

Flamskyddsmedel i innemiljön – källor, spridningsvägar och effekter

Flamskyddsmedel i innemiljön

– källor, spridningsvägar och effekter

Många konsumentprodukter behandlas med flamskyddsmedel för att bli mer brandsäkra. Sedan flera flamskyddsmedel visat sig vara skadliga för miljö och hälsa har de förbjudits i Sverige och Europa och istället ersatts av andra, delvis närbesläktade ämnen. Kunskapen om de nya ämnens egenskaper och effekter är begränsad, men de består bland annat av långlivade bromerade och klorerade föreningar, men även fosforbaserade föreningar som är relativt lättnedbrytbara.

Flamskyddsmedel kan via olika transportvägar och processer ta sig ut från produkter, som till exempel datorer och textilier, och sedan ansamlas i bland annat inomhusdamm. En del av dem är flyktiga ämnen, vilket innebär att de lätt sprids till utomhusluften via ventilation, men även mindre flyktiga ämnen kan spridas till utomhusmiljön via mikroskopiska partiklar. Flera flamskyddsmedel kan även tas upp och lagras i människor där de till exempel kan orsaka hormonstörningar.

För att kunna göra korrekta riskbedömningar som kan ligga till grund för åtgärder och rekommendationer behövs ökad kunskap om de källor och spridningsvägar som bidrar till flamskyddsmedlens förekomst i innemiljön. Forskningsprogrammet *Inflame, Indoor contamination with flame retardant chemicals: causes and impacts*, har undersökt utsläpp, spridning, exponering, upptag samt skadliga effekter av substanser som används i flamskyddsmedel.

Forskningsprogrammet *Inflame* har koordinerats av professor Stuart Harrad vid Universitetet i Birmingham, och har innefattat tolv doktorandprojekt samt två post-doc projekt, vilka har utförts vid nio olika universitet och forskningsinstitut i fem olika EU-länder. En översikt över medverkande samt deras huvudsakliga forskningsområde inom programmet finns på sidan 20.

Det huvudsakliga syftet med *Inflame*programmet är att öka förståelsen för hur och i vilken omfattning flamskyddsmedel som används i vanliga konsumentprodukter och byggmaterial tas upp i människan och i vilken mån sådan exponering leder till hälsorisker.

I denna sammanställning presenteras ett urval av de resultat som genererats inom programmet. För detaljerade beskrivningar av metoder, data och resultat hänvisar vi till de publikationer som publicerats inom programmet (se sid 20).



Flamskyddsmedel i produkter och inomhusmiljö

Flamskyddsmedel används i konsumentprodukter för att försvåra antändning av ett material, genom att förhindra gnistbildning, och därmed minska spridning av brand. De används i stor utsträckning inom olika industrier och förekommer i produkter såsom datorer, tv-apparater, kablar, hushålls- och kontorsmaskiner. De material som främst förses med flamskyddsmedel är plaster och textilier.

Flamskyddsmedel kan läcka ut från produkter under tillverkningsprocessen men också när de används eller skrotas.

De första flamskyddsmedlen som användes var ofta metallbaserade föreningar och oorganiska salter, vilka har använts i begränsad mängd ända sedan 1600-talet, och används fortfarande i stor utsträckning. På 1970-talet ökade användningen av organiska flamskyddsmedel. De bromerade

flamskyddsmedlens intåg sammanföll med utfasningen av de strukturellt närbesläktade industrikemikalierna polyklorerade bifenylter (mer kända som PCB), vilka förbjöds då de visats vara skadliga för människor och miljön. I början på 2000-talet förbjöds även flera av de traditionella bromerade flamskyddsmedlen på grund av deras svårnedbrytbarhet och hormonstörande egenskaper. De ersattes av nya ämnen, här kallade nya flamskyddsmedel, som gjorde det möjligt att behålla brandsäkerhetskraven för nya produkter. Kunskapen om dessa flamskyddsmedels eventuella skadeverkningar på människa och miljö är än så länge begränsad.

Organiska flamskyddsmedel tillverkas inte i Sverige utan importeras som kemiska produkter eller som komponenter i textilier, plast och gummi, samt färdiga konsumentvaror.

Flamskyddsmedel i elektronikskrot och leksaker

Vid analyser inom Inflammationprogrammet påträffades flera nya sorters flamskyddsmedel (DOPO, TTBZ-TAZ, PBDPP samt BPA-BDPP) i elektronikskrot och i inomhusdamm. Ett flertal flamskyddsmedel hittades även i leksaker köpta i Belgien men då ofta i halter som inte är tillräckliga för att uppnå flamskyddande effekt. De förhöjda koncentrationerna i leksaker kan bero på att man i produktionen använder återvunnen plast från äldre produkter som behandlats med flamskyddsmedel. Höga halter påträffades särskilt i produkter från Kina.

“De förhöjda koncentrationerna i leksaker kan bero på att man i produktionen använder återvunnen plast från äldre produkter som behandlats med flamskyddsmedel.”

Att mäta flamskyddsmedel i produkter

[elektronikskrot och leksaker]

Inom Inflammationprogrammet har en ny analysmetod för snabb screening och identifiering av flamskyddsmedel i komplexa matriser (till exempel elektronikskrot) tagits fram av forskargruppen vid Vrije Universiteit i Amsterdam. Metoden kombinerar ett flertal existerande analysmetoder och genererar ett system som både minimerar behovet av provupparbetning samt tillåter snabb identifiering och kvantifiering av ingående substanser, vilket kan vara ett viktigt verktyg för uppföljning av bland annat WEEE-direktivet.



Miljöegenskaper hos nya flamskyddsmedel

Inom Inflammationprogrammet har miljöegenskaper hos nya flamskyddsmedel undersökts, till exempel hur långlivade de är och hur långt de transporteras i miljön.

En modellstudie genomförd av forskarna vid IVL Svenska Miljöinstitutet visade att de lättare (låg molekylvikt) av de nya bromerade flamskyddsmedlen samt klor- och bromfria fosforbaserade verkar vara mindre långlivade och ha en lägre potential för långväga transport.

Ur miljösynpunkt skulle de därför kunna utgöra ett bättre alternativ till de traditionella flamskyddsmedlen.

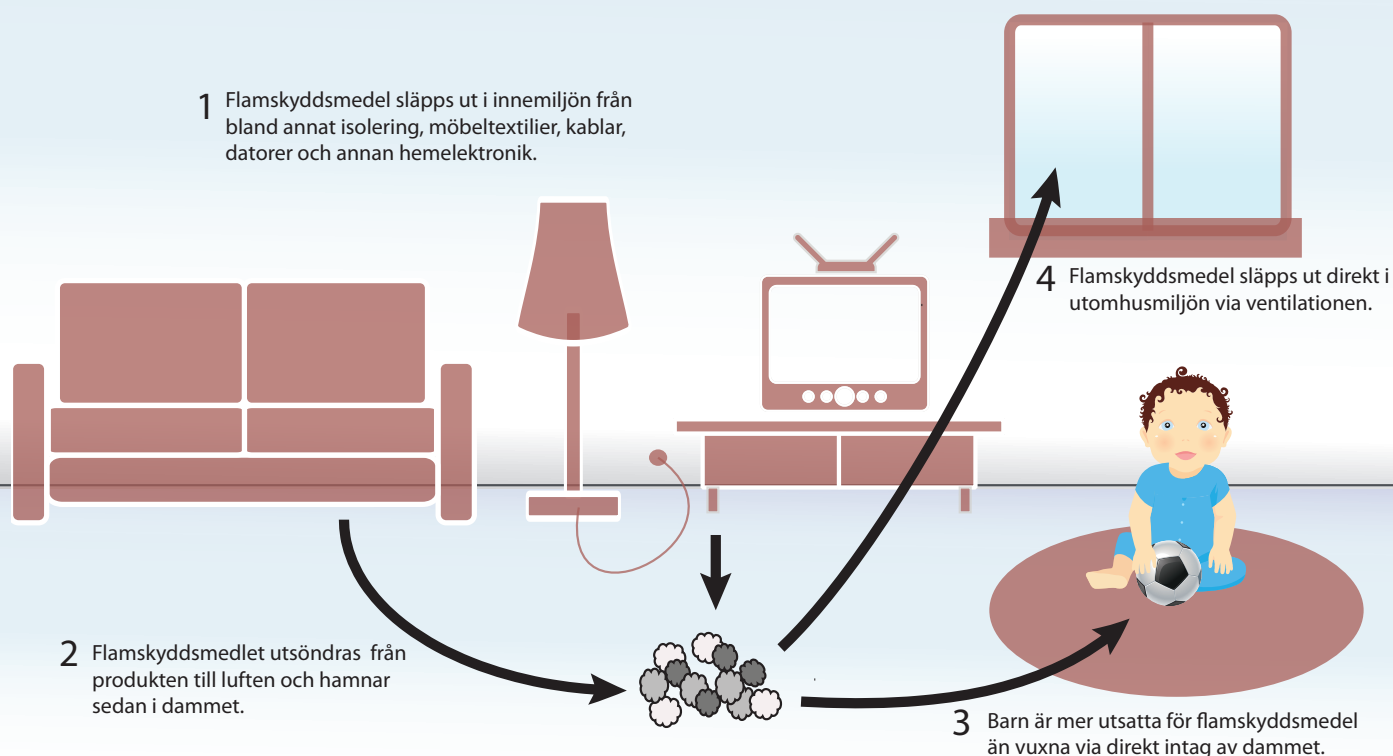
Dock visades att de flesta av de nya bromerade flamskyddsmedel och halogenerade fosforbaserade flamskyddsmedel beter sig på samma sätt som PBDE. Det vill säga de uppvisar liknande egenskaper då de är långlivade och anrikas i näringskedjan, samt har potential för långväga spridning i miljön.

