

Izabela Fulara* i Marianna Czaplicka**

*Centralne Laboratorium
Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych
ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice
email: i.fulara@ietu.katowice.pl

**Zakład Ochrony Środowiska
Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice
email: mariannac@imn.gliwice.pl

CHARAKTERYSTYKA POLIBROMOWANYCH DIFENYLOETERÓW JAKO BROMOORGANICZNYCH RETARDANTÓW PALENIA

CHARACTERISTIC OF POLIBROMINATED DIPHENYL ETHERS AS BROMINATED ORGANIC FLAME RETARDANTS

Abstrakt: Polibromowane difenyloetery (PBDEs) należą do grupy persistentnych zanieczyszczeń organicznych POPs (*Persistent Organic Pollutants*). Stosowane są jako palne retardanty w tworzywach sztucznych, farbach, lakierach oraz materiałach tekstylnych. Polibromowane difenyloetery stanowią duże zagrożenie dla środowiska ze względu na dużą trwałość oraz potencjalną łatwość w przedostawaniu się do niego ze względu na brak wiązań chemicznych z matrycą tworzyw, do których są dodawane. Przeprowadzone rozeznanie literaturowe potwierdziło występowanie tej grupy związków w większości elementów środowiska wodnego i lądowego m.in. w: powietrzu, wodach, osadach, rybach, małżach, ptakach, ssakach, a także tkankach ludzkich. Dane na temat toksyczności PBDEs są mocno ograniczone. Stężenia PBDEs w tkankach ludzkich są mniejsze w porównaniu do stężeń innych substancji z grupy persistentnych zanieczyszczeń środowiska, takich jak PCB oraz DDE. Należy podkreślić, że podczas gdy stężenia związków chloroorganicznych maleją, poziom PBDEs w tkankach ludzkich stale rośnie. Pomimo wprowadzenia wielu ograniczeń i zakazów w stosowaniu tych bromoorganicznych retardantów palenia, rozszerzenie badań dotyczących PBDEs jest konieczne do pełnej oceny stopnia zagrożenia, jakie stanowią dla środowiska.

Słowa kluczowe: polibromowane difenyloetery, retardanty palenia, środowisko

Abstract: Polibrominated diphenyl ethers are a part group of Persistent Organic Pollutants. They are used as flammable retardants in plastics, paints, varnishes and textile materials. Polibrominated diphenyl ethers are a big threat to environment because of two reasons. Firstly, they have high persistence and secondly, they can easily get into environment due to lack of chemical bonds with matrix of materials, to which they are added. Recognition in professional literature has confirmed occurrence of these compounds in majority of elements of water and land environment, such as air, waters, sludge, fish, bivalves, birds, mammals, and human tissues. Data concerning toxicity of PBDEs is very limited. Concentration of PBDEs in human tissues is lower than concentration of other persistent pollutants, such as PCB and DDE. It should be emphasized that while concentration of chlorinated organic compounds is going down, the level of PBDEs in human tissues is constantly growing. In spite of introducing many limitations and prohibitions in using brominated organic flame retardants, conducting extended research on PBDEs is necessary to give full assessment of danger that the compounds constitute to environment.

Keywords: polibrominated diphenyl ethers, flame retardants, environment

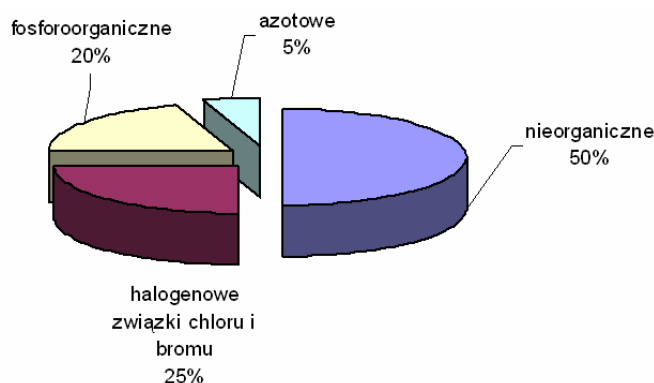
Wstęp

Ogień jest niewątpliwie jednym z fundamentalnych wynalazków czasów prehistorycznych naszej cywilizacji. Poprzez wszystkie epoki aż do dziś odegrał on niezwykle ważną rolę, będąc źródłem światła i ciepła, niestety niekontrolowany przyczyniał się do wielu zagrożeń i katastrof. Stosowanie środków utrudniających palność

