

TOXICKÁ RECYKLACE

aneb Jak mohou nevytříděné odpady
kontaminovat spotřební zboží v ČR



Jitka Straková a Jindřich Petrlík
Arnika - Toxické látky a odpady

Prosinec 2017

Toxická recyklace

aneb

**Jak mohou nevytříděné odpady kontaminovat spotřební
zboží v ČR**

Jitka Straková a Jindřich Petrlík

Arnika – Toxické látky a odpady

Prosinec 2017

Shrnutí

Ftaláty, těžké kovy, bisfenol-A nebo zpomalovače hoření jsou chemické látky, které se zdály být dobrými pomocníky v řadě výrobků. Do našeho povědomí se ovšem nedostaly díky svému použití v chemických aplikacích a řadě plastových materiálů, ale především díky řadě zdravotních obtíží, které člověku způsobují. Posun vědeckého poznání, snaha ochránit spotřebitele i samotný tlak veřejnosti přispěl k postupnému zákazu těch nejtoxičtějších z nich nebo alespoň jejich omezení ve výrobcích, které jsou určené pro děti nebo se dostávají do styku s potravinami.

Globálního zákazu se dočkali zástupci ze skupiny bromovaných zpomalovačů hoření (BFRs) – polybromované difenyletery (PBDEs: penta-, okta- a dekaBDE) a hexabromcyklododekan (HBCD). O PBDEs a HBCD je totiž známo, že narušují lidský hormonální, endokrinní, imunitní a reprodukční systém a negativně ovlivňují vývoj nervového systému a inteligenci dětí. Řadí se mezi takzvané perzistentní organické polutanty (POPs), které se jen velmi těžko odbourávají z životního prostředí a dokážou cestovat s vodními a vzdušnými proudy daleko od místa svého vzniku.

Jedním z nejvýznamnějších spotřebitelů bromovaných zpomalovačů hoření (BFRs) je elektrotechnický průmysl, který jimi ošetřuje plastové kryty spotřební, kancelářské a se zdroji tepla pracující elektroniky, aby dostal bezpečnostním standardům. Jelikož jsou BFRs do materiálu přidávány jako aditiva, která nejsou chemicky vázána k danému plastovému polymeru, dochází k jejich uvolňování během celého životního cyklu výrobku až po dobu, kdy se stane odpadem. Značné obavy vyvolává přeshraniční transport odpadů z oblastí s nejvyšší spotřebou elektroniky na obyvatele (USA a Evropy) do zemí rozvojového světa a do zemí s nedostatečnými pracovními a environmentálními standardy (Indie, Čína a další asijské země, africké země).

Navzdory existující mezinárodní i evropské legislativě prokázala řada studií výskyt polybromovaných difenyletherů (PBDEs) v nových výrobcích a vybavení domácnosti zahrnující hračky pro děti, termohrnky, kuchyňské náčiní nebo podložky pod koberce. Nalezené koncentrace PBDEs dokládají, že se nejedná o záměrně ošetřené výrobky zakázanou chemikálií, ale důsledek recyklace materiálů s obsahem těchto toxických látek. Se stejným závěrem přichází tato studie, která na základě analýzy 8 vzorků výrobků pro péči o vlasy nebo určených do vlasů ukázala, že všechny obsahují ve zvýšených koncentracích oktaBDE i dekaBDE, dva vzorky navíc HBCD. Pokud by se jednalo o zboží, které není vyrobené z recyklátu, nesplňovalo by v 7 případech nařízení o POPs kvůli nadlimitní koncentraci oktaBDE. Pokud by se jednalo o elektroniku, ochrannou legislativní mez by překročil jeden výrobek z důvodu vysoké koncentrace dekaBDE (1402 ppm). Tento výrobek by přesáhl i mez stanovenou evropskou legislativou REACH a ve chvíli, kdy by se stal odpadem a my se přiklonili k ochrannému limitu 1000 ppm pro součet penta-, okta- a dekaBDE, bude považován za nebezpečný odpad s obsahem POPs. Pokud by se tyto výrobky staly odpadem a přiklonili bychom se k z hlediska ochrany zdraví preferovanému ochrannému limitu 50 ppm pro součet penta-, okta- a dekaBDE, mohlo by být sedm z nich považováno za nebezpečný odpad s obsahem POPs. Složení a koncentrace BFRs ve vzorcích poukazuje na skutečnost, že se jedná o předměty vyrobené z recyklovaného plastu elektroodpadu a to z následujících důvodů: 1) samotné předměty péče o vlasy a vlasové ozdoby se zpomalovači hoření neošetřují, protože to bezpečnostní standardy nevyžadují, 2) pro zajištění nehořlavosti materiálu by bylo zapotřebí využít vyšší koncentraci těchto chemických látek.

Výsledky naší studie jsou v souladu se závěry odborné komise Stockholmské úmluvy (POPRC), která předpověděla, že recyklační výjimky pro PBDEs povedou ke kontaminaci zboží, ve kterém budou PBDEs obtížně vystopovatelné a odstranitelné z technických a ekonomických důvodů. Na rozdíl od výrobků záměrně ošetřených PBDEs v době před jejich zákazem, ztrácíme totiž u recyklovaného zboží informaci, v jakých koncentracích PBDEs do nových výrobků vstupují a jaké typy zboží jimi mohou být kontaminovány. Pokud nechceme nechat všechny dosavadní zásoby penta- a oktaBDE neřízeně kolovat v odpadech, novém zboží a životním prostředí, je třeba zajistit okamžité zastavení recyklačních výjimek a nastavit dostatečně striktní ochranný limit pro odpady. Ten znemožní nejen volné využívání elektroodpadu s PBDEs pro recyklaci, ale také jeho vývoz do rozvojových zemí.

PBDEs je možné z odpadních materiálů separovat pomocí rentgenových (XRF, XRT), laserových metod nebo jiskrové a infračervené spektrometrie. Oddělené toxické materiály mohou být likvidovány jednou z nespalovacích technologií. Řešení existují i pro snížení hořlavosti výrobků – jak ve skupině chemických alternativ k toxickým zpomalovačům hoření, tak na poli materiálového designu.

Seznam zkratk a vysvětlení pojmů

ABS = akrylonitril-butadien (plastový materiál)

BFRs = bromované zpomalovače hoření (z anglického brominated flame retardants)

CRT = klasické hluboké televize/monitory se speciální elektronikou (katodovou trubicí; z anglického cathode ray tube)

dekaBDE = dekabromdifenylether (jeden ze zástupců BFRs)

ENEA = italská národní agentura pro nové technologie, energetiku a udržitelnou ekonomiku (Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development)

HBCD = hexabromcyklododekan (jeden ze zástupců BFRs)

HIPS = nárazuvzdorný (houževnatý) polystyren (z anglického high impact polystyrene)

IPEN = mezinárodní síť nevládních organizací International POPs Elimination Network

LPCL = limit pro nebezpečné odpady s perzistentními organickými polutanty (z anglického Low POPs Content Level)

oktaBDE = oktambromdifenylether (jeden ze zástupců BFRs)

PBB = polybromované bifenyly

PBDEs = polybromované difenylethery (skupina BFRs)

pentaBDE = pentabromdifenylether (jeden ze zástupců BFRs)

PC = polykarbonát (typ plastového materiálu)

POPs = perzistentní organické polutanty

POPRC = odborná komise pro posuzování POPs ustanovená Stockholmskou úmluvou (z anglického POPs Review Committee)

PP = polypropylen (typ plastového materiálu)

PUR = polyuretan (umělý pěnovitý materiál)