Flamskyddsmedel som studerats inom Inflammationprogrammet

Tabellen visar exempel på traditionella och nya flamskyddsmedel som studerats inom forskningsprogrammet Inflammation.

| | Förkortning | Fullständigt namn | CAS-nummer | Beskrivning |
|--|------------------|--|---|---|
| Traditionella flamskyddsmedel | | | | |
| Bromerade flamskyddsmedel (BFR) | PBDE | Polybromerade difenyletrar | Olika nummer för olika ingående komponenter | Tre tekniska blandningar: pentaBDE och oktaBDE (EU-förbud 2004) samt dekaBDE (förslag till EU-förbud under behandling, tidigast 2016). PentaBDE och OktaBDE upptagna på Stockholmskonventionen sedan 2009. DekabDE utreds för samma ändamål. |
| | BDE 47 | 2,2',4,4'-tetrabromdifenyleter | 5436-43-1 | Komponent som ingår i pentaBDE. Vanligt förekommande i miljö och i levande organismer, inklusive människa. |
| | BDE 209 | Dekabromdifenyleter | 1163-19-5 | Utgör ca 97 % av dekaBDE. Används fortfarande inom EU. Mindre bioackumulerbar och mindre toxisk än lågbromerade BDE. Långlivad i miljö. Vanligt förekommande i inomhusdamm. Kan under vissa förutsättningar brytas ner till lägre bromerade PBDE. |
| | TBBPA | Tetrabrombisfenol A | 79-94-7 | Används i stora volymer i Sverige och EU. Kemiskt bundet till polymeren, därför lägre utsläpp, begränsad förekomst i människa och miljö. Hälsorisker bedöms vara försumbara. |
| | HBCD/HBCDD | Hexabromcyklododekan | 3194-55-6 | Begränsad användning i Sverige, import endast via varor. Misstänkta hormonstörande effekter. Ingår i Stockholmskonventionens Annex A sedan 2013. |
| | HBB | Hexabrombensen | 87-82-1 | Har använts t ex i Japan (350 ton per år mellan 1994-2001). Ingen produktion i EU. |
| Nya flamskyddsmedel | | | | |
| Bromerade flamskyddsmedel (BFR) | DBDPE | Dekabromdifenyletan | 84852-53-9 | Ersättningsämne för dekaBDE. Allmänt spridd i svensk miljö enligt flera studier. |
| | HCDBCO | Hexaklorcyklopentadienyl-dibromocyclooktan | 5136-55-1 | Används i plaster och polymera material. Upptäcktes för första gången i inomhusdamm och luft i Kanada 2008. |
| | TTBZ-TAZ | 2,4,6-tris(2,4,6-tribromofenoxy)-1,3,4-triazin | 25713-60-4 | Ersättningsämne till oktaBDE i ABS-plast och till dekaBDE och HBCDD i HIPS-plast. Vanlig på den asiatiska marknaden. Oklar POP-profil, men sannolikt mycket långlivad. |
| | DBE-DBCH (TBECH) | 1,2-dibrom-4-(1,2-dibrometyl)-cyklohexan | 3322-93-8 | Additiv i polystyren för isolermaterial i byggnader. Marknadsförs som Saytex BCL-462. |
| | PBT | Pentabromtoluen | 87-83-2 | Global produktion uppskattas till cirka 1000-5000 ton per år. Används i tex polyester, polyetylen, latex, med mera. LPV-ämne i EU. |
| | BTBPE | 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxy)ethane | 37853-59-1 | Kan brytas ned till 2,4,6-tribromfenol |
| | EH-TBB (EHTBB) | 2-Etylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombensoat | 183658-27-7 | Ingår i "Firemaster 550" som ersätter pentaBDE i polyuretanskum. |
| | BEH-TEBP (TBPH) | 2,3,4,5-tetrabrom-bis(2-etylhexyl)-ftalat | 26040-51-7 | Ingår i "Firemaster 550" som ersätter pentaBDE i polyuretanskum. Används även som mjukgörare i PVC. Hälsoeffekter okända, men strukturell likhet med välkänd, utfasad ftalat (DEHP). |

| | | | | |
|---|------------------------------|--|------------|---|
| Fosforbaserade flamskyddsmedel (PFR/OPFR) | TCEP | Tris(kloretyl)fosfat | 115-96-8 | Används även som mjukgörare. Förekommer i polymera material (polyuretan, polyester, polyakrylater). Klassad som SVHC under REACH. |
| | TBOEP | Tris(2-butoxyetyl)fosfat | 78-51-3 | Ingår i golvpolish. |
| | TnBP | Tris-(butyl)-fosfat | 126-73-8 | |
| | TPHP | Tris-(fenyl)-fosfat | 115-86-6 | |
| | TCIPP | Tris(2-kloriso-propyl)fosfat | 13674-84-5 | Används i polyuretanskum i ett stort antal konsumentprodukter. Klassad som HPV ämne. Svårnedbrytbart i reningsverk. |
| | TDCPP | Tris(2,3-diklor-propyl)fosfat | 78-43-3 | |
| | TDCIPP | Tris(1,3-diklor-2-propyl)fosfat | 13674-87-8 | Används i polyuretanskum i ett stort antal konsumentprodukter. Klassad som HPV ämne. Svårnedbrytbart i reningsverk. |
| | DOPO | 9,10-dihydro-9-oxy-10-fosfafenantren-10-oxid | 35948-25-5 | Ersättningsämne för TBBPA i kretskort. |
| | PBDPP | Resorcinol bis(difenylfosfat) | 57583-54-7 | Ersättningsämne för dekaBDE i elektroniska produkter. |
| | BPA-BDPP | Bisfenol A bis(difenylfosfat) | 5945-33-5 | Ersättningsämne för dekaBDE i elektroniska produkter. |
| Klorerade flamskyddsmedel (CFR) | DDC-CO (DP, syn-DP, anti-DP) | Dekloran Plus | 13560-89-9 | Introducerades redan på 1960-talet i USA, där den används i 450 ton per år. Upptäcktes i miljön först 2006, och har visat sig vara en global förorening som förekommer från Grönland till Antarktis. Förekommer som två spegelvända isomerer (syn- och anti-). Möjligt ersättningsämne till dekaBDE, LPV-ämne i EU. |
| | Dec602 | Dekloran-602 | 31107-44-5 | Används i "Fiberglass-Reinforced Nylon-6". Liknar DDC-CO. Har tidigare hittats i sedimentkärnor i de Stora sjöarna i USA. Visade på ökande halter fram till mitten på 80-talet, och fr o m 2000-talet åter ökande halter. Få mätningar har gjorts i Europa. |
| | Dec603 | Dekloran-603 | 13560-92-4 | Har förekommit i numera förbjudna pesticider (aldrin, dieldrin) Har tidigare hittats i sedimentkärnor i de Stora sjöarna i USA, och visade på ökande halter fram till mitten på 1980-talet, och fr o m 2000-talet åter ökande halter. Få mätningar har gjorts i Europa. |



Utsläpp av flamskyddsmedel från produkter till inomhusmiljön

Det finns rester av flamskyddsmedel i inomhusdamm. Tidigare har man spekulerat i att flamskyddsmedlen avgår från produkter huvudsakligen via förångning, följt av deposition till inomhusdamm. Men då man även oväntat hittat höga halter av väldigt svårflyktiga ämnen, det vill säga ämnen som inte förångas så lätt, har man börjat misstänka att även andra processer, såsom nötning samt direkt migration till damm kan spela en viktig roll.

Källorna till flamskyddsmedel i damm kan vara inhemska eller importerade produkter som används av konsumenterna inomhus, till exempel datorer och textilier, som har behandlats med flamskyddsmedel under produktionen.

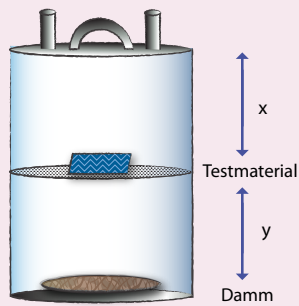
Olika sorters flamskyddsmedel beter sig på olika sätt och kan likaså migrera från produkter till damm på olika sätt. Det innebär till exempel att

det kan vara samma källor och delvis samma mekanismer som påverkar hur flamskyddsmedlen kommer ut i inomhusmiljön, men då ämnenas sammansättning ser olika ut kommer halterna av de olika ämnena ändå att variera.

”Direkt migration från produkt till damm är en viktig utsläppsmekanism i inomhusmiljön”

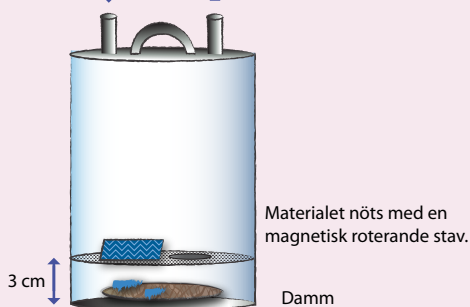
Direkt migration, från till exempel en dator till det damm som ligger på datorn, är en viktig utsläppsmekanism i inomhusmiljön visar Inflammationens försök, som utförts på två produktkategorier (textil och TV-höljen) för två traditionella flamskyddsmedel (HBCD och PBDE). Resultatet är en viktig faktor att ta hänsyn till vid exponerings- och riskbedömningar.

Ren luft förs in i kammaren. Föroreningar från utgående luft samlas in i absorbenten (PUF-pluggar).

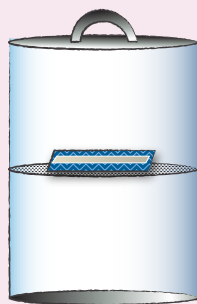


Förångning

Ren luft förs in i kammaren. Föroreningar från utgående luft samlas in i absorbenten (PUF-pluggar).