zapoczątkowali Egipcjanie, używając aluminium w celu obniżenia palności drewna. W latach siedemdziesiątych wraz z rozwojem rynku tworzyw sztucznych i polimerów konieczne stało się wprowadzenie substancji redukujących właściwości zapalne, tzw. retardantów palenia (*flame retardants*) [1-4]. Retardanty palenia znalazły zastosowanie

w meblarstwie, przemyśle motoryzacyjnym, przy produkcji plastików i materiałów elektronicznych, a także jako dodatek do tekstyliów i płynów hydraulicznych. W literaturze opisanych jest około 175 związków opóźniających palenie, które możemy podzielić na cztery główne grupy (rys. 1):

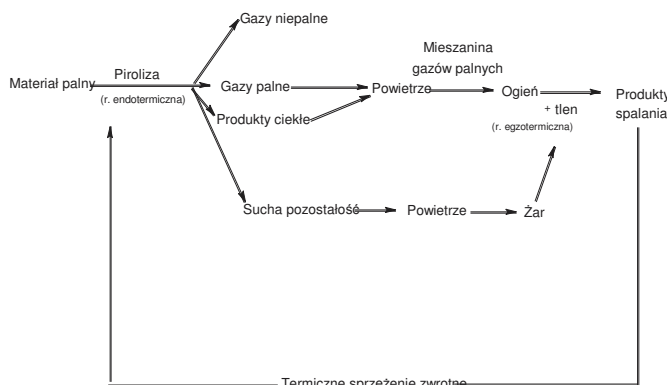
- nieorganiczne (wodorotlenek żelaza(III), wodorotlenek magnezu, polifosforan amonu)
- halogenowe (głównie związki chloru i bromu)
- fosforoorganiczne (estry fosforowe)
- azotowe



Rys. 1. Procentowy rozkład światowej rocznej produkcji środków utrudniających palność [3]

Fig. 1. Percentage distribution of world annual production of flame retardants [3]

W zależności od modelu działania antypireny mogą wykazywać aktywność na każdym z czterech etapów procesu spalania (rys. 2). Zadaniem tych związków polega na wychwycie wolnych rodników, które odpowiadają za rozprzestrzenianie się ognia. Wzrost efektywności działania w zależności od rodzaju atomu halogenu przedstawia się następująco: $I > Br > Cl > F$.



Rys. 2. Cztery etapy procesu spalania

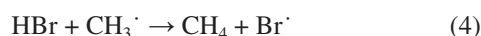
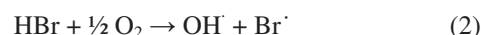
Fig. 2. Four stages of combustion process

Związki jodu cechuje duża niestabilność termiczna, z kolei w związkach fluoru siła wiązania pomiędzy atomem halogenu a atomem węgla jest zbyt duża, co znacznie obniża ich skuteczność jako antypirenow. Z powyższych powodów jedynie organiczne związki bromu i chloru znalazły zastosowanie na rynku, przy czym większa skuteczność

wychwyty wolnych rodników sprawia, że to właśnie bromowane retardanty używane są najczęściej.

Pod wpływem wysokiej temperatury ze związków bromoorganicznych uwalnia się bromowodor, który zmniejsza stężenie aktywnych rodników powstających w czasie spalania, powodując przerwanie mechanizmu reakcji odpowiedzialnej za rozprzestrzenianie się ognia.