REACH = evropská chemická politika (z anglického Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals)

RoHS = Směrnice 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních (z anglického Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)

SVHC = látky vyvolávající mimořádné obavy (z anglického Substances of Very High Concern)

UNEP = Program OSN pro životní prostředí (z anglického United Nations Environment Programme)

Úvod

Ftaláty, těžké kovy, bisfenol-A nebo zpomalovače hoření – chemické látky, které se zdály být dobrými pomocníky v řadě výrobků. Ftaláty slouží jako změkčovadla plastových materiálů, těžké kovy jsou součástí pigmentů, bisfenol-a je základním stavebním kamenem teplu odolných plastů a výrobky ošetřené zpomalovači hoření mají snížit hořlavost materiálu. Do našeho povědomí se ovšem nedostaly jen díky svému použití v chemických aplikacích a řadě plastových materiálů, ale díky řadě zdravotních obtíží, které člověku způsobují. Ty ovšem nebyly v době jejich uvedení na trh známy nebo akceptovány. Posun vědeckého poznání, snaha ochránit spotřebitele i samotný tlak veřejnosti přispěly k postupnému zákazu těch nejtoxičtějších látek nebo alespoň jejich omezení ve výrobcích, které jsou určené pro děti nebo se dostávají do styku s potravinami. Jednou ze skupin látek, která se dočkala globálního zákazu, je skupina bromovaných zpomalovačů hoření (BFRs) – polybromovaných difenyletherů (PBDEs: penta-, okta- a dekaBDE) a hexabromcyklododekanu (HBCD).

Použití bromovaných zpomalovačů hoření

PentaBDE bylo používáno především k ošetření polyuretanových pěn (PUR). Odhaduje se, že 36% pentaBDE bylo použito v automobilových aplikacích a 60% v čalouněních (UNEP, 2010a). Průměrný obsah pentaBDE v PUR činil 2-6% hm. (UNEP, 2016). Zpráva UNEPu dále popisuje, že oktaBDE bylo využíváno v poměru 10-18% hm., a to především v ABS (akrylonitril butadien styren) krytech elektroniky - krytech CRT televizorů a počítačů (starý typ hlubokých obrazovek s elektronikou z katodové trubice) a dalšího kancelářského vybavení. DekabDE se používá v řadě průmyslových aplikací, protože je kompatibilní s mnoha materiály (viz tabulka 1) a tvoří většinou 7-20 % hm. (UNEP, 2014). Jedním z nejvýznamnějších spotřebitelů polybromovaných difenyletherů (především okta- a dekaBDE) je elektrotechnický průmysl (Stockholm Convention, 2017; UNEP, 2014). Poptávka tohoto odvětví průmyslu po chemických zpomalovačích hoření je dána existencí bezpečnostních (požárních) norem pro elektrotechniku. Výrobce může uzpůsobit design výrobku a zvolit nehořlavé materiály, mezi které ale plastové polymery nepatří, nebo přistoupit k ošetření materiálu chemickými zpomalovači hoření. Chemická řešení zpravidla nabízí bromované¹ a chlorované zpomalovače hoření (např. chlorované parafíny). Bezpečnější alternativy zpomalovačů jsou ovšem založené na bázi hliníku a zinku.

Tabulka 1: Použití bromovaných zpomalovačů hoření (Zdroj: Janssen S., 2005, upraveno)

Chemický název	Komerční označení	Typické materiály a produkty
Pentabromdifenylether (pentaBDE; zastoupený kongenery tetra- a pentaBDE)	DE 71, FR 1205/1210, Bromkal 70, Bromkal 61, PentaBromProp, DE-60 F, Bromkal 70-5 DE	Polyuretanové pěny: matrace, autosedačky, čalounění nábytku, pěnové obaly (popřípadě podložky pod koberce, zvukové izolace, součástky elektronických zařízení, epoxy pryskyřice)

¹ Ovšem s legislativně omezeními PBDEs a HBCD, ale také například tetrabromobisfenol-a (TBBPA) a celou skupinu tzv. nových bromovaných zpomalovačů hoření.

Chemický název	Komerční označení	Typické materiály a produkty
Oktabromdifenylether (oktaBDE; zastoupený kongenery hexa- a heptaBDE)	Bromkal 79-8 DE, DE 79™, FR 143, Tardex 80, FR 1208, adine 404m Saytex 111	Akrylonitril-butadien-styren (ABS): plastové kryty CRT televizorů, faxů, počítačů a další elektroniky (popřípadě kryty kuchyňské elektroniky, díly automobilů, audio/video zařízení, telefonní sluchátka)
Dekabromdifenylether (dekaBDE)	FR-300BA, Bromkal 81, DE 83, DP 10F, FR-1210, EB10FP, Chemflam 011, FlameCut BR 100, Tardex 100, NC-1085, HFO-102, Hexcel PF1, Phoscon BR-250	Nárazuvzdorný (houževnatý) polystyren (HIPS): plastové kryty televizí, počítačů, stereo přehrávačů (případně mobilů) Polykarbonáty, polyamidy, polyesterové pryskyřice, polyvinylchlorid (PVC), polypropylen (PP), tereftaláty (PET a PBT), guma: drobná elektronika (kabely, konektory, kryty, vypínače), světelné panely, detektory požáru, čalounění, barvy
Hexabromocyklohexan (HBCD)		Polystyren (EPS, XPS), HIPS, PP, latex: stavební izolace, kryty počítačů a televizí, textilie v automobilech, koberce, pěna pro čalounění

Zdravotní a environmentální dopady bromovaných zpomalovačů hoření

Jelikož jsou bromované zpomalovače hoření (BFRs) do materiálu přidávány jako aditiva, která nejsou chemicky vázána v daném polymeru, dochází k jejich uvolňování během celého životního cyklu výrobku až po dobu, kdy se stane odpadem. Z environmentálního i zdravotního hlediska jsou nejrizikovější skupinou bromovaných zpomalovačů hoření polybromované difenylethery (PBDEs) se svými třemi zástupci penta-, okta- a dekaBDE a hexabromocyklohexan (HBCD). O těchto chemikáliích je známo, že narušují lidský hormonální, endokrinní, imunitní a reprodukční systém a negativně ovlivňují vývoj nervového systému a inteligenci dětí (Sepúlveda a kol., 2010). Panuje podezření o jejich rakvinnosti pro játra. Řadí se mezi takzvané perzistentní organické polutanty (POPs), které se jen velmi těžko odbourávají z životního prostředí a dokážou cestovat s vodními a vzdušnými proudy daleko od místa svého vzniku. Proto je nacházíme za polárním kruhem – v místech, která nejsou zatížena průmyslovou výrobou ani konzumním životním stylem, který by vyžadoval masivní použití zpomalovačů hoření jako rozvinutá západní civilizace (AMAP, 2017). Navíc se jedná o látky se schopností hromadit se v těle živých organismů včetně člověka (tzv. bioakumulace). Do lidského organismu se dostávají při kontaktu s kůží, vdechem nebo konzumací potravy (zejména ryb), v níž jsou BFRs obsaženy.

Do životního prostředí se PBDEs mohou uvolňovat při jejich výrobě, aplikaci, při užívání výrobků, ve kterých jsou obsaženy, a v neposlední řadě při jejich likvidaci. Díky vysoké odolnosti, mobilitě a bioakumulaci jsou tyto toxické látky nalézány ve všech složkách životního prostředí – ve vzduchu, vodě, odpadních kalcích, kancelářském prachu, rybách a jiných živočiších, lidské krvi, tukových tkáních i mateřském mléce. Výzkum Vysoké školy chemicko-technologické v Praze (Pulkrabová a kol., 2007) a společná studie VŠCHT a Arniky (2011) poukázala na výskyt bromovaných zpomalovačů hoření jak v říčních sedimentech, tak ve vzorcích ryb v České republice.