Nötning



Direkt migration

Att mäta transportmekanismer för flamskyddsmedel från produkt till luft

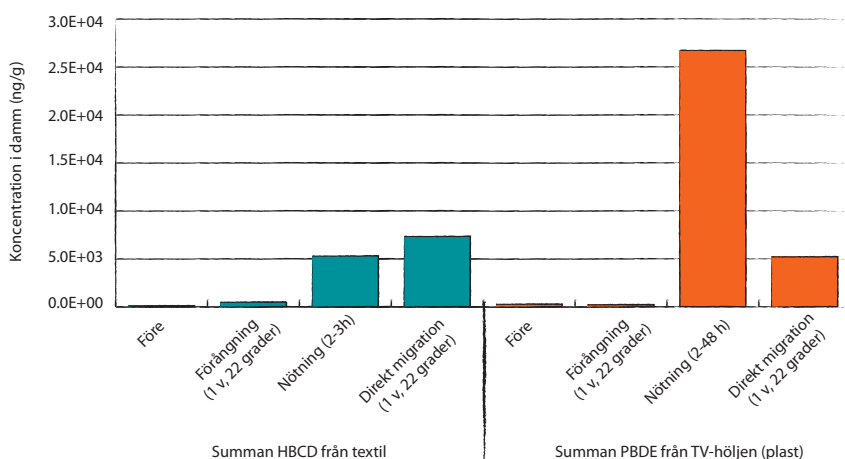
Inflameprogrammets forskargrupp vid universitet i Birmingham, Storbritannien, har i nya försök med emissionskammare undersökt de olika processernas betydelse.

De emissionsmodeller som har använts tidigare underskattar ofta utsläpp av svårflyktiga flamskyddsmedel till inomhusmiljön. Då det även saknats studier som undersöker betydelsen av olika emissionsmekanismer utfördes nya försök med flamskyddade produkter.

Flamskyddsmedel hamnar i damm genom tre huvudsakliga mekanismer:

- 1. Förångning** – beror på egenskaper hos molekylen samt produktens egenskaper. Ämnen är olika benägna att hamna i gasfas (ämnen i gasform transporteras ofta ut i ventilationen), vissa delar kan fastna i damm (förångning följt av deposition).
- 2. Nötning** – beror endast på produktens egenskaper (och användningsförhållanden). Ett exempel på när nötning uppstår är när vi gnuggar av fibrer från en stol eller dator som är behandlade med flamskyddsmedel som sedan hamnar i dammet.
- 3. Direkt migration** till damm – beror främst på dammets egenskaper. Vissa ämnen vandrar direkt från materialet till dammlagret. Molekylerna dras upp av dammet och sedan in i dammet från det material där de befinner sig.

Resultaten från försöken visade att direkt migration till damm verkar vara en viktig emissionsväg. Detta har inte undersökts empiriskt tidigare.



Figuren visar genomsnittliga koncentrationer i hushållsdamm efter upprepade kammarförsök. SummaHBCD representerar summan av tre isomerer medan summaPBDE utgörs av åtta enskilda kongener (olika varianter med olika antal och konfiguration av bromatomer på molekylen), där BDE 209 var den absolut dominerande kongenen.

Nötningsexperimentet med TV-höljen visade sig vara särskilt svårt att reproducera, eftersom plastmaterialet "hoppade runt" i kammaren. Därför fick man inte heller något linjärt samband mellan koncentration och nötningstid. Stapeln för nötning av TV-höljen visar därför ett genomsnitt av samtliga experiment (nötning under 2,3, 24 samt 48 timmar), och ger möjligen en orimligt hög koncentration med tanke på intensiteten i nötningssproceduren.

Förekomst av flamskyddsmedel i inomhusmiljö

Vid en studie i Norge hittades ett stort antal fosforbaserade flamskyddsmedel i luft och damm i hushåll och skolmiljöer. Ingen skillnad i koncentrationer kunde påvisas mellan golvdamm och deponerat damm på högre nivåer, vilket kan vara ett tecken på att samma källor påverkar koncentrationerna i båda dessa matriser.

Högst halter i damm påvisades för BDE 209 och TBOEP, medan luftproverna dominerades av BDE 47 och TCIPP. Anmärkningsvärt höga halter av DBE-DBCH påvisades i luft (78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respektive 47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i hushåll respektive skolor). Studien visade att frekvent dammsugning ledde till lägre koncentrationer av flamskyddsmedel i damm.

Att man hittar nya sorters flamskyddsmedel i damm visar att man bytt ämnen vid brandskyddsbehandling av nya produkter då traditionella flamskyddsmedel som PBDE förbjudits.

Även i Stockholm hittades många nya flamskyddsmedel i damm och luft i inomhusmiljö som inte tidigare förekommit i mätningar. Ett av de ämnena var DBE-DBCH vilket hade högst koncentration i luft, på samma sätt som i Norge, vilket tyder på flyktiga egenskaper.

Andra flamskyddsmedel förekom mest i damm vilket tydligt visar på att olika ämnen har olika egenskaper. I sin tur påverkar det hur människor exponeras och tar upp olika flamskyddsmedel i inomhusmiljön (till exempel via dammintag respektive vid inandning).

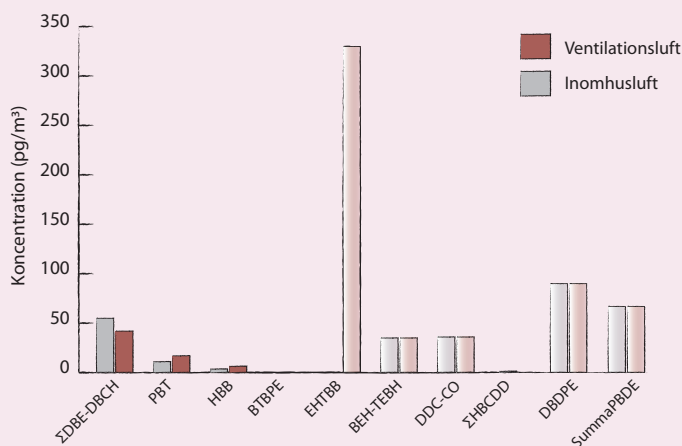
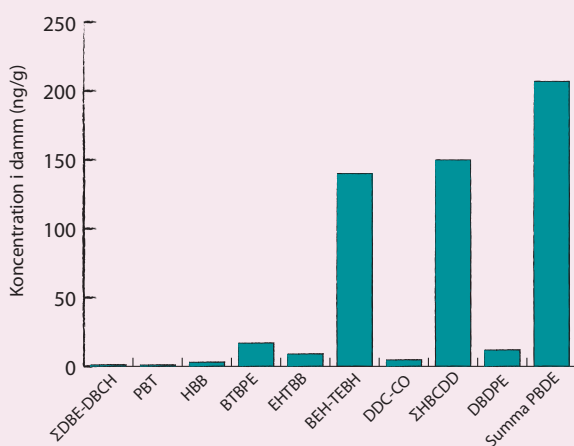
“Även i Stockholm hittades många nya flamskyddsmedel i damm och luft i inomhusmiljö som inte tidigare förekommit i mätningar.”

Utöver DBE-DBCH hittades även de nya flamskyddsmedelena PBT, HBB, EHTBB, BTBPE, BEH-TEBP, TBPH och DBDPE i inomhusmiljöer i Stockholm, där de två sistnämnda tillsammans med BDE 209 hade högst halter i damm.

Till skillnad från tidigare studier av PBDE fanns inget samband mellan halter i inomhusluft samt halter i ventilationsluft från flerbostadshus, vilket indikerar på en stor variation mellan de olika bostäderna i samma byggnad.

Flamskyddsmedel i Stockholms inomhusmiljöer

Flera nya flamskyddsmedel hittades i luft och damm i Stockholms inomhusmiljöer av forskargruppen vid Stockholms Universitet. Samtliga analyserade ämnen kunde detekteras i damm, medan tre av dessa även återfanns i luften. Samtliga ämnen uppmättes dock i något prov, även om mediankoncentrationen var under detektionsgränsen (ljusa staplar). Figurerna nedan visar mediankoncentrationerna av de ämnen som uppmätts i skolor, hushåll, butiker samt på kontor i Stockholm. Som framgår av figuren förekommer de traditionella flamskyddsmedelena PBDE samt HBCD fortfarande i högst halter i damm, men BEH-TEBH ligger inte långt därefter.





Inomhusmiljön påverkar utomhusmiljön

För att kunna vidta effektiva åtgärder måste vi identifiera vilka utsläppskällor som flamskyddsmedel kommer ifrån och hur spridningsvägarna ser ut. Då många flamskyddsmedel är långlivade kan de också transporteras långa vägar i luft och hittas på platser i miljön långt från spridningskällan.

Eftersom flamskyddsmedel hittas i områden som inte ligger i anslutning till produktionsanläggningar av dessa ämnen har man insett att det antingen måste förekomma utsläpp från flamskyddsbehandlade produkter till miljön, eller att förekomsten beror på långväga transport, eller en kombination av dessa två faktorer. I tätbebyggda områden med höga befolkningsantal där man har en stor ansamling av produkter som innehåller flamskyddsmedel har man tidigare observerat förhöjda koncentrationer, vilket har stärkt misstanken om att flamskyddade produkter bidrar till den globala spridningen av dessa ämnen.

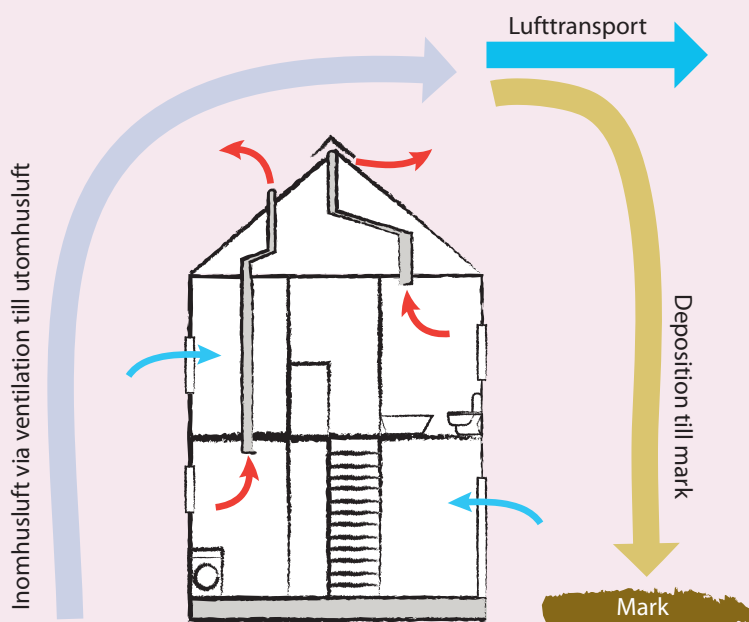
Inom Inflammationprogrammet har forskargruppen vid Stockholms Universitet tittat på hur mycket av produkternas flamskyddsmedel som kommer ut i utomhusluften via till exempel ventilation. Studierna visar tydligt att produkterna som vi har inomhus är en källa till de koncentrationer av flamskyddsmedel som uppmäts utomhus. Det vill säga inomhusluften förorenar utomhusmiljön.

