-300.

Vetter W., von der Recke R., Ostrowicz P., Rosenfelder N. 2010. Liquid chromatographic enantioseparation of the brominated flame retardant 2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophenyl ether (DPTE) and enantiomer fractions. *Chemosphere* 78, 2, 134-138.

Vorkamp K., Rigét F.F. 2014. A review of new and current-use contaminants in the Arctic environment: evidence of long-range transport and indications of bioaccumulation. *Chemosphere*, 111, 379-395.

Xiao H., Hung H., Wania F., Lao R., Sabljic E., Sverko E., Lei Y.D., Fellin P., Barresi E. 2012. Field Evaluation of a flow-through sampler for measuring pesticides and brominated flame retardants in the arctic atmosphere. *Environmental Science & Technology* 46, 14, 7669-7676.

Zhang Y., Chen J., Xie Q., Li Y., Zhou C. 2016. Photochemical transformation of five novel brominated flame retardants: kinetics and photoproducts. *Chemosphere* 150, 453-460.

Zhou S.N., Reiner E.J., Marvin C.H., Hel P.A., Brindle I.D. 2011. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry for analysis of 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl) cyclohexane (TBECH) and 1,2,5,6-tetrabromocyclooctane (TBCO). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 443-448.

Zhu J., Hou Y., Feng Y.-L., Shoeib M., Harner T. 2008. Identification and determination of hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane (HCDBCO) in residential indoor air and dust: a previously unreported halogenated flame retardant in the environment. *Environmental Science & Technology* 42, 386-391.