Velké obavy vyvolává přeshraniční transport odpadů z oblastí s nejvyšší spotřebou elektroniky na obyvatele (USA a Evropy) do zemí rozvojového světa s nedostatečnými pracovními a environmentálními standardy (Indie, Čína, africké země). Separaci a recyklaci odpadů v těchto zemích většinou zajišťují neoficiální řemeslné dílny, které mnohdy zaměstnávají i ženy a děti (Toxics Link, 2016). Toxické zpomalovače hoření zde unikají do prostředí a neúměrně zatěžují pracovníky recyklačních dílen (Sindiků a kol., 2012).

Legislativní nástroje omezující bromované zpomalovače hoření

Všechny čtyři výše uvedené látky nebo jejich komerční směsi (penta-, okta- a dekaBDE a HBCD) jsou uvedeny v příloze A Stockholmské úmluvy jako látky, které se mají celosvětově odstranit. Na „černou listinu“ Úmluvy se dostaly v roce 2004 (penta- a oktaBDE), 2015 (HBCD) a 2017 (dekaBDE). V roce 2004 byla ovšem přijata výjimka k zákazu penta- a oktaBDE umožňující recyklaci materiálu s obsahem penta- a oktaBDE do roku 2020. Výjimkou pro HBCD je možnost jeho využití v expandovaném polystyrenu do roku 2019 nebo do ukončení přezkumného období, ale tento materiál musí být řádně značen, aby mohl být posléze v odpadu snadno identifikován, vytříděn a likvidován odděleně. HBCD je proto předmětem autorizace v rámci evropské legislativy REACH. Firmy, které chtějí HBCD ve své výrobě používat, musí zažádat o povolení (autorizaci) a dodržet specifická pravidla. DekabDE se může používat do roku 2022 v textilích, plastových krytech ohřevných elektrických zařízení (přímotopů, fénů na vlasy, žehliček) a polyuretanových pěnách stavebních izolací. Dalekosáhlé výjimky jsou možné pro použití dekaBDE i v automobilovém průmyslu a letectví.

Evropská legislativa reagovala na zařazení zpomalovačů hoření na seznam Stockholmské úmluvy změnou Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 850/2004. Ta zakázala použití původně zařazených PBDEs (=komerčních směsí penta a oktaBDE neboli kongenerů tetra-, penta-, hexa- a heptaBDE) v koncentracích vyšších než 10 mg/kg (0,001% hm.). Pro použití HBCD pak platí zákaz přidávat jej do výrobků v koncentracích vyšších než 100 mg/kg (0,01% hm.). Pokud je ovšem výrobek z recyklovaného materiálu, platí pro něj méně přísné limity a může dle této legislativy obsahovat 1000 mg/kg (0,1% hm.) PBDEs. Mírně odlišný přístup je zastáván v případě elektrických a elektronických zařízení, která jsou řešena direktivou s označením RoHS. Jednotlivé limity jsou shrnuty v tabulce 2.

Použití PBDEs v elektrických a elektronických zařízeních je omezeno direktivou 2011/65/EU, která aktualizovala původní 2002/95/EC (RoHS). RoHS zakazuje od 1. července 2006 vstup PBDEs (komerčních směsí penta-, okta- a dekaBDE) a polybromovaných bifenylyů PBB (v součtu) do elektroniky v koncentraci vyšší než 1000 mg/kg (0,1% hm.).

DekaBDE a HBCD jsou také zařazeny mezi látky vzbuzující významné obavy (SVHC list) evropské legislativy REACH (Nařízení 1907/2006). DekaBDE nebude smět být od 1. března 2019 uváděn na trh (výjimkou jsou automobilové a letecké aplikace) v koncentracích vyšších než 1000 mg/kg (0,1% hm). DekaBDE je na kandidátní listině látek, které vyžadují autorizaci, a pro HBCD nutnost autorizace již platí. Penta- a oktaBDE nejsou na seznamu politiky REACH, aby nedocházelo ke kolizím s legislativou Stockholmské úmluvy.

Stockholmská úmluva (článek 6.1 d ii) řeší také problematiku POPs v odpadu. Mimo jiné stanovuje jejich limitní množství, tzv. low POPs content level (LPCL), při jehož překročení se odpad stává nebezpečným „POPs odpadem“ a musí s ním být podle toho naloženo (na příklad nesmí být volně vyvážen za hranice států nebo s ním musí být nakládáno tak, aby nedocházelo k formování a uvolňování dalších POPs). Doprovodné technické směrnice² jsou důležité pro určení vhodných metod a možností likvidace odpadů s obsahem POPs. Stávají hodnota LPCL pro sumu penta- a oktaBDE (a do budoucna s nejvyšší pravděpodobností i dekaBDE) činí 50 nebo 1000 ppm a pro HBCD 100 nebo 1000 ppm. Strany úmluvy mají v tento moment možnost vybrat si jednu ze dvou mezí pro BFRs a tu implementovat do národní legislativy (Nařízení o POPs č. 850/2004, případně prováděcí předpisy k zákonu o odpadech).

Tabulka 2: Legislativní limity pro obsah BFRs ve výrobcích a odpadu (ppm)

BFR	Nařízení POPs		RoHS	REACH	LPCL
	výrobek	recyklovaný výrobek	elektronika	výrobek	odpady
Σpenta+oktaBDE	10	1000			50 nebo 1000
dekaBDE*	Bude aktualizováno	Bude aktualizováno		1000 (od roku 2019)	Bude součástí LPCL pro penta- a oktaBDE
Σpenta+okta+dekaBDE+PBB			1000		
HBCD	100			Povinnost autorizace	100 nebo 1000

*DekaBDE byl na seznam látek Stockholmské úmluvy zařazen až v roce 2017. DekaBDE se stane s nejvyšší pravděpodobností součástí limitu pro PBDEs, které byly na seznam Stockholmské úmluvy přidány dříve (penta a oktaBDE). Limit bude aktualizován spolu s Nařízením o POPs.

Důsledky mezer v legislativě týkající se bromovaných zpomalovačů hoření

Navzdory existující mezinárodní i evropské legislativě řada studií prokázala výskyt BFRs v nových výrobcích a vybavení domácnosti zahrnující hračky pro děti, termohrnky, obaly, kuchyňské náčiní nebo podložky pod koberce (Puype a kol., 2015; Ionas a kol., 2014; Samsonek a Puype, 2013; Rani a kol., 2014; DiGangi a kol., 2011). Nalezené koncentrace BFRs dokládají, že se nejedná o záměrně ošetřené výrobky zakázanou chemikálií, ale důsledek recyklace materiálů s obsahem těchto toxických látek (UNEP, 2016). Ukončení recyklačních výjimek má proto zabránit rozšiřování BFRs do výrobků, ve

² Zpracování technických směrnic delegovala Stockholmská úmluva na Basilejskou úmluvu o přeshraničním pohybu nebezpečných odpadů. Pro jejich přípravu je ustavena expertní skupina, která je pravidelně aktualizuje. Směrnice jsou dostupné na stránkách Basilejské úmluvy <http://www.basel.int>.

kterých se dříve nevyskytovaly, a neztratit kontrolu nad pohybem toxických látek v odpadech a výrobcích.