“Studierna visar tydligt att produkterna som vi har inomhus är en källa till de koncentrationer av flamskyddsmedel som uppmäts utomhus.”

Ur människosynpunkt är det relevant främst då ämnena färdas bort från de tätbebyggda områdena och tas upp av till exempel fisk som sedan hamnar på tallriken.

Att mäta spridning från inomhusluft till utomhusluft

Inflammationprogrammets forskare vid Stockholms universitet har mätt koncentrationer i inomhusluft, ventilationsluft och inomhusdamm för att sedan mäta utomhusluft och mark. Man kan se att halterna förändras geografiskt och att koncentrationen av flamskyddsmedel i luft och mark ökar ju närmare centrum man kommer.



I Stockholm studerades inomhusluftens påverkan på utomhusmiljön genom att flamskyddsmedel uppmättes i inomhusdamm, inomhusluft och ventilationsluft samt utomhusluft och mark i en väst-östlig gradient över Stockholm.

Halterna av nya flamskyddsmedel i utomhusluft var i samma storleksordning som PBDE, vilka dock var lägre än i tidigare studier. En tydlig "urban puls" kunde identifieras, vilket tolkades som att inomhusmiljön i staden påverkar utomhusluften.

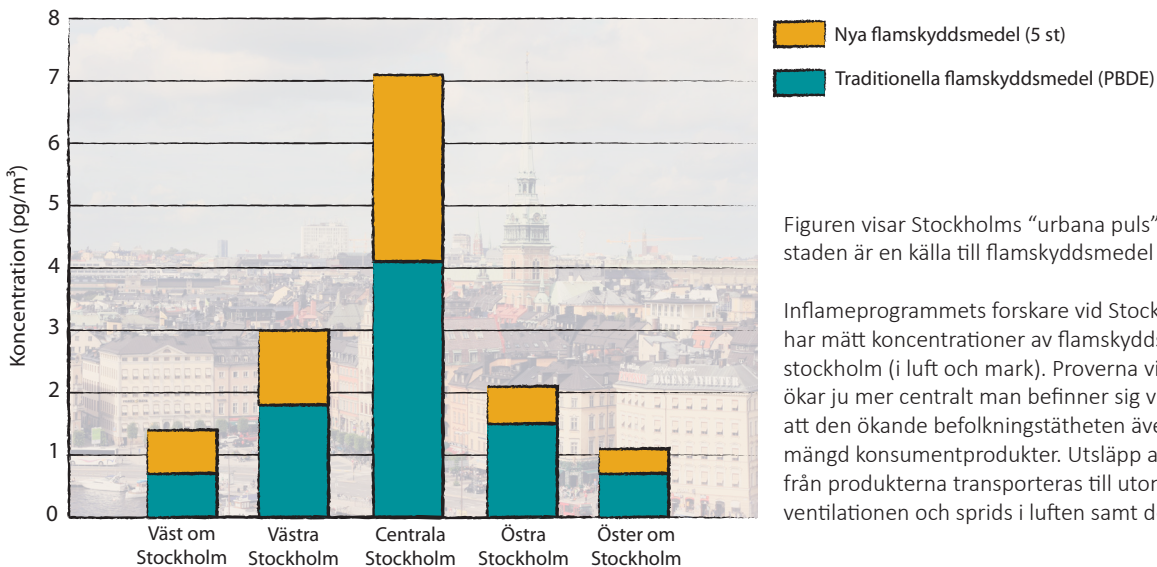
Även i mark kan man se förhöjda koncentrationer av flamskyddsmedel ju närmre stadskärnan man mäter, med särskild tydlighet för högre bromerade PBDE. Av de nya flamskyddsmedlen var det endast DDC-CO, DBDPE, PBT och HBB som fanns i mätbara halter i mark, och då i betydligt lägre halter än PBDE.

Vi kan alltså konstatera att de nya flamskyddsmedlen har nått inomhusmiljön och att de finns i Stockholm i både damm och luft, varifrån de sprids vidare till utomhusluften och deponeras på marken. Transporten från luft till mark kunde konstateras för samtliga uppmätta flamskyddsmedel med undantag av två substanser, HBB och HBCD i centrala Stockholm, där mätningarna tyder på en nettoförångning det vill säga en transport från mark till luft.

"Även i mark kan man se förhöjda koncentrationer av flamskyddsmedel ju närmre stadskärnan man mäter."

Att mäta flamskyddsmedel i inomhusluft

Inom Inflammationprogrammet har en ny metod för effektivare provtagning av svårflyktiga organiska ämnen (SVOC:s) i inomhusmiljö tagits fram av forskare vid VITO i Belgien. Detta har traditionellt varit svårt bland annat på grund av höga bullernivåer från luftpumparna. Med den nya metoden samlas ämnena upp i så kallade TENAX-rör som försetts med polydimetylsiloxan (PDMS). Proverna analyseras genom termisk desorption följt av GC-MS. Det låga luftflödet som krävs, vilket endast ger låga bullernivåer, gör metoden användbar just i inomhusmiljö men den kan även användas utomhus. Användningen av PDMS gör att tiden för provupparbetning minimeras. Metoden har utvärderats för PBDE, PCB, PAH och ftalater i inomhus- och utomhusluft.



Figuren visar Stockholms "urbana puls" – det vill säga att staden är en källa till flamskyddsmedel i utomhusmiljön.

Inflammationprogrammets forskare vid Stockholms universitet har mätt koncentrationer av flamskyddsmedel i Storstockholm (i luft och mark). Proverna visar att halterna ökar ju mer centralt man befinner sig vilket beror på att den ökande befolkningstätheten även leder till ökad mängd konsumentprodukter. Utsläpp av flamskyddsmedel från produkterna transporteras till utomhusluften via ventilationen och sprids i luften samt deponeras i marken.

Extern och intern exponering – så utsätts människor för flamskyddsmedel

Människor exponeras på olika sätt för flamskyddsmedel – genom inandning, genom huden eller genom förtäring av damm och livsmedel.

Man delar in mekanismerna för hur människan belastas av kemikalier i extern respektive intern exponering. Medan extern exponering är ett mått på hur mycket av ett ämne som en individ utsätts för, det vill säga den totala belastningen, så är intern exponering ett mått på hur mycket av ämnet som tas upp i kroppens olika organ och vävnader. För att ett ämne ska kunna ha någon toxisk påverkan krävs inte bara att man får i sig det, utan även att ämnet i fråga passerar cellmembran så att det tas upp i blodet eller i andra inre organ.

Extern exponering – belastning

Damm kan man få i sig på olika sätt. Ett av Inflammationens forskningsprojekt som undersökt exponering hos norska mammor och barn visar att barns exponering via inomhusmiljön i hemmet är cirka dubbelt så hög som mammornas. Exponeringen utgörs fortfarande till stor del av traditionella flamskyddsmedel som PBDE, men även med betydande exponering av DBDPE, BEH-TEBP samt TBOEP.

“De uppmätta halterna innebär inte någon hälsorisk om man jämför med referensdoser.”

Studien visade vidare att uppskattade intag av PBDE via luft, damm och hud var cirka 300-6000 gånger lägre än de referensdoser som tagits fram av USEPA. Det betyder att de uppmätta halterna inte innebär någon hälsorisk om man jämför med referensdoser. Exponeringen av fosforbaserade flamskyddsmedel låg också under de referensdoser som föreslagits. För att bedöma risken för hälsoeffekter måste man dock även beakta andra exponeringsvägar, framför allt exponering via livsmedel.

Den norska studien visade också som väntat att exponeringsvägarna beror på ämnets egenskaper. Inandning har större betydelse som exponeringsväg för lättflyktiga ämnen, och bidrog med cirka åttio procent av exponeringen från inomhusmiljön för DBE-DBCH och PBB, medan förtäring av damm var viktigast för större

föreningar som är mindre flyktiga, såsom till exempel högbromerade PBDE. För de mer svårflyktiga fosforbaserade flamskyddsmedlen var ofrivillig förtäring av damm en lika viktig exponeringsväg som upptag via huden.

“Sammantaget ger dessa studier en relativt tydlig bild av att människors exponering för flamskyddsmedel via inomhusmiljön är störst för de svårflyktiga substanserna.”

Inflammation har även tittat på hur och i vilken utsträckning barn får i sig flamskyddsmedel via leksaker. Barn kan få i sig substanserna via direkt munkontakt, det vill säga genom att stoppa leksaken i munnen (“mouthing”), eller genom att ta på leksaken eller annat och sedan stoppa handen i munnen, eller via inandning av luft i närhet av leksaker. Experimentella försök i laboratorium av PBDE-läckage från leksaker till en salivlösning indikerar att exponeringen är i storleksordningen 20-70 ng/dag, vilket är cirka tre gånger lägre jämfört med tidigare teoretiska beräkningar.

En sammanvägning av dessa olika exponeringsvägar visar att det framför allt är direkt munkontakt som gav upphov till exponering för flamskyddsmedel från leksaker, särskilt för spädbarn (0-1 år). Denna exponering var dock betydligt lägre än den uppskattade exponeringen via bröstmjolk och livsmedel från tidigare studier.