W wyniku inhibitowania procesu palenia przez HBr według poniższych reakcji ilość wydzielonego ciepła w płomieniu zmniejsza się [4-8]:

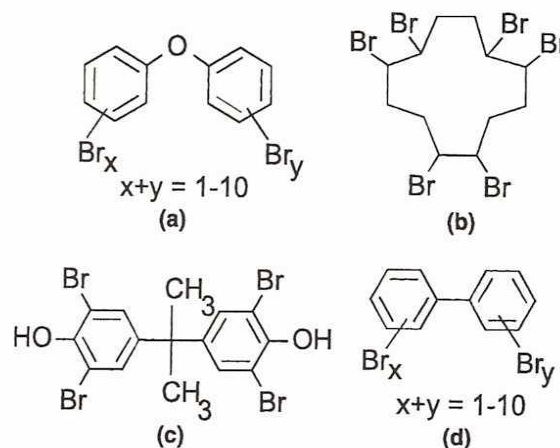


Bromowane retardanty palenia

Bromowane retardanty spalania możemy podzielić na dwie główne grupy:

- antypireny reaktywne, dodawane do polimeru przed procesem polimeryzacji i związane z jego matrycą wiązaniem kowalencyjnym, np. tetrabromodifenol-A (TBBP-A);
- antypireny addycyjne, niezwiązane z polimerem wiązaniem chemicznym, a jedynie oddziaływaniami fizycznymi, np.: polibromowane difenyloetery (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBCD), polibromowane bifenylole (PBBs) [8-10].

Na rysunku 3 przedstawiono wzory strukturalne bromowanych retardantów.



Rys. 3. Wzory strukturalne: a) PBDEs, b) HBCD, c) TBBPA i d) PBBs

Fig. 3. Structural formula: a) PBDEs, b) HBCD, c) TBBPA and d) PBBs

Polibromowane difenyloetery (PBDEs)

Polibromowane difenyloetery otrzymywane są w wyniku bromowania eteru difenylowego. Istnieje 209 kongenerów PBDEs różniących się między sobą liczbą oraz miejscem podstawienia atomów bromu w molekule.

Tabela 1. Nazewnictwo wybranych kongenerów PBDE według systemu IUPAC

Table 1. Nomenclature of selected PBDE congeners according to IUPAC system

Kongener	Nazwa według systemu IUPAC
4-Monobromowany eter difenyłowy	BDE-3
2,4-Dibromowany eter difenyłowy	BDE-7
4,4'-Dibromowany eter difenyłowy	BDE-15
2,2',4-Tribromowany eter difenyłowy	BDE-17
2,4,4'-Tribromowany eter difenyłowy	BDE-28
2,2',4,4'-Tetrabromowany eter difenyłowy	BDE-47
2,2',4,5-Tetrabromowany eter difenyłowy	BDE-49
2,3',4,4'-Tetrabromowany eter difenyłowy	BDE-66
2,3',4',6-Tetrabromowany eter difenyłowy	BDE-71
3,3',4,4'-Tetrabromowany eter difenyłowy	BDE-77
2,2',3,4,4'-Pentabromowany eter difenyłowy	BDE-85
2,2',4,4',5-Pentabromowany eter difenyłowy	BDE-99
2,2',4,4',6-Pentabromowany eter difenyłowy	BDE-100
2,3',4,4',6-Pentabromowany eter difenyłowy	BDE-119
3,3',4,4',5-Pentabromowany eter difenyłowy	BDE-126
2,2',3,4,4',5'-Heksabromowany eter difenyłowy	BDE-138
2,2',4,4',5,5'-Heksabromowany eter difenyłowy	BDE-153
2,2',4,4',5,6'-Heksabromowany eter difenyłowy	BDE-154
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromowany eter difenyłowy	BDE-183
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Dekabromowany eter difenyłowy	BDE-209