Přísné limity pro odpad (LCPL) mohou rovněž omezit množství kontaminovaných materiálů, které vstupují do recyklačního řetězce. Obzvláště v případě, kdy neexistují národní předpisy, mohou být přísné LPCL jediným mechanismem sloužícím k prevenci rozsáhlých přeshraničních pohybů výrobků a odpadů kontaminovaných POPs, např. vyvážení nebezpečných odpadů z Evropy a rozvinutých zemí do rozvojových zemí.

Elektroodpad – zdroj kontaminace recyklovaných výrobků

Odpadním materiálem s významným zastoupením bromovaných zpomalovačů hoření a těžkých kovů je elektroodpad. Elektrická a elektronická zařízení jsou složena především z kovových částí, ale většina těchto zařízení je uložena v plastových krytech a skříních, druhým materiálem s nejvyšším zastoupením je tedy plast. Průzkum výskytu tzv. RoHS substancí (látek zakázaných v elektronice tzv. RoHS direktivou = kadmium, chrom, rtuť, olovo, polybromované difenylethery PBDEs, polybromované bifenyly PBB) ukázal, že ve směsném plastu pocházejícím z elektroodpadu jsou vždy přítomné RoHS substance (Wäger a kol., 2012). Plastové kryty elektrických a elektronických zařízení využívaly olovo jako stabilizátor a pigment, kadmium jako pigment a také antimon jako katalyzátor pro zpomalovače hoření. Odhaduje se, že 20-25 % hm. elektrických a elektronických zařízení tvoří plasty ošetřené zpomalovači hoření (Triantou a Tarantili, 2012; Hedemalm a kol., 1995) a 80% z nich těmi bromovanými (ENEA, 1995). Autoři zjistili, že směsný plast s vysokou průměrnou koncentrací bromovaných zpomalovačů hoření pochází z krytů drobného domácího vybavení pracujícího s vysokými teplotami (např. toustovače, fény a žehličky na vlasy), ve kterých je hojně zastoupen dekaBDE, z CRT monitorů obsahujících okta- a dekaBDE a ze spotřební elektroniky, především z CRT televizorů ošetřených dekaBDE. Mezi dva nejobvyklejší plastové polymery používané v elektronice patří akrylonitril-butadien-styren (ABS) a nárazuvzdorný polystyren (HIPS) (Maris a kol., 2015; Peeters a kol., 2014). Využití polymerů vedle HIPS a ABS je popsáno v tabulce 3. Obecně se jedná o materiály s lepšími mechanickými a teplotními vlastnostmi než u „běžných“ plastů používaných v obalových materiálech, proto jsou atraktivními pro následnou recyklaci.

Tabulka 3: Typické využití jednotlivých plastových polymerů v elektrických a elektronických zařízeních (Zdroj: EC DG ENV, 2011; upraveno)

Polymer	Využití
ABS (akrylonitril-butadien-styren)	Kryty telefonů, drobné domácí vybavení, mikrovlnné trouby, tenké a další jiné monitory
HIPS (nárazuvzdorný polystyren)	Komponenty v ledničkách (police), kryty domácího vybavení, zpracování dat a spotřební elektronika
Polykarbonát (PC)	Kryty kancelářského IT vybavení, osvětlení, vybavení domácnosti
Epoxy pryskyřice	Tištěné spoje
Polypropylen (PP)	Vnitřní komponenty elektroniky, myček na nádobí a praček, kryty drobné domácí elektroniky (kávovarů, žehliček)

Polymer	Využití
Polyfenol (PPO; kombinace HIPS a ABS)	Kryty spotřební elektroniky (televizorů, počítačových monitorů) a drobného domácího vybavení (fénů na vlasy), komponenty televizorů, počítačů, tiskáren a kopírek
PC/ABS	Kryty kancelářského IT vybavení a drobné domácí elektroniky (varné konvice, holicí strojky)
Polyuretanová pěna (PUR)	Izolace ledniček a myček nádobí

Metody separace plastů s obsahem bromovaných zpomalovačů hoření

V laboratorních podmínkách vyžaduje identifikace jednotlivých BFRs metody plynové chromatografie/hmotnostní spektrometrie (GC/MS). Ta je ovšem pro účely recyklačních firem příliš zdoluhavá a nákladná. Nenákladné, ale na čas náročnější jsou manuální separace (podle značení, typu výrobku). V podmínkách recyklačních firem se zpravidla volí metody separace BFRs plastu na základě celkové koncentrace bromu (CENELEC, 2014). Pro zajištění odolnosti plastů vůči požáru jsou bromované zpomalovače hoření vyjádřené koncentrací bromu v jednotlivých materiálech následující: 6-10% HIPS, 4,5% PC (pro zajištění maximální nehořlavosti, polykarbonáty vykazují nízkou hořlavost samy o sobě) a 6,8-9,6% ABS (Weil and Levchik, 2009). V evropských poměrech je zpravidla plast s méně než 2000 ppm Br ve shodě s RoHS direktivou (Haarman a Gasser, 2016). V těchto podmínkách je dobře využitelná rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF), spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS), infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) nebo jiskrová spektrometrie (sliding spark). Mezi otestované mechanické metody patří separace na základě odlišných hustot (sink and float) nebo rentgenová transmisie. Jednotlivé metody separace jsou blíže vysvětleny níže.

Značení plastů pomocí kódu zahrnujícího informaci o zpomalovači hoření

Značení plastů na základě ISO 11469 (standard samotný) a ISO 1043 (kódování) nese informaci o základním materiálu (plastovém polymeru), plnidle, plastifikátoru a zpomalovači hoření. Kódy 18-21 jsou používány pro PBDEs a 14-15 pro HBCD. Další BFRs mohou být ukryty pod kódy 16 a 17 (aromatické BFRs), 22 (alifatické halogenované zpomalovače) a 42 (bromované na bázi fosforu).

Separace podle typu výrobku

CRT televize a monitory vyrobené z ABS a HIPS obsahují BFRs v koncentracích nad 1000 ppm (Wäger a kol., 2012). Autoři dále rozlišují zahřívající se domácí spotřebiče a tiskárny z ABS a HIPS, které s nejvyšší pravděpodobností obsahují BFRs v koncentracích okolo 1000 ppm.

Separace na základě odlišných hustot (sink and float)

Metoda využívá znalosti různých hustot plastových materiálů. Přetříděné plasty jsou ponořeny do slané (NaCl) lázně o hustotě 1,08-1,1 g/cm³ – frakce plovoucí na hladině je BFRs prostá, hustší frakce na dně lázně naopak obsahuje BFRs (Haarman a Gasser, 2016). Autoři vyhodnotili úspěšnost separace

na více než 95%. Tato metoda je zejména vhodná pro neoficiální recyklační dílny v rozvojových zemích díky nízkým nákladům a snadné proveditelnosti.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenová spektrometrie je nedestruktivní metoda, která je schopná během jedné minuty určit koncentrace jednotlivých prvků (včetně bromu nebo těžkých kovů) v testovaném materiálu. Přístroj vysílá rentgenový paprsek do analyzovaného materiálu a měří emitované záření, které je pro dané prvky specifické. Přístroje zpravidla pracují s detekčním limitem pro brom (Br) 10 ppm. Jsou schopné měřit absolutní obsah chemických prvků a nerozlišují, zda jsou ve sloučeninách anebo čisté formě.

Rentgenová transmise (XRT)

Metoda rentgenové transmise je založena na snímkování materiálu za pomoci rentgenu a jeho automatickém třídění. Používá se v německých a švýcarských třídírnách odpadu (Stockholm Convention, 2017).