Sammantaget ger dessa studier en relativt tydlig bild av att människors exponering för flamskyddsmedel via inomhusmiljön är störst för de svårflyktiga substanserna, däribland de traditionella PBDE, men även vissa av de nya som DBDPE, BEH-TEBP samt vissa organofosfater, och att exponeringen främst utgörs av ofrivillig förtäring av damm samt upptag via huden (organofosfater). För PBDE tycks den sammanlagda exponeringen via inomhusmiljön vara betydligt mindre än exponering via livsmedel och bröstmjolk för spädbarn.

Fysisk tillgänglighet – en förutsättning för intern exponering

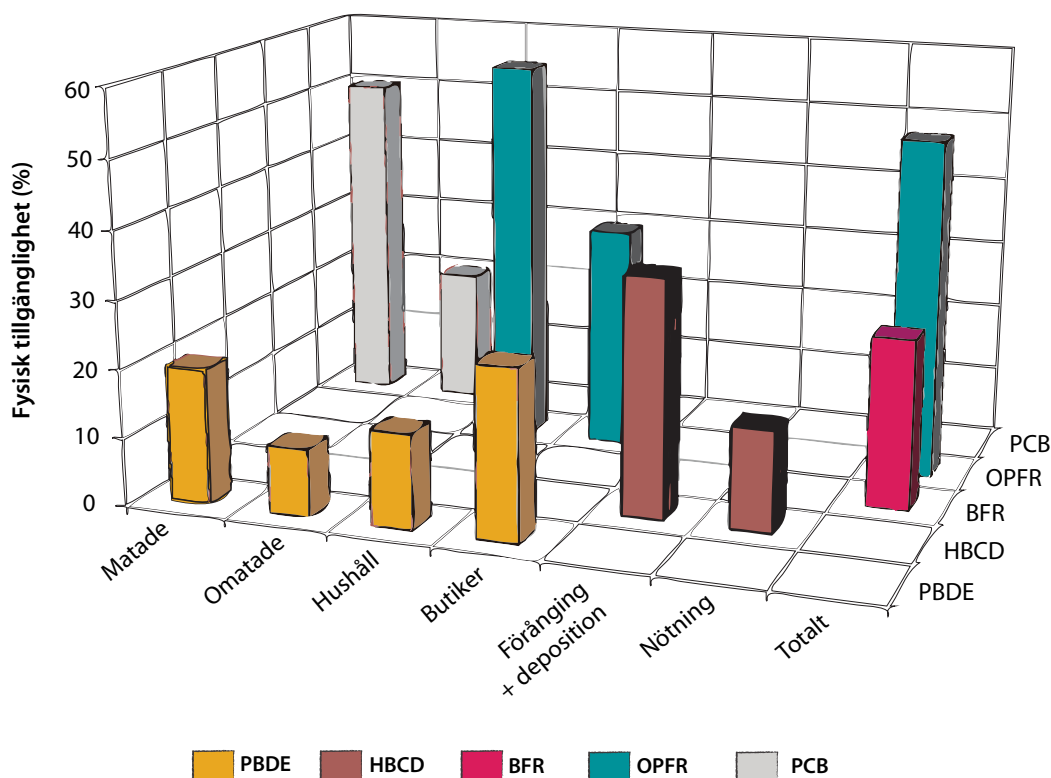
Inom Inflammationprogrammet har den fysiska tillgängligheten (se faktaruta om fysiskt- och biologisk tillgänglighet) av flamskyddsmedel i damm undersökts av forskargruppen vid universitetet i Reading, Storbritannien. Resultaten från dessa studier sammanfattas i figuren nedan, och visar att PBDE och PCB har högre fysisk tillgänglighet i matade än i omatade lösningar, möjligen beroende på det högre fettinnehållet till följd av födoingtag. Även dammets karaktär har inverkan på tillgängligheten, med i allmänhet högre tillgänglighet av bromerade flamskyddsmedel från damm i butiker jämfört med hushåll, medan det omvända förhållandet gällde för fosforbaserade flamskyddsmedel.

Emissionsmekanismens betydelse för tillgängligheten av det bromerade flamskyddsmedlet HBCD studerades och visade att förångning följt av deposition ger högre fysisk tillgänglighet än nötning. Likaså ger höga koncentrationer generellt lägre

fysisk tillgänglighet, sannolikt på grund av samma fenomen, det vill säga att dammet innehåller en stor andel avnötta fibrer, där molekylerna fortfarande är hårt bundna till ursprungsmaterialet.

Totalt sett hade fosforbaserade flamskyddsmedel högre fysisk tillgänglighet än bromerade, därför att de är mindre fettlösliga och lättare går in i den gastrointestinala lösningen, medan de bromerade hellre stannar kvar i dammet (och försvinner ut ur kroppen med avföringen).

Initiala laboratorieförsök har gjorts för att undersöka biotillgängligheten med hjälp av så kallade Caco-2 celler som utgör en av tjocktarmens centrala barriärer. Resultaten indikerar att endast en delmängd av den fysiskt tillgängliga fraktionen kan tas upp av kroppens organ, samt att detta upptag har ett starkt samband med fysikalisk-kemiska egenskaper. Fler studier behövs på detta område innan slutsatser kan dras om biotillgängligheten.

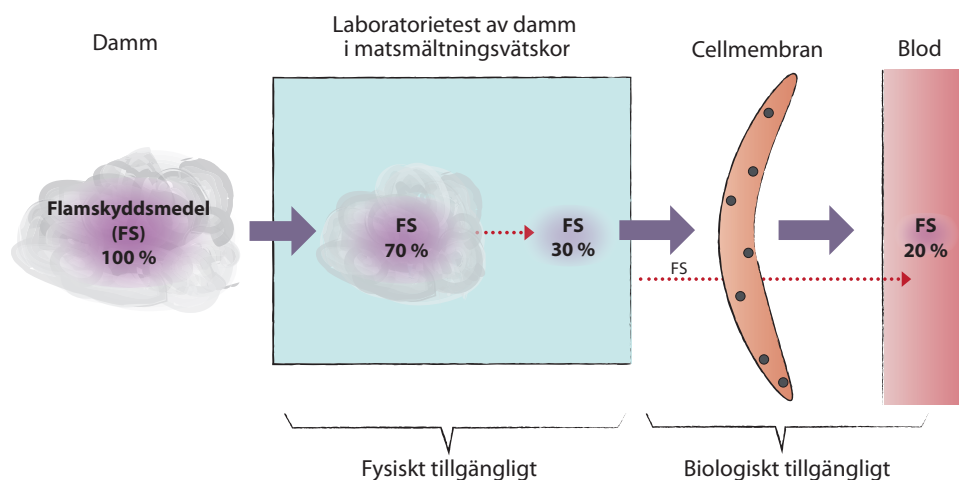


Figuren visar hur den fysiska tillgängligheten av flamskyddsmedel i damm varierar beroende på ämnesgrupp, mättnadstillstånd och dammets karaktär. PBDE i damm från hushåll och butiker har till exempel lägre fysisk tillgänglighet än organofosfater i motsvarande prover, vilket kan leda till ett högre upptag av organofosfater än av PBDE vid ofrivillig förtäring av damm.

Fysisk och biologisk tillgänglighet

En förutsättning för intern exponering är att ämnet är både fysiskt och biologiskt tillgängligt (på engelska bioaccessible och bioavailable) det vill säga dels att det förekommer i fri form som gör det tillgängligt för upptag (fysiskt tillgängligt), samt att det som molekyl betraktat har sådana fysikalisk-kemiska egenskaper att det kan passera kroppens egna barriärer, till exempel cellmembran, och tas upp i de inre organen (biologiskt tillgängligt).

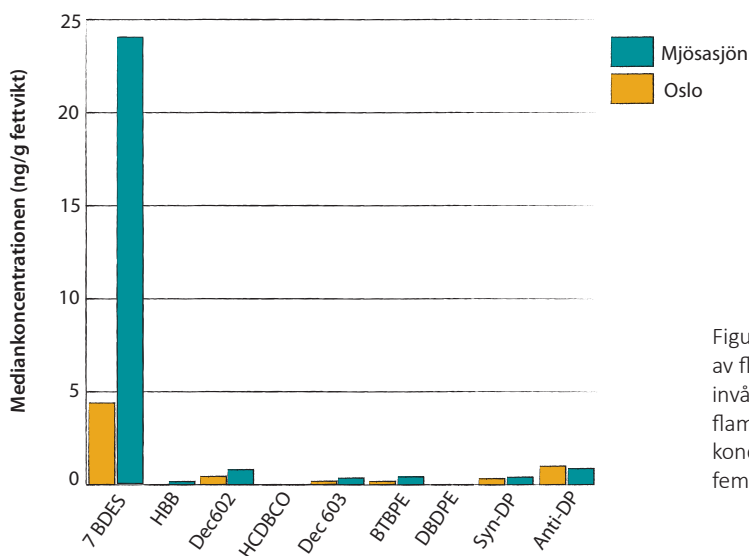
När det gäller flamskyddsmedel i damm till exempel, så finns det en teoretisk möjlighet att ämnet är så hårt bundet till dammpartikeln att det helt enkelt inte släpper taget om denna när dammpartikeln kommer in i mag-tarmkanalen, utan istället följer med kroppens egna avfallsprocesser, medan det i en annan kontext, till exempel om det förekommer som förorening i ett flytande livsmedel, skulle ha större förutsättningar att tas upp.



Intern exponering – förekomst i mänskliga vävnader

En norsk studie inom Inflammationprogrammet har studerat förekomsten av flamskyddsmedel i blod. Mätningar gjordes på invånare i Oslo och vid sjön Mjösa, en förorenad sjö på grund av att det tidigare låg en produktionsanläggning av PBDE:er där.