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne wybranych kongenerów PBDEs [11]

Table 2. Physicochemical properties of selected PBDE congeners [11]

Kongener	BDE-3	BDE-15	BDE-32	BDE-47	BDE-82	BDE-154	BDE-183	BDE-209
Nr CAS	101-55-3	2050-47-7	189083-60-4	5436-43-1	327185-11-5	207122-15-4	207122-16-5	1163-19-5
Wzór	C ₁₂ H ₉ BrO	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	C ₁₂ Br ₁₀ O
Masa molowa [g/mol]	249,103	327,999	406,895	485,791	564,687	643,583	722,479	959,167
Temperatura topnienia [°C]	18,72	57,7	-	83,5÷84,5	-	131÷132,5	171÷173	302,5
Temperatura wrzenia [°C]	310,1	-	-	-	-	-	-	-
Objętość molowa [cm ³ /mol]	154,8	242,2	265,5	288,8	312,1	335,4	358,7	428,6
Ciepło parowania ΔH _v [kJ/mol]	47,9	67,7	83,3	103,13	99,1	113	118	-
Rozpuszczalność w wodzie [g/cm ³] dla t = 25°C	4,809	0,130	0,00038	0,00007	6,47·10 ⁻⁷	8,70·10 ⁻⁷	1,50·10 ⁻⁶	4,17·10 ⁻⁹
Współczynnik podziału oktanol/woda log K _{ow}	4,85	5,03	5,47÷5,58	5,87÷6,16	6,64÷6,97	6,86÷7,93	7,14	9,97
Współczynnik podziału oktanol/powietrze log K _{oa}	-	8,63	9,28	10,41	11,14	11,89	12,68	-
Stała Henry'ego K _H (T = 25°C)	10,13	4,11	-	1,11	-	0,24	0,0074	-

Kongenery te dzieli się na dziesięć grup: od mono do dekabromowanego eteru difenyłowego, przy czym główne zastosowanie na rynku mają produkty handlowe zawierające kongenery „Penta”, „Okta” i „Deka”. Obecność w mieszaninach technicznych wyżej bromowanych PBDEs spowodowana jest tym, że w celu skutecznego obniżenia palności tworzywa molekula antypirenu powinna zawierać przynajmniej pięć atomów bromu. W tabeli 1 podano nazewnictwo wybranych kongenerów PBDE zgodnie z systemem IUPAC.

PBDEs są trwałymi związkami o temperaturach wrzenia w zakresie od 310 do 425°C, odpornymi na działanie kwasów i zasad oraz słabo rozpuszczalnymi w wodzie. W tabeli 2 podano podstawowe właściwości fizykochemiczne tej grupy związków.

PBDEs wykazują silne powinowactwo do tłuszczów, przez co łatwo ulegają akumulacji w organizmach żywych. Z uwagi na fakt, iż związki te nie są połączone z matrycą polimeru wiązaniami chemicznymi, a jedynie oddziaływaniami natury fizycznej istnieje obawa o niekontrolowane ich przedostawanie się do środowiska.

PBDEs jako palne retardanty stosowane są m.in.: w polimerach termoplastycznych, usieciowanych żywicach, kauczukach, piankach poliuretanowych, farbach, lakierach oraz materiałach tekstylnych, gdzie ich zawartość może dochodzić nawet do 30%. W tabeli 3 przedstawiono zastosowanie PBDEs w tworzywach polimerowych.