Laserové metody (LIBS/LIPS/LIMES)

Laserové metody (např. spektrometrie laserem buzeného plazmatu; LIBS) jsou podobně jako XRF metody schopné určit prvkové složení materiálu. Přístroje vysílají laserový paprsek k testovanému materiálu, který zajistí jeho odpar a excitaci do plazmy. Spektrální čáry ultrafialové části spektra jsou pro jednotlivé prvky specifické. Metoda je schopna detekovat brom (Br) v koncentracích nad 1,5% (Freegard a kol., 2006).

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. Dle Brukera (2009) je schopna detekovat brom (Br) od koncentrací 5%.

Jiskrová spektrometrie (sliding spark)

Tato metoda pomáhá na základě vyslané jiskry vypařit malé množství testovaného materiálu za současného vyzáření světla. Kvantifikace je založena na pro prvek charakteristickém vyzáření energie ve viditelné části spektra.

Metodika

V běžných obchodních řetězcích, maloobchodech a tržnicích v Praze a Moravskoslezském kraji bylo zakoupeno 31 výrobků z černého plastu určených k péči o vlasy nebo sloužících jako ozdoby do vlasů. Černý plast byl vybrán jako možná indikace recyklovaného materiálu – výrobci zpravidla z technických a estetických důvodů (aby zanikla barevná různorodost materiálu) barví recyklovaný plast na černo. Za pomoci ručního rentgenového přístroje NITON XL3t 800 byla ve vzorcích stanovena koncentrace bromu. Osm vzorků s koncentrací vyšší než 300 ppm bromu (fotografie vzorků v příloze 1) bylo analyzováno na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze (VŠCHT) na přítomnost PBDEs a HBCD. Bromované zpomalovače hoření se extrahovaly n-hexanem a výluh se přenesl do isooktanu. Identifikace a kvantifikace zpomalovačů hoření se prováděla pomocí plynové chromatografie / hmotnostní spektrometrie za použití elektronové ionizace (GC-MS/MS-EI). Hlavní složky kongenerů uvedených na seznamu podle Stockholmské úmluvy se analyzovaly s detekčním limitem 0,1 ppb pro PBDEs a 3 ppb pro HBCD.

Výsledky

Laboratorní analýzou 8 vzorků výrobků pro péči o vlasy nebo určených do vlasů z černého plastu se ukázalo, že všechny obsahují oktaBDE i dekaBDE, dva vzorky navíc HBCD v koncentracích vyšších než 1 ppm (viz tabulka 4). Složení (přítomnost okta a dekaBDE) a koncentrace BFRs (v řádech desítek, stovek, v maximu 513 ppm oktaBDE a 1402 ppm dekaBDE) ve vzorcích poukazuje na skutečnost, že se jedná o předměty vyrobené z recyklovaného plastu elektroodpadu a to z následujících důvodů: 1) samotné předměty péče o vlasy a vlasové ozdoby se zpomalovači hoření neošetřují, protože to bezpečnostní standardy nevyžadují, 2) pro zajištění nehořlavosti materiálu by bylo zapotřebí využít vyšší koncentraci zpomalovače (viz kapitola Využití bromovaných zpomalovačů hoření).

Pokud by se jednalo o zboží, které není vyrobené z recyklátu, nesplňovalo by v 7 případech nařízení o POPs pro oktaBDE. Pokud by se jednalo o elektroniku, ochrannou legislativní mez by překročil jeden výrobek z důvodu vysoké koncentrace dekaBDE (1402 ppm). Tento výrobek by přesáhl i mez stanovenou evropskou legislativou REACH a ve chvíli, kdy by se stal odpadem a my se přiklonili k ochrannému limitu 1000 ppm pro součet penta-, okta- a dekaBDE, bude považován za nebezpečný odpad s obsahem POPs. Pokud by se tyto výrobky staly odpadem a přiklonili bychom se k z hlediska ochrany zdraví preferovanému ochrannému limitu 50 ppm pro součet penta-, okta- a dekaBDE, mohlo by být sedm z nich považováno za nebezpečný odpad s obsahem POPs.

Tabulka 4: Výsledky stanovení bromu rentgenovým spektrometrem a bromovaných zpomalovačů hoření za použití GC-MS/MS-EI (ppm)

Kód vzorku	JI_04	SIX_02	DM_02	JI_12	STR_02	BL_04	BL_05	ROS_02
Vzorek	skřípec do vlasů	skřípec do vlasů	čelenka	čelenka	ozdoba na culík	kartáč na vlasy	hřeben	hřeben
Br	15848	2273	307	1033	758	1205	7308	1357
PentaBDE*	0,06	0,14	<0,0005	0,05	0,17	0,42	1,23	0,08
OktaBDE**	35,44	220,71	1,51	30,69	31,58	55,86	513,65	31,33
DekaBDE***	147,61	1 402,59	6,43	204,14	67,34	132,15	147,55	200,16
ΣPBDEs	183,11	1 623,44	7,94	234,88	99,09	188,42	662,42	231,57
HBCD****	<0,01	7,71	<0,01	5,20	0,02	0,04	0,09	0,10

*PentaBDE je dán součtem kongenerů BDE 28, 47, 49, 66, 85, 99 a 100

**OktaBDE je dán součtem kongenerů BDE 153, 154, 183, 196, 197, 203, 206 a 207

***DekaBDE je dán koncentrací BDE 209

****HBCD je dán součtem α-HBCD, β-HBCD a γ-HBCD

Diskuze

Porovnání výsledků s dalšími studii

Uvedené údaje dokládají, že toxické chemikálie používané jako zpomalovače hoření, nacházející se v elektronickém odpadu, jsou přítomné v plastových výrobcích péče o vlasy a v ozdobách do vlasů na českém trhu. Výsledky doplňují předchozí zjištění IPENu a Arniky (DiGangi a kol., 2017) shrnuté v tabulce 5. Shodná studie poukázala na kontaminaci recyklovaných rubikových kostek, hraček pro děti a termohrnku zakoupeného v České republice. Na znečištění termohrnků s černým plastovým vnitřkem vyrobeným z recyklátu a kuchyňského náčiní přicházejícího do kontaktu s potravinami již dříve upozornil tým českých autorů (Samsoněk a Puype, 2013; Puype a kol., 2015).

Tabulka 5: Přítomnost PBDEs a HBCD (ppm) ve výrobcích zakoupených v České republice dle studie DiGangi a kol., 2017

Výrobek	OktaBDE	DekaBDE	HBCD
Spona do vlasů 1	19	18	1
Spona do vlasů 2	18	18	5
Čelenka 1	9	33	0,5
Čelenka 2	102	78	19
Čelenka 3	107	195	24
Hřeben	6	5	0,1

Na znečištění hraček bromovanými zpomalovači hoření poprvé ukázal průzkum Chen a kol. (2009), který našel penta, okta, dekaBDE a jiné zpomalovače hoření v 80 % vzorků plastových dětských hraček. Později našel Ionas a kol. (2014) PBDEs v hračkách vyrobených z recyklovaných plastů na trhu v Belgii. Jediný kongener oktaBDE byl nalezen ve 22 % hraček a dekaBDE v 16 % z nich.