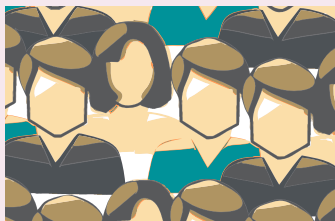
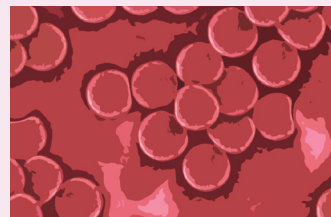
Boende vid sjön Mjösa visade sig ha fem gånger högre halter av traditionella flamskyddsmedel i blodet än de från Oslo, vilket beror på intag av fisk från sjön. Tittar man istället på halterna av nya flamskyddsmedel så var halterna lika mellan de olika grupperna. Resultatet visar att invånarna vid sjön Mjösa är mer exponerade än andra på grund av föroreningar från tidigare aktiviteter.



Figuren visar uppmätta mediankoncentrationer av flamskyddsmedel i blodserum hos tio norska invånare från Oslo samt Mjösasjön. Halterna av nya flamskyddsmedel var lika hos de två grupperna, medan koncentrationerna av PBDE hos invånarna vid Mjösa var fem gånger högre än hos Oslo-invånarna.

Att mäta flamskyddsmedel i kroppen (urin och blod)

En ny, snabb och noggrann metod (UPLC-HRMS) för att mäta nedbrytningsprodukter av organofosfater i urin har tagits fram i Norge. Metoden uppvisar hög känslighet och reproducerbarhet och kräver minimal provupparbetning. Samma forskargrupp har även utvecklat en noggrann och robust GC-MS metod för analys av flamskyddsmedel i blodserum.

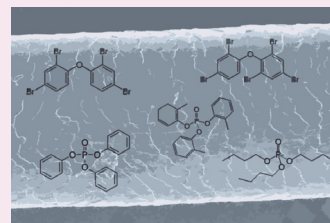


Populationsbaserad farmakokinetisk modell

Flera studier inom Inflammationprogrammet har demonstrerat användbarheten för flera olika ämnesgrupper av en enkel, populationsbaserad farmakokinetisk modell. Modellen ger möjlighet att utifrån biomonitoringdata kunna bedöma extern exponering samt halveringstider i människa. Det förutsätter dock god tillgång samt hög kvalitet på biomonitoringdata.

Hår visar på den kombinerade externa och interna exponeringen

Hår föreslås som en möjlig provtagningsmatris för att bedöma human exponering för flamskyddsmedel. Det tycks dock inte vara möjligt att urskilja intern från extern exponering med hjälp av håranalys, men fördelarna är att håret följer med personen hela tiden och skulle därmed kunna ge ett bra mått på integrerad personlig exponering.



Sambandet mellan intern och extern exponering

Inflammationprogrammet har genomfört två empiriska studier där man undersökt korrelationen mellan intern och extern exponering av flamskyddsmedel. Det har gjorts genom att mäta förekomsten av nedbrytningsprodukter till organofosfater i urin samt förekomst av traditionella bromerade och nya flamskyddsmedel i blodserum och korrelera dessa till halter av modersubstanser i luft, damm och livsmedel.

Resultaten tyder på att inomhusmiljön, det vill säga luft och damm, har större betydelse än livsmedel för exponeringen av fosforbaserade flamskyddsmedel (specifikt TDCIPP och TPHP) medan det omvända verkar gälla för PBDE, vilket bekräftar de beräkningar av extern exponering som nämnts ovan. Det är dock viktigt att betona att dessa slutsatser är giltiga endast för de befolkningsgrupper och miljöer som studerats inom projektet (i detta fall Norge och Belgien). Tidigare studier har visat att i länder med mycket stor användning av flamskyddsmedel, som till exempel USA och Storbritannien, kan exponering från inomhusmiljön ge ett större bidrag än livsmedel även för PBDE.

Med hjälp av en populationsbaserad farmakokinetisk modell har forskare i Inflammationprogrammet vid Stockholms universitet studerat sambandet mellan extern och intern exponering på

populationsnivå med avseende på PBDE och PCB samt klorerade pesticider. För PBDE användes data från den norska samt från den nordamerikanska befolkningen, för PCB och klorerade pesticider den australiensiska befolkningen.

“Resultaten tyder på att inomhusmiljön har större betydelse än livsmedel för exponeringen av fosforbaserade flamskyddsmedel medan det omvända verkar gälla PBDE.”

Resultaten från den norska studien indikerade att de beräkningar av totalt dagligt intag som gjorts inom Inflammationprogrammet kan förklara förekomsten av PBDE i blod hos norska individer, och att BDE 47 uppvisar en halveringstid på 1.4 år i människa. Den nordamerikanska studien indikerade däremot att PBDE-exponeringen underskattats på populationsnivå i tidigare studier, och att utförligare studier som undersöker extern exponering av PBDE behövs för att bättre förstå sambandet mellan extern och intern exponering på populationsnivå.

Denna relativt enkla modell är ett bra sätt att skapa förståelse för mer storskaliga samband i större populationer.

Hälsoeffekter

Flamskyddsmedel har sedan 1980-talet och framåt uppmärksammats alltmer ur ett hälsoperspektiv. Flera flamskyddsmedel är bioackumulerande, hormonstörande och kan utgöra en fara för människors hälsa. Flamskyddsmedel är dessutom svårnedbrytbara då de är skapade för att hålla under lång tid och därmed stabila i sin molekylära struktur.

Inflameprogrammet har studerat immunologiska och hormonstörande effekter samt effekter på cellnivå av flamskyddsmedel.

Immunologiska effekter – astma och allergier

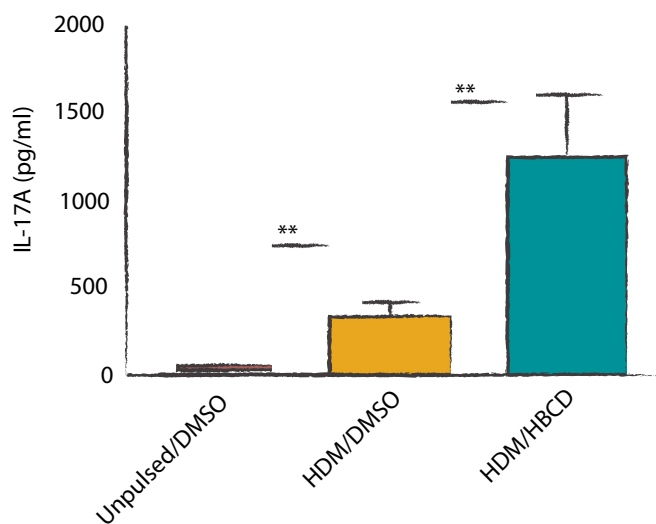
En epidemiologisk studie har undersökt sambandet mellan utveckling av astma och förekomst av fosforbaserade flamskyddsmedel (PFR:s) i damm. 110 barn som utvecklat astma mellan 4-8 års ålder valdes ut, liksom 110 barn i en kontrollgrupp. För samtliga barn analyserades dammprover som samlats in från mödrars madrasser då barnen var två månader gamla. Proverna analyserades på innehåll av sju PFR:s och 21 PBDE:er. Inget samband kunde konstateras mellan förekomst av flamskyddsmedel i madrasserna och utveckling av astma. Tvärtom hade dammproverna hos barnen med astma betydligt lägre halter av två av de analyserade PFR-ämnena.

“Inget samband kunde konstateras mellan flamskyddsmedel och astma hos de barn som medverkat i studien”

Inflames forskargrupp i Amsterdam har vidare visat att möss som har en allergi mot husdammskvalster, har större benägenhet att utveckla nya allergier, vilket gav nya insikter gällande de bakomliggande mekanismerna.

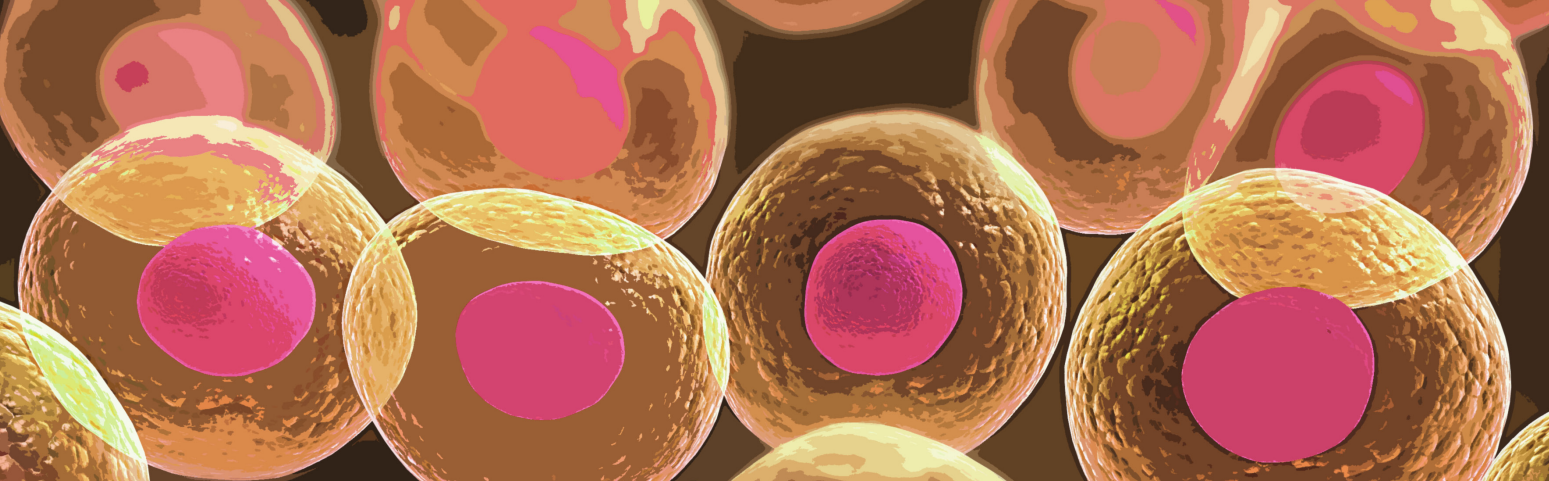
Det visade sig att de som exponeras för flamskyddsmedlet HBCD kan utveckla en större känslighet för husdammskvalster. Forskarna undersökte även påverkan av HBCD på immunresponsen mot husdammskvalster, och kom fram till att HBCD kan ha en svagt sensibiliserande effekt, möjligen genom att inducera oxidativ stress hos dendritceller. Genom att exponera möss för en kombination av husdammskvalster och HBCD såg man en större produktion av cytokinet IL-17A, vilket är ett tecken på en allergisk reaktion som kan kopplas till astma. Man såg dock ingen direkt påverkan på luftvägarna.