Tabela 3. Zastosowanie polibromowanych eterów difenylowych w tworzywach polimerowych [12]

Table 3. Application of polybrominated diphenyl ethers in plastic materials [12]

Żywice i polimery	Penta-BDE	Okta-BDE	Deka-BDE
ABS		X	
Żywice epoksydowe			X
Żywice fenolowe	X		X
Poliakrylonitryl			X
Poliamid		X	X
Politereftalan butylu		X	X
Polietylen			X
Politereftalan etylenu			X
Polipropylen			X
Polistyren		X	X
PCV	X		X
Poliuretany	X		

Rocznie na świecie produkowanych jest około 67 125 Mg PBDE, w tym: 13% Penta-BDE, 5% Okta-BDE i 82% Deka-BDE. Pomimo największego udziału w produkcji kongeneru „deka” jego stężenia w środowisku odnotowuje się na poziomach znacznie niższych w porównaniu z pozostałymi kongenerami, co może wynikać z jego degradacji do niższych polibromowanych difenyloeterów [8, 12].

Tetrabromodifenol-A (TBBP-A)

Tetrabromodifenol-A należy do grupy reaktywnych antypirenow. Jego globalne zużycie jest szacowane na poziomie około 210 000 Mg rocznie i osiąga największą wartość spośród wszystkich stosowanych BFR (*brominated flame retardants*). TBBP-A jest produkowany przez bromowanie difenolu A w rozpuszczalniku organicznym. 90% tego związku wykorzystuje się do produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanowych, a 10% do wytwarzania wysokoudarowego polistyrenu. Struktura chemiczna TBBP-A jest podobna do budowy hormonu tarczycy - tyroksyny. Testy *in vitro* pokazały jego silne powinowactwo chemiczne do białka transtyretyny (TTR), co może być przyczyną zaburzeń w gospodarce hormonalnej tego narządu. TBBP-A ulega rozkładowi pod wpływem promieniowania UV zarówno w przypadku obecności, jak i braku grup wodorotlenowych. Głównym produktem rozkładu tego związku jest 2,4,6-tribromofenol, wśród pozostałych produktów reakcji oznaczono: di- i tribromobisfenol A, dibromofenol oraz 2,6-dibromo-1,4-hydroksybenzen [13, 14].

Heksabromocyklododekan (HBCD)

Heksabromocyklododekan jest związkiem cyklicznym produkowanym przez bromowanie cyklododekanu, w wyniku procesu otrzymywane są izomery α , β i γ . HBCD używany jest głównie przy wytwarzaniu wyłaczanego i spienionego polistyrenu (XPS i EPS). Roczną produkcję tego związku szacuje się na około 16 700 Mg [14].

Polibromowane bifenyle (PBBs)

Polibromowane bifenyle stanowią grupę 209 możliwych kongenerów. W temperaturze pokojowej są substancjami stałymi, praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie i bardzo odpornymi na rozkład termiczny. Pierwszym produkowanym związkiem PBB był heksabromobifenyl, produkowany w Stanach Zjednoczonych pod handlową nazwą FireMaster. Jego produkcję prowadzono w latach 1970-1974 aż do wypadku, w wyniku którego znaczna ilość tego produktu trafiła jako dodatek do pasz dla bydła, powodując tym samym katastrofę ekologiczną na szeroką skalę. PBBs produkowano m.in. również we Francji do roku 2000, mieszanka PBB była sprzedawana pod nazwą Adine 0102, i Niemczech jako Bromkal 80-9D do roku 1985. Szacuje się, że co najmniej 11 000 Mg tych związków wyprodukowano na skalę światową, głównie stosując je jako dodatek do kopolimerów akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowych (ABS), powłok, lakierów i pianek poliuretanowych [14].

Występowanie PBDEs w środowisku

Spśród przedstawionych bromowanych opóźniaczy palenia grupę najmniej dotąd poznaną stanowią bromowane difenyloetery. Duże podobieństwo w budowie chemicznej tych związków do polibromowanych (PBB) i polichlorowanych bifenyli (PCB), substancji o udowodnionym działaniu toksycznym spowodowało w ostatnich latach rozszerzenie skali badań dotyczącej zawartości PBDEs w środowisku.