Kontaminované ozdoby do vlasů, hračky i zboží přicházející do kontaktu s jídlem – důsledek recyklace nevytříděného odpadu s POPs

Výše uvedené studie demonstrují, že kontaminace recyklovaných výrobků bromovanými zpomalovači hoření není problém pouze českého, ale i evropského a mezinárodního trhu. Sekretariát Stockholmské úmluvy při zkoumání tohoto problému uvedl, že výše uvedená množství (včetně těch zjištěných v naší studii) jsou nižší než koncentrace zpomalovačů hoření záměrně přidávaných do elektronických a dalších výrobků pro omezení hořlavosti materiálu, což potvrzuje skutečnost, že zkoumané látky byly do výrobků zaneseny v důsledku recyklace (UNEP, 2016). Obrázek dokresluje analýzy toků pentaBDE a oktaBDE v Nizozemsku, kterou vypracovali Leslie a kol. (2013). Zjistili, že 22 % PBDEs přítomných v odpadních elektrických a elektronických zařízeních pravděpodobně skončí v recyklovaných plastech. V Austrálii našla analýza 1714 plastových výrobků nebo součástí do

televizorů a malých zařízení kongenery oktaBDE ve 31 % z nich, v koncentracích v rozmezí od 51 do 68045 ppm (Gallen et al. 2014). K recyklaci materiálů obsahujících POPs a kontaminaci nových výrobků dochází rovněž v případě recyklace polyuretanových pěn z matrací a čalounění, které jsou recyklovány do podložek pod koberce (DiGangi a kol., 2011). Kontaminace recyklovaného zboží je důsledkem existence recyklačních výjimek umožněných Stockholmskou úmluvou. Naplňuje se předpověď odborné komise pro posuzování POPs (POPs Review Committee; POPRC), která varovala, že v důsledku recyklace toxických PBDEs dojde ke kontaminaci široké škály výrobků a odpadních toků, ze kterých nebude odstranění PBDEs možné z technických a ekonomických důvodů (UNEP, 2010b).

Nutnost okamžitého ukončení recyklačních výjimek

Výsledky naší studie jsou v souladu se závěry POPRC, který předpověděl, že recyklační výjimky pro PBDEs povedou ke kontaminaci zboží, ve kterém budou PBDEs obtížně vystopovatelné a odstranitelné z technických a ekonomických důvodů. Na rozdíl od výrobků záměrně ošetřených PBDEs v době před jejich zákazem, ztrácíme u recyklovaného zboží informaci, v jakých koncentracích tyto látky do nových výrobků vstupují a jaké typy zboží jimi mohou být kontaminovány.

Pokud vezmeme v úvahu fakt, že penta- a oktaBDE byly v Evropské unii zakázány v roce 2004 a životnost čalounění je zhruba 10 let a životnost automobilových aplikací zhruba 16 let, vstoupí většina odpadu s obsahem pentaBDE do odpadních toků do roku 2020 (UNEP, 2016). Pokud se podíváme na životnost elektroniky s oktaBDE, vyskytujeme se nyní krátce za vrcholem vstupu oktaBDE do odpadních a recyklačních toků (EC, 2014). Pokud tedy nechceme nechat všechny dosavadní zásoby penta- a oktaBDE neřízeně kolovat v odpadech a novém zboží, je třeba zajistit okamžité zastavení recyklačních výjimek pro tyto toxické chemikálie.

Nutnost striktního nastavení limitu pro POPs v odpadech (LPCL)

Z legislativního hlediska nebude koloběh toxických BFRs v odpadech, výrobcích a jejich uvolňování během souvisejících procesů ukončeno, dokud nebude nastaven striktní ochranný limit pro odpady (LPCL). Ten znemožní volné využívání elektroodpadu s PBDEs pro recyklaci nebo jeho vývoz do rozvojových zemí. Tuto praxi prokázali Breivik et al. (2011) a Wong et al. (2008) na exportu odpadů s obsahem POPs do Afriky a Asie. Dle UNEP (2016) se odhaduje, že alespoň 50 % odpadních elektrických a elektronických zařízení se v EU shromažďuje mimo oficiální systémy zpětného odběru a část z tohoto množství se poté vyváží do rozvojových zemí jako použitá zařízení nebo nelegálně jako odpad. Nelegální export vychází hlavně z Evropy, Severní Ameriky, Japonska, Austrálie a USA a jeho obvyklý cíl je v Asii (včetně Číny, Hongkongu, Indie, Thajska, Pákistánu a Vietnamu) a v Africe (včetně Ghany, Nigérie a Beninu). Evropská unie tedy na jednu stranu zpřísňuje limity pro zboží přicházející na evropský trh, ale na straně druhé stimuluje vývoz evropského toxického odpadu do zemí třetího světa. Studie ukazují, že recyklace elektroodpadu s PBDEs v nezajištěných podmínkách rozvojových zemí nebo zemí nedisponujících adekvátními technologiemi a ochranou zaměstnanců vede k jejich uvolňování do okolního prostředí a formaci bromovaných dioxinů (Sthiannopkao a Nnoron a Wong, 2012; Wu a kol., 2008; Zhao a kol., 2009; Osibanjo a Nnorom, 2007).

Spolu s vágně nastaveným LPCL je umožněn nejen vývoz nebezpečného odpadu z evropských zemí, ale především neúměrné zatížení lidského zdraví žen a dětí pracujících v neoficiálním recyklačním sektoru a životního prostředí v cílových zemích. Mírný limit LPCL tuto praxi zachová a zbytečně vystaví další generace vysoce toxickým POPs, protože se kontaminované materiály budou moci převážet bez omezení jako materiály určené k recyklaci nebo jako výrobky. Jak se ukazuje v naší studii, POPs se mohou díky nedostatečnému LPCL vracet do evropských domácností v podobě recyklovaných výrobků.

Separace plastů s BFRs - technologie

Častým argumentem pro pokračování recyklačních výjimek pro odpad s obsahem bromovaných zpomalovačů hoření je tvrzení, že neexistují technické kapacity, které by umožnily separaci plastů ošetřených zpomalovači. Studie Haarmana a Gassera (2016) i technické dokumenty Stockholmské úmluvy (Stockholm Convention, 2017) ukazují opak a demonstrují možnost využití separačních metod dokonce i v neoficiálních recyklačních zařízeních v Indii. Jako vhodné metody ve středoevropských podmínkách se ukazují rentgenová fluorescence nebo transmisie (XRF, XRT), laserové metody plasmatické spektrometrie (LIBS/LIPS/LIMES) nebo jiskrová a infračervená spektrometrie. V této studii byla využita metoda rentgenové spektrometrie (XRF), která na základě zvýšené koncentrace bromu správně odhalila materiály s obsahem bromovaných zpomalovačů hoření. U vzorků, ve kterých rentgenový spektrometr určil koncentraci bromu v řádech tisíců ppm, byla posléze laboratorními metodami ověřena koncentrace PBDEs v řádech stovek ppm. Někteří autoři také používají metodu rentgenové spektrometrie k proměření obsahu antimonu ve výrobku, neboť oxid antimonitý je často využíván jako doprovodná látka k halogenovaným zpomalovačům hoření (Morf a kol., 2005; Sindiku a kol., 2014).

Materiály, které jsou některou z výše uvedených metod nebo jejich kombinacemi separovány a odstraněny z oběhu, je třeba zlikvidovat tak, aby nedocházelo k uvolnění a formaci dalších POPs. Jako nevhodné pro likvidaci materiálů s BFRs se ukazují spalovací technologie (spalovny odpadů, cementářské pece apod.), během kterých dochází k formaci bromovaných dioxinů (Miyake a kol., 2012, Wang a kol., 2010). Za vhodnou technologii je možné považovat oxidaci superkritickou vodou (Liu a kol., 2016) anebo proces Creasolv® (Schlummer a kol., 2008) v kombinaci s některou z nespalovacích technologií (IPEN Dioxin, PCBs and Waste WG, 2010).