“De som exponeras för flamskyddsmedlet HBCD kan utveckla en större känslighet för husdammskvalster.”



Figuren visar flamskyddsmedels påverkan på känslighet för husdammskvalster. Stapeln längst till vänster visar kontrollgruppen, mittenstapeln enbart kvalster i lösningsmedel medan stapeln längst till höger visar kvalster i kombination med flamskyddsmedlet HBCD. Y-axeln visar hur immunförsvaret reagerar.

Resultatet visar att de som utsätts för flamskyddsmedlet HBCD kan utveckla en större känslighet för kvalster, där kan man i figuren se en ökad immunförsvarsreaktion.



Hormonstörande effekter – reproduktion

Tidigare mätningar har visat att flamskyddsmedel kan ha hormonstörande effekter. Inflammationprogrammet har gått vidare och studerat ett större antal ämnen och även använt kontrollämnen som östrogen i undersökningarna. Östrogen är kopplat till fertilitet och mätningarna har bland annat studerat östrogen- respektive antiöstrogen aktivitet vid exponering av flamskyddsmedel.

“Studien visar att vissa flamskyddsmedel har potential att bidra till negativa effekter på hormonsystemet.”

Tolv flamskyddsmedel undersöktes för östrogena och antiöstrogena effekter. Fem ämnen (TPP, TDCPP, TnBP, HBCD, och TBBPA) uppvisade statistiskt signifikant östrogen aktivitet medan sju ämnen (TBEP, TDCPP, TCEP, TnBP, HBCD, TBBPA, och TBC) uppvisade antiöstrogen aktivitet. Dock var ämnena i båda fallen betydligt mindre potenta än kontrollsubstanserna. Studien visar att vissa flamskyddsmedel har potential att bidra till negativa effekter på hormonsystemet.

Effekter på cellnivå – cancer och dna-skador

Inflammationprogrammet har tittat på effekter på celler från flamskyddsmedel som kan orsaka cancer och dna-skador. Studier som denna är viktiga för att få mer kunskap om vilka skador man ska leta efter vid exponering av flamskyddsmedel.

“Studier på cellnivå är viktiga för att få mer kunskap om vilka skador man ska leta efter vid exponering av flamskyddsmedel.”

I undersökningen har man använt bakterieceller och utsatt dem för höga koncentrationer av tolv olika flamskyddsmedel för att se vilka mekanismer som styr hur cellerna reagerar. Man såg att sex

av flamskyddsmedlen (TPP, TBEP, TDCPP, TCEP, TnBP och TBBPA) som ingick i studien gav skador på membran och proteiner. Dessutom påverkade TBEP, TDCPP och TnBP även tillväxten via stressgenen UspA. Exponering för substanserna DOPO och TEP resulterade inte i någon toxisk respons hos cellerna ens i höga koncentrationer.

Inflammationprogrammet har också undersökt molekyllära effekter från exponering av flamskyddsmedel som medför påverkan på mänskliga cellstrukturer och skador på dna. Effekterna har studerats med bland annat metoder för att mäta molekyllära responser av mänskliga cellinjer genom att studera påverkan på gener, proteiner och metabolism.

“Inflammationprogrammets studier visar att det finns potential för effekter på cellnivå men att de koncentrationer som hittas i inomhusdamm är för låga för att ge någon påverkan.”

Inom programmet studerades även effekter av subletala och miljörelevanta koncentrationer (det vill säga koncentrationer som man hittar i verkligheten) av flamskyddsmedlen HBCD (traditionellt) och TDCIPP (fosforbaserad) på mänskliga lungceller samt leverceller. Inga akuta effekter observerades för miljörelevanta koncentrationer av HBCD, dock kunde vissa effekter på metabolismen noteras för TDCIPP i form av aktiverade skyddsmekanismer.

När cellerna utsattes för en realistisk blandning av flamskyddsmedel (motsvarande koncentrationer som hittas i referensdamm), samt för verkligt damm, kunde inga cytotoxiska effekter noteras.

Inflammationprogrammets studier visar att det finns potential för effekter på cellnivå, men de koncentrationer som hittas i inomhusdamm är för låga för att ge någon påverkan.

Om Inflammationprogrammet

Forskningsprogrammet Inflammation (*Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts*) pågick mellan åren 2010 och 2014. Inom programmet utbildades tolv doktorander och två post-docs vid nio olika institutioner i fem europeiska länder. Programmet koordinerades av Professor Stuart Harrad vid universitetet i Birmingham, Storbritannien.

De ingående projekten har genererat ny kunskap om utsläpp, förekomst, spridning, exponering samt effekter av gamla, och nya flamskyddsmedel och nya metoder för mätning har tagits fram. Samtidigt har en ny generation forskare utbildats med ett tvärvetenskapligt synsätt, vilka har fått möjlighet att etablera egna internationella forskarnätverk såväl med andra doktorander som med värdinstitutionerna som ingår i programmet. De övergripande erfarenheterna från projektet är mycket goda, såväl inom forskningsgruppen samt från EU och de externa granskarna. Hittills har totalt över 45 vetenskapliga artiklar och ett flertal avhandlingar publicerats, som en följd av programmet.

Det huvudsakliga syftet med programmet var att öka förståelsen för hur och i vilken omfattning flamskyddsmedel som används i vanliga konsumentprodukter och byggmaterial tas upp i människan och i vilken mån sådan

exponering leder till hälsorisker. Ett mål är att den ökade förståelsen skall ge ett förbättrat underlag för bedömning av riskerna både med tidigare, nuvarande och framtida användning av flamskyddsmedel och i slutändan leda till mer hållbara metoder för att uppfylla brand- och säkerhetsföreskrifter.

För att uppnå syftet har Inflammationprogrammet använt sig av en rad olika tekniker inom analytisk kemi, elektronmikroskopi, biologisk övervakning av människor, in vitro toxikologi, matematisk modellering, samt "omics". Konsortiet består av ett tvärvetenskapligt kooperativ av kemister, biologer, ingenjörer och toxikologer.

Ett ytterligare syfte har varit att främja tvärvetenskapligt tänkande och forskarsamarbete över nations- och sektorsgränser. Medan miljöeffekter av flamskyddsmedel är föremål för ett stort globalt intresse, bedrivs majoriteten av forskningen av forskargrupper som i stor utsträckning är isolerade inom sina egna snäva discipliner. Inom Inflammationprogrammet har vi utarbetat ett utbildningsprogram för att öka kunskapsbasen och erfarenheten hos de deltagande doktoranderna så att de lär sig kommunicera och arbeta effektivt över disciplin- och sektorsgränser.

Medverkande i Inflammationprogrammet

| Land | Institution | Kontaktperson | Doktorand/ post-doc | Huvudsakligt studieområde |
|----------------|------------------------------|---|-----------------------------|--|
| Storbritannien | University of Birmingham | Professor Stuart Harrad (koordinator) | Cassandra Brea Rauert | Emissionsmekanismer från produkt till damm |
| | | Professor Mark Viant | Jinkang Zhang | Effekter på cellnivå |
| | University of Reading | Professor Chris Collins | Sonia Garcia Alcega | Fysisk tillgänglighet |
| Belgien | VITO | Dr Stefan Voorspoels | Agnieszka Kucharska | Icke-invasiva metoder för mätning av intern exponering |
| | | Dr Marianne Stranger | Borislav Vasilev Lazarov | Emissioner från produkter |
| | Universiteit Antwerpen | Professor Adrian Covaci | Alin Ionas | Förekomst i produkter och inomhusmiljö |
| | | Professor Ronny Blust/Dr Stephen Husson | Borislav Krivoshiev | Hormonstörande effekter |
| Norge | Folkehelseinstituttet | Dr Catherine Thomsen | Enrique Cequier Mancineiras | Förekomst i inomhusmiljö och i människor |
| Nederländerna | Vrije Universiteit Amsterdam | Dr Pim Leonards | Dr Ana Ballesteros-Gómez | Förekomst i produkter och damm, utveckling av analysmetoder |
| | | Professor Margot van de Bor | Jocelyn Ulevicus | Barns beteende i inomhusmiljö |
| | Universiteit van Amsterdam | Dr Leonie van Rijt | Derya Canbaz | Immunologiska effekter (astma, allergi) |
| Sverige | IVL Svenska Miljöinstitutet | Dr Anna Palm Cousins | Ioannis Liagkouridis | Modellering av flamskyddsmedel i inomhusmiljö |
| | Stockholms Universitet | Professor Cynthia de Wit | Seth Newton | Förekomst och transport från inomhusmiljö till utomhusmiljö |
| | | Professor Ian Cousins | Dr Fiona Wong | Modellering av flamskyddsmedel i människa på populationsnivå |

Fortsatt läsning

Nya mätmetoder

Ballesteros-Gómez A, Brandsma SH, de Boer J, Leonards PEG. Direct probe atmospheric pressure photoionization/atmospheric pressure chemical ionization high-resolution mass spectrometry for fast screening of flame retardants and plasticizers in products and waste. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2014b; 406: 2503-2512.