Polibromowane difenyloetery stanowią duże zagrożenie dla środowiska ze względu na dużą trwałość oraz potencjalną łatwość w przedostawaniu się do niego ze względu na brak wiązań chemicznych z matrycą tworzyw, do których są dodawane. Przeprowadzone badania potwierdziły ich występowanie w większości elementów środowiska wodnego i lądowego, m.in. w: powietrzu, wodach, osadach, rybach, małżach, ptakach, ssakach, a także tkankach ludzkich [1, 2, 6, 12, 14]. Za główne źródła emisji tej grupy związków uważa się zakłady produkujące mieszaniny techniczne PBDEs oraz zakłady tworzyw sztucznych i tekstyliów. Dodatkowy problem dla stanu środowiska naturalnego stanowi sposób postępowania z odpadami sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Obecność kongenerów BDE-47, BDE-99 oraz BDE-100 została stwierdzona w odciekach ze składowisk odpadów elektrycznych na terenie Japonii. Mechanizm przedostawania się PBDEs do środowiska z tego typu odpadów nie jest do końca poznany, lecz prawdopodobnie polega na ich reakcji z innymi substancjami organicznymi obecnymi w spływie

powierzchniowym ze składowisk. Brak jest jakichkolwiek doniesień na temat uwalniania PBDEs podczas spalania plastiku oraz tworzyw sztucznych w niskich temperaturach (paleniska indywidualne), jednakże ze względu na lokalny charakter oddziaływania i możliwie dużą liczbę emitatorów taka ścieżka przedostawania się PBDEs jest również prawdopodobna [14, 15].

Poziomy środowiskowe polibromowanych difenylesterów

Powietrze

W transporcie atmosferycznym PBDEs ważnym czynnikiem jest ciśnienie par, które maleje liniowo wraz ze wzrostem zawartości atomów bromu w molekułach tych związków. Wyżej bromowane etery ulegają sorpcji na cząstkach zawieszoności pyłu, natomiast niższe bromowane kongenery występują w fazie gazowej. Fakt ten potwierdziły badania jakości powietrza przeprowadzone na terenie USA, w których stwierdzono, że kongener BDE-47 występował w ponad 80% w fazie gazowej, natomiast 20% zawartości kongeneru BDE-153 obecne było w tej fazie gazowej [16]. Próbkę powietrza pobrane z okolic Wielkich Jezior obejmujące zarówno tereny wiejskie, jak i przemysłowe poddano badaniu w celu oznaczenia zawartości sumy kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154. Największe wartości w przedziale od 6,9 do 77 pg/m^3 stwierdzono w okolicach Chicago, przy czym w profilu dominowały kongenery BDE-47 i BDE-99. Badania powietrza atmosferycznego prowadzone w Szwecji w latach 1990-1991 wykazały stężenie sumy kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100 na poziomie 8 pg/m^3 na północy kraju oraz wartość 1 pg/m^3 w rejonach południowych. W próbkach powietrza pochodzących z terenów rolniczych Anglii oznaczono analogiczną sumę kongenerów, a ich stężenie wahało się w zakresie stężeń od 6 do 58 pg/m^3 dla miejscowości zlokalizowanych na południu oraz od 7 do 69 pg/m^3 na północy. Wysokie stężenie PBDEs stwierdzono w próbkach powietrza pobranych z fabryki demontażu sprzętu elektronicznego, średnie oznaczone zawartości poszczególnych kongenerów przedstawiają się następująco: BDE-47 - 1250 pg/m^3 , BDE-99 - 2600 pg/m^3 , BDE-209 - 36500 pg/m^3 [14]. W zakładzie recyklingu metali w Tajwanie oznaczona suma kongenerów triheksa-BDEs mieściła się w przedziale od 100 do 190 pg/m^3 . Dane z 2001 roku pochodzące z monitoringu powietrza miast Japonii podają stężenie sumy kongenerów BDE-47, -99, -153, -183, -209 na poziomie porównywalnym z wartościami europejskimi od 6,5 do 80 pg/m^3 dla miasta Kyoto oraz dużo wyższym - od 104 do 347 pg/m^3 dla terenów Osaki, kongener BDE-209 stanowił 96% całkowitego stężenia [16]. Obecność PBDEs stwierdzono również w rejonach Arktyki, w próbkach pochodzących z miejscowości Alert oznaczona suma kongenerów diheksa-BDEs mieściła się w przedziale od 1 do 4 pg/m^3 [6].