Alternativy k bromovaným zpomalovačům hoření

Požární bezpečnost je klíčovým faktorem při posuzování budoucího využití zpomalovačů hoření. Po přezkoumání relevantnosti požadavků daných bezpečnostními směrnici by měly být standardy splněny za použití netoxických alternativ k bromovaným zpomalovačům hoření. Projekt ENFIRO³, technické směrnice Stockholmské úmluvy (Stockholm Convention, 2017) nebo kolektiv autorů okolo Segeva (2009) zkoumající náhrady bromovaných zpomalovačů hoření dochází k závěru, že existují chemické alternativy ke všem zásadním aplikacím této skupiny chemických látek. O některých

³ <http://www.enfiro.eu/>

z nehalogenovaných alternativ je toho ovšem v současnosti zatím znáno velice málo, a proto by měla být z důvodů předběžné opatrnosti upřednostňována nechemická řešení pro dosažení nehořlavosti. Mezi ty patří volba materiálu s nehořlavými vlastnostmi a úprava designu výrobků (např. kov, chytré, teplu odolné plasty nebo intumescentní neboli bobtnající nátěry a jiné bariérové systémy)⁴. Správná volba materiálu i design výrobků jsou pilíře nové evropské strategie oběhového hospodářství (cirkulární ekonomiky)⁵. Výrobci by měly být stimulováni ke sdílení zkušeností o použití alternativ k halogenovaným (bromovaným a chlorovaným) zpomalovačům hoření navzdory statutu obchodního tajemství. Existence veřejně dostupných informací o alternativách k toxickým zpomalovačům hoření je v procesu jejich nahrazování naprostou nezbytností.

⁴ <http://ecostandard.org/>

⁵ http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm

Závěry a doporučení

Laboratorní analýzou 8 vzorků výrobků pro péči o vlasy nebo ozdob do vlasů z černého plastu vyselektovaných z 31 vzorků podle celkového obsahu bromu přesahujícího 300 ppm se ukázalo, že všechny obsahují oktaBDE i dekaBDE, bromované zpomalovače hoření používané v elektronice. Složení a koncentrace těchto látek ve výrobcích poukazuje na skutečnost, že se nejedná o záměrné ošetření výrobku danou chemikálií, ale důsledek recyklace plastu pocházejícího z elektroodpadu do tohoto typu výrobků. Jedná se tak o cestu, kterou se dostávají toxické, ale legislativou nedostatečně regulovaná látka, do nových výrobků.

Pokud by nebyly naše předměty vyrobeny z recyklátu, nesplňovaly by v 7 případech nařízení o POPs pro oktaBDE. Pokud by se jednalo o elektroniku, ochrannou legislativní mez by překročil jeden výrobek z důvodu vysoké koncentrace dekaBDE (1402 ppm). Tento výrobek by přesáhl i mez stanovenou evropskou legislativou REACH. Pokud by se tyto výrobky staly odpadem a přiklonili bychom se k ochrannému limitu 50 ppm (v součtu pro penta-, okta- a dekaBDE), mohlo by být sedm z nich považováno za nebezpečný odpad s obsahem POPs.

Opatření, která mohou ukončit koloběh toxických bromovaných zpomalovačů hoření v odpadu, výrobcích a životním prostředí jsou:

1. Ukončení recyklačních výjimek zavedených Stockholmskou úmluvou/Evropským nařízením o POPs pro materiály obsahující penta- a oktaBDE
2. Ukončení výjimek zavedených Stockholmskou úmluvou umožňujících používání dekaBDE v některých aplikacích, obzvláště v situaci, kdy jsou k nim dostupné alternativy
3. Nastavení ochranného limitu pro odpady na úrovni 50 ppm pro sumu PBDEs, která znemožní vyvážení toxického odpadu za hranice a tím i ohrožování zdraví lidí pracujících v recyklačním sektoru v rozvojových zemích
4. Separace plastů s obsahem PBDEs z odpadního materiálu, obzvláště za situace, kdy existují vhodné separační technologie
5. Používání stejných chemických bezpečnostních standardů pro výrobky z prvotních surovin i recyklovaných materiálů
6. Zavedení značení složení výrobků jako je tomu u potravin nebo kosmetiky, které umožní spotřebiteli vybrat si zboží, které je pro něj příznivé, a které usnadní následnou separaci odpadu
7. Dodržování principů evropské chemické legislativy, která umožňuje vyrábět pouze z látek, u kterých jsou známy jejich vlivy, a nebyla potvrzena toxicita. Bromované ani chlorované zpomalovače hoření není možné za dodržení těchto principů ve výrobě použít.
8. Aktivní prosazování konceptu cirkulární ekonomiky, např. zajištění ekologického designu výrobků (opravitelnost, snadná recyklovatelnost bez toxických látek atp.).

Literatura

AMAP (2017). Chemicals of Emerging Arctic Concern. Summary for Policy-makers.

<https://www.amap.no/documents/doc/Chemicals-of-Emerging-Arctic-Concern.-Summary-for-Policy-makers/1533>

Breivik K, Gioia R, Chakraborty P, Zhang G, Jones KC (2011). Are Reductions in Industrial Organic Contaminants Emissions in Rich Countries Achieved Partly by Export of Toxic Wastes? *Environmental Science & Technology* 45 (21): 9154-9160.

Bruker (2009). Identification of brominated flame retardants in polymers. Application Note AN # 59 in Guidance on best available techniques and best environmental practices for the recycling and disposal of articles containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention, updated January 2017 (re-issued for technical reasons in March 2017), <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-BATBEP-GUID-PBDE-201703.En.pdf>.

Chen SJ, Ma YJ, Wang J, Chen D, Luo XJ, Mai BX (2009). Brominated flame retardants in children's toys: concentration, composition, and children's exposure and risk assessment. *Environmental Science and Technology* 43 (11): 4200-4206.

DiGangi J, Strakova J, Watson A (2011). A Survey of PBDEs in Recycled Carpet Padding. Dioxin, PCBs, and Wastes Working Group, IPEN — duben 2011, <http://ipen.org/sites/default/files/documents/A-survey-of-PBDEs-in-recycled-carpet-padding.pdf>

DiGangi J, Strakova J, Bell L (2017). POPs Recycling Contaminates Children's Toys with Toxic Flame Retardants, studie IPEN u a Arniky, <http://english.arnika.org/publications/bfrs-in-toys-2017>

European Commission (2014). Union's Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/NIPTransmission/tabid/253/ctl/Download/mid/13658/Default.aspx?id=60&ObjID=20001>

European Commission DG Environment (2011). Plastic Waste in the Environment, <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf>

ENEA, Italian National Agency for New Technology (1995). Priority Waste Streams: Waste From Electrical and Electronic Equipment, Energy and the Environment, https://www.epa.ie/pubs/reports/waste/stats/EPA_National_Waste_Report_19952.pdf

Freeguard K, Morton R, Tan G (2006). Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report, ISBN 1-84405-315-6, <http://www.wrapcymru.org.uk/sites/files/wrap/BrominatedWithAppendices.3712.pdf>

Gallen C, Banks A, Brandsma S, Baduel C, Thai P, Eaglesham G, Heffernan A, Leonards P, Bainton P, Mueller JF (2014). Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products." *Science of the Total Environment* 491-492: 255-265.

Haarman A, Gasser M (2016). Managing hazardous additives in WEEE plastic from the Indian informal sector, a study on applicable identification and separation methods. Sustainable Recycling Industries (SRI) Switzerland, ISBN 978-3-906177-13-7.