Ballesteros-Gómez A, de Boer J, Leonards PEG. Novel Analytical Methods for Flame Retardants and Plasticizers Based on Gas Chromatography, Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, and Direct Probe Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization-High Resolution Time-of-Flight-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2013; 85: 9572-9580.

de Boer J, Blok D, Ballesteros-Gómez A. Assessment of ionic liquid stationary phases for the determination of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers. *Journal of Chromatography A* 2014; 1348: 158-163.

Cequier E, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. Determination of emerging halogenated flame retardants and polybrominated diphenyl ethers in serum by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2013a; 1310: 126-132.

Cequier E, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. The Lipid Content of Serum Affects the Extraction Efficiencies of Highly Lipophilic Flame Retardants. *Environmental Science & Technology Letters* 2013b; 1: 82-86.

Cequier E, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. A high-throughput method for determination of metabolites of organophosphate flame retardants in urine by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2014b; 845: 98-104.

Kucharska A, Covaci A, Vanermen G, Voorspoels S. Development of a broad spectrum method for measuring flame retardants- Overcoming the challenges of non-invasive human biomonitoring studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2014; 406: 6665-6675.

Lazarov B, Swinnen R, Spruyt M, Goelen E, Stranger M, Desmet G, et al. Optimisation steps of an innovative air sampling method for semi volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 2013; 79: 780-786.

Flamskyddsmedels egenskaper

Liagkouridis I, Cousins AP, Cousins IT. Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of 'emerging' and 'novel' brominated and organophosphorus flame retardants in the indoor and outdoor environment. *Science of The Total Environment* 2015; 524-525: 416-426.

Flamskyddsmedel i produkter

Ballesteros-Gómez A, Brandsma SH, de Boer J, Leonards PEG. Analysis of two alternative organophosphorus flame retardants in electronic and plastic consumer products: Resorcinol bis-(diphenylphosphate) (PBDPP) and bisphenol A bis (diphenylphosphate) (BPA-BDPP). *Chemosphere* 2014a; 116: 10-14.

Ballesteros-Gómez A, de Boer J, Leonards PEG. A Novel Brominated Triazine-based Flame Retardant (TTBP-TAZ) in Plastic Consumer Products and Indoor Dust. *Environmental Science & Technology* 2014c; 48: 4468-4474.

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

Utsläpp från produkter

Rauert C, Harrad S, Stranger M, Lazarov B. Test chamber investigation of the volatilization from source materials of brominated flame retardants and their subsequent deposition to indoor dust. *Indoor air* 2014a.

Rauert C, Harrad S, Suzuki G, Takigami H, Uchida N, Takata K. Test chamber and forensic microscopy investigation of the transfer of brominated flame retardants into indoor dust via abrasion of source materials. *Science of The Total Environment* 2014b; 493: 639-648

Rauert C, Lazarov B, Harrad S, Covaci A, Stranger M. A review of chamber experiments for determining specific emission rates and investigating migration pathways of flame retardants. *Atmospheric Environment* 2014c; 82: 44-55.

Rauert CB. Brominated flame retardant migration into indoor dust, Ph D thesis, University of Birmingham, 2014.

Flamskyddsmedel i inomhusmiljön: förekomst och fördelning

Cequier E, Ionas AC, Covaci A, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. Occurrence of a Broad Range of Legacy and Emerging Flame Retardants in Indoor Environments in Norway. *Environmental Science & Technology* 2014a; 48: 6827-6835.

Dodson RE, Perovich LJ, Covaci A, Van den Eede N, Ionas AC, Dirtu AC, et al. After the PBDE Phase-Out: A Broad Suite of Flame Retardants in Repeat House Dust Samples from California. *Environmental Science & Technology* 2012; 46: 13056-13066.

Liagkouridis I, Cousins IT, Cousins AP. Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: A critical review of modelling approaches. *Science of The Total Environment* 2014.

Newton S, Sellström U, de Wit CA. Emerging Flame Retardants, PBDEs, and HBCDDs in Indoor and Outdoor Media in Stockholm, Sweden. *Environmental Science & Technology* 2015; 49: 2912-2920.

Newton S, Sellström U, Harrad S, Yu G, de Wit C. Comparisons of indoor active and passive air sampling methods for emerging and legacy halogenated flame retardants in Beijing, China offices. In: Newton S. 2015. Occurrence and fate of emerging and legacy flame retardants. Ph D thesis, Stockholm University.

Stranger M, Constandt K, Maes F, Lazarov B, Goelen E. Creating A Healthy Indoor Air Quality In School Buildings. Qatar Foundation Annual Research Conference, 2014.

Human exponering av flämskyddsmedel

Abdallah M.AE, Zhang J, Pawar G, Viant M.R, Chipman K, D'Silva K, Bromirskij M, Harrad S. High-resolution mass spectrometry provides novel insights into products of human metabolism of organophosphate and brominated flame retardants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2015; 407:1871-1883

Alcega SG. Bioaccessibility of flame retardants in indoor dusts. University of Reading, 2014.

Allen J, Stapleton H, Vallarino J, McNeely E, McClean M, Harrad S, Rauert C. et al. Exposure to flame retardant chemicals on commercial airplanes. *Environmental Health* 2013; 12: 17.

Alves A, Kucharska A, Erratico C, Xu F, Den Hond E, Koppen G, et al. Human biomonitoring of emerging pollutants through non-invasive matrices: state of the art and future potential. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2014; 406: 4063-4088.

Ballesteros-Gómez A, Erratico CA, Eede NVd, Ionas AC, Leonards PEG, Covaci A. In vitro metabolism of 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPHP) by human liver microsomes. *Toxicology Letters* 2015a; 232: 203-212.

Ballesteros-Gómez A, Van den Eede N, Covaci A. In Vitro Human Metabolism of the Flame Retardant Resorcinol Bis(diphenylphosphate) (RDP). *Environmental Science & Technology* 2015b; 49: 3897-3904.

Bu Q, MacLeod M, Wong F, Toms L-ML, Mueller JF, Yu G. Historical intake and elimination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides by the Australian population reconstructed from biomonitoring data. *Environment International* 2015; 74: 82-88.

Collins CD, Craggs M, Garcia-Alcega S, Kademoglu K, Lowe S. 'Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants'. *Environment International* 2015; 78: 24-31.

Cequier E, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. Comparing human exposure to emerging and legacy flame retardants from the indoor environment and diet with concentrations measured in serum. *Environment International* 2015a; 74: 54-59.

Cequier E, Sakhi AK, Marcé RM, Becher G, Thomsen C. Human exposure pathways to organophosphate triesters — A biomonitoring study of mother-child pairs. *Environment International* 2015b; 75: 159-165.

Cequier Mançñeiras E. Human Exposure Pathways to Flame Retardants. 2014. Ph D thesis. University of Catalonia

Ionas AC, Ballesteros-Gómez AM, Brandsma SH, Leonards PE, Covaci A. Assessment of PBDE exposure through mouthing on toys-in vitro migration into saliva simulat. *Dioxin 2014: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2014a.*
Wong F, Cousins IT, MacLeod M. Bounding uncertainties in intrinsic human elimination half-lives and intake of polybrominated diphenyl ethers in the North American population. *Environment International* 2013; 59: 168-174.

Wong F, MacLeod M, Mueller JF, Cousins IT. Enhanced Elimination of Perfluorooctane Sulfonic Acid by Menstruating Women: Evidence from Population-Based Pharmacokinetic Modeling. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 8807-8814.

Transport till utomhusmiljön

Drage D, Newton S, de Wit C, Harrad S. Concentrations of legacy and emerging flame retardants in air and soil on a rural-urban transect in the UK West Midlands. In: Newton S. 2015. Occurrence and fate of emerging and legacy flame retardants. Ph D thesis, Stockholm University.

Newton S. Occurrence and fate of emerging and legacy flame retardants : from indoor environments to remote areas. Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University, Stockholm, 2015, pp. 34.

Hälsoeffekter

Canbaz D, Logiantara A, Hamers T, Ree Rv, Rijt Lsv. Indoor pollutant hexabromocyclododecane has a mild immunomodulatory effect in house dust mite driven allergic asthma. Manuscript.

Canbaz D, van Velzen MJM, Hallner E, Zwinderman AH, Wickman M, Leonards PEG, et al. Exposure to organophosphate and polybrominated diphenyl ether flame retardants via indoor dust and childhood asthma. *Indoor Air* 2015: DOI: 10.1111/ina.12221

Krivoshiev BV, Dardenne F, Blust R, Covaci A, Husson SJ. Assessing in-vitro estrogenic effects of current flame retardants. Manuscript-a.

Krivoshiev BV, Dardenne F, Blust R, Covaci A, Husson SJ. Elucidating toxicological mechanisms of current flame retardants using a bacterial gene profiling assay. Manuscript-b.

van Rijt LS, Logiantara A, Utsch L, Canbaz D, Boon L, van Ree R. House dust mite allergic airway inflammation facilitates neosensitization to inhaled allergen in mice. *Allergy* 2012; 67: 1383-1391.

Zhang J. Transcriptomic and metabolomic approaches to investigate molecular responses of human cell lines exposed to flame retardants. University of Birmingham, 2015.

Zhang J, Abdallah Abou-Elwafa M, Williams TD, Harrad S, Chipman JK, Viant MR. Gene expression and metabolic responses of HepG2/C3A cells exposed to flame retardants and dust extracts at concentrations relevant to indoor environmental exposures. *Chemosphere* submitted.

Zhang J, Williams TD, Abdallah Abou-Elwafa M, Harrad S, Chipman JK, Viant MR. Transcriptomic and metabolomic approaches to investigate the molecular responses of human cell lines exposed to the flame retardant hexabromocyclododecane (HBCD). *Archives of Toxicology in review-a.*

Zhang J, Williams TD, Chipman JK, Viant MR. Defensive and adverse energy-related molecular responses precede Tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) cytotoxicity. *Journal of Applied Toxicology in review-b.*

Zhang JW, T.D., Chipman JK, Viant MR. Defensive and adverse energy-related molecular responses precede Tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) cytotoxicity. *Journal of Applied Toxicology in review-c.*

INFLAME