Hedelmalm P, Carlsson P, Palm V (1995). A survey of the contents of material and hazardous substances in electric and electronic products. TemaNord: 554, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.

Ionas AC, Dirtu AC, Anthonissen T, Neels H, Covaci A (2014). Downsides of the recycling process: Harmful organic chemicals in children's toys. Environment International 65: 54-62.

IPEN Dioxin PCBs and Waste Working Group (2010). Solutions for the Destruction of POPs Wastes. IPEN - Dioxin, PCB and Waste WG Fact-sheet. Prague, IPEN Dioxin, PCBs and Waste Working Group: 6. V českém překladu na: <http://arnika.org/nespalovaci-likvidace-pops>

Janssen, S (2005). Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern, Health Care Without Harm, <https://noharm-uscanada.org/documents/brominated-flame-retardants-rising-levels-concern>

Leslie HA, Leonards PEG, Brandsma SH, Jonkers N (2013). IVM/IVAM Report: 13-16.

Liu K, Zhang Z, Zhang FS (2016). Advanced degradation of brominated epoxy resin and simultaneous transformation of glass fiber from waste printed circuit boards by improved supercritical water oxidation processes. Waste Management 56: 423-430.

Maris E, Botané P, Wavrer P, Froelich D (2015). Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France, Minerals Engineering 76, 28-37.

Miyake Y, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Fujimine Y, Amagai T (2012). Concentration profiles of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas, bottom ash, and fly ash from waste incinerators. Organohalogen Compounds 74: 636-639.

Morf LS, Tremp J, Gloor J, Huber Y, Stengele M, Zennegg M (2005). Brominated Flame Retardants in Waste Electrical and Electronic Equipment: Substance Flows in a Recycling Plant, Environmental Science & Technology 39 (22), 8691-8699.

Osibanjo O, Nnorom IC (2007). The challenge of electronic waste (e-waste) management in developing countries, Waste Management & Research 25 (6), 489 – 501.

Peeters JR, Vanegas P, Devoldere T, Dewulf W, Duflou J (2014). Design for Closed Loop Recycling of Housing Plastics, Proceedings of the International Symposium on Sustainable Systems and Technologies, ISSN 2329-9169.

Pulkrabová J, Hajšlová J, Poustka J, Kazda R (2007). Fish as Biomonitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Czech Aquatic Ecosystems: Pollution of the Elbe River Basin, Environmental Health Perspectives 115: 28-34.

Puype F, Samsonek, J, Knoop J, Egelkraut-Holtus M, Ortlieb M (2015). Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market. Food Additives & Contaminants: Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment 32: 410-426.

Rani M, Shim WJ, Han GM, Jang M, Song YK, Hong SH (2014). Hexabromocyclododecane in polystyrene based consumer products: An evidence of unregulated use. *Chemosphere* 110: 111-119.

Samsonok J and Puype F (2013). Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30 (11): 1976-1986.

Segev O, Kushmaro A, Brenner A (2009). Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence and Biodegradability). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6(2), 478–491. <http://doi.org/10.3390/ijerph6020478>

Sindik O, Babayemi J, Osibanjo J, Schlummer M, Schlupe M Weber R (2012). Assessing BFRs and POP-PBDEs in e-waste polymers in Nigeria. *Organohalogen Compounds*. 74. 1320-1323.

Sindik O, Babayemi J, Osibanjo O, Schlummer M, Schlupe M, Watson A, Weber R (2015). Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria, *Environmental Science and Pollution Research* 22: 14489–14501.

Sepúlveda A, Schlupe M, Renaud FS, Kuehr M, Hagelüken R, Gerecke AC (2010). A Review of the Environmental Fate and Effects of Hazardous Substances Released from Electrical and Electronic Equipment During Recycling: Examples from China and India. *Environmental Impact Assessment Review* 30: 28-41.

Schlummer M, Mäurer A, Danon-Schaffer M (2008). Using the Creasolv® process to recycle polymers from Canadian waste plastics containing brominated flame retardants. *Organohalogen Compounds* 70: 2139-2142.

Sthiannopkao S, Wong MH (2012). Handling E-Waste in Developed and Developing Countries: Initiatives, Practices, and Consequences. *The Science of the total environment*, 1147-1153.

Stockholm Convention (2017). Guidance on best available techniques and best environmental practices for the recycling and disposal of articles containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention, updated January 2017 (re-issued for technical reasons in March 2017), <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-BATBEP-GUID-PBDE-201703.En.pdf>

Toxics Link (2016). WEEE Plastic and Brominated Flame Retardants: A report on WEEE plastic recycling, <http://toxicslink.org/?q=content/weee-plastic-and-brominated-flame-retardants>

Triantou MI and Tarantili PA (2012). Plastic materials from e-waste: Classification, processing and reuse. *E-Waste: Management, Types and Challenges*. 1-38.

UNEP (2010a). Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether, <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.6-2-Annex.English.pdf>

UNEP (2010b). Matters related to the implementation of the Convention: listing of chemicals in Annex A, B or C to the Convention, in Annex „Recommendations on the elimination of brominated

diphenyl ethers from the waste stream and on risk reduction for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF)“, <http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP5/COP5Documents/tabid/1268/ctl/Download/mid/4361/Default.aspx?id=88&ObjID=11025>

UNEP (2014). Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its tenth meeting, Addendum: Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE), <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.10-10-Add.2.English.pdf>

UNEP (2016). Report for the evaluation and review of brominated diphenyl ethers listed in Annex A to the Convention, <http://www.brsmeas.org/2017COPs/MeetingDocuments/tabid/5385/ctl/Download/mid/16183/language/en-US/Default.aspx?id=16&ObjID=23367>

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (2011). Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit České republiky. Závěrečná zpráva projektu ekologického sdružení Arnika „Voda živa“, http://arnika.org/soubory/dokumenty/voda/Voda_ziva/Projekt_Voda_ziva_report_final.pdf

Wäger PA, Schlupe M, Müller E, Gloor R (2012). RoHS regulated Substances in Mixed Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment, *Environmental Science & Technology* 2012 46 (2), 628-635.

Wang LC, Hsi HC, Wang YF, Lin SL, Chang-Chien GP (2010). Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environmental Pollution* 158 (5): 1595-1602.

Weil ED and Levchik SV (2009). *Flame Retardants for Plastics and Textiles*, München (Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG), eBook ISBN 978-3-446-43065-5

Wong H, Leung AOW, Chan JKY, Xing GH, Wu SC, Xu Y, Chen LX, Liang Y, Leung CKM (2008). Human body loadings of PCDD/Fs, PBDEs, and PCBs due to uncontrolled e-waste recycling. *Organohalogen Compounds* 70: 946–949.

Wu, J.P., Luo, X.J., Zhang, Y., Luo, Z., Chen, S-j., Mai, B-X., Yang, Z.Y., (2008). Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China, In *Environment International*, Volume 34 (8), 1109-1113.

Zhao YX, Qin XF, Li Y, Liu, PY, Tian M, Yan SS, Qin ZF, Xu, XB, Yang, YJ (2009). Diffusion of polybrominated diphenyl ether (PBDE) from an e-waste recycling area to the surrounding regions in Southeast China, *Chemosphere* 76 (11), 1470-1476.

Příloha 1: Fotografie vzorků





DM 02



JI 04



JI 12



ROS 02



SIX 02



STR 02



Tato publikace vznikla s podporou Ministerstva
životního prostředí a Hlavního města Prahy.
Nemusí vyjadřovat stanoviska dárců.

© Arnika 2017