Badania dotyczące uwalniania bromowanych opóźniaczy zapłonu ze sprzętów elektronicznych wykazały

obecność PBDEs w powietrzu wewnątrz pomieszczenia, w którym przez kilka godzin włączony był telewizor. Największe stężenia odnotowano dla kongeneru tri-BDE odpowiednio 143 pg/m^3 w próbkach pobranych z nad odbiornika TV i 25 pg/m^3 w środku pokoju. Stężenie kongeneru tetra-BDE w tych samych punktach pomiarowych wynosiło odpowiednio 11 i 2,7 pg/m^3 , a wartości oznaczanych penta- oraz heksa-BDEs znajdowały się na/lub poniżej granicy oznaczalności [12].

W próbkach kurzu pobranych z jednorazowych worków odkurzaczy domowych analizowano w wydzielonej frakcji o średnicy ziaren < 2 mm sumę kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 oraz BDE-209. Spośród krajów uczestniczących w badaniach najmniejsze wartości stwierdzono w Niemczech 17÷550 ng/g kurzu i Australii 500÷13000 ng/g kurzu, a największe w USA 520÷29000 ng/g kurzu i Wielkiej Brytanii 950÷54000 ng/g kurzu [17]. Wyniki badań próbek powietrza prezentowane przez National Institute of Public Health w Oslo wykazały zawartość kongeneru BDE-47 na poziomie 12÷59 pg/m^3 i BDE-99 w zakresie od 7 do 20 pg/m^3 [18].

Środowisko wodne

Rozpuszczalność w wodzie PBDEs zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby atomów bromu w molekułach, natomiast współczynnik podziału oktanol/woda wyrażony jako wartość $\log K_{ow}$ rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów bromu w molekułach tych związków. Mniej bromowane etery, takie jak BDE-47 i BDE-99, stanowią 90% całkowitej zawartości oznaczanej w fazie wodnej, kongenery o większej zawartości bromu są silniej wiązane przez cząstki osadów, co czyni je mniej mobilnymi w środowisku wodnym.

Dane na temat występowania PBDEs w wodzie są mocno ograniczone ze względu na fakt, że związki te są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Badania prowadzone przez Agencję ds. Środowiska w Japonii nie wykazały obecności kongenerów heksa-, okta- i deka-BDEs w wodach pobranych z punktów ujścia rzek czy wodach morskich. W wodach powierzchniowych jeziora Ontario oznaczono zawartość BDE-47 i BDE-99 na poziomie 4÷13 pg/dm^3 , kongenery te stanowiły ponad 90% wszystkich oznaczanych PBDEs. Próbkę przybrzeżne wód w Holandii analizowano pod względem zawartości: BDE-47, BDE-99 i BDE-153, otrzymane wartości wynosiły odpowiednio 1 pg/dm^3 , 0,5 pg/dm^3 i 0,1 pg/dm^3 . W profilu osadów dennych w większości występują kongenery: BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183 i BDE-209. Kongener BDE-209 jako dominujący związek został zidentyfikowany w osadach pobranych z terenów Osaki, a zawartość PBDEs mieściła się w przedziale od 33 do 410 ng/g suchej masy. Największe wartości BDE-47 i BDE-99 na terenie Europy występowały w osadach pobranych z rzeki Humber w Wielkiej Brytanii, suma tych kongenerów wynosiła 13,1 ng/g suchej masy [16]. Występowanie PBDEs w osadach dennych pobranych z dna Bałtyku maleje wraz ze wzrostem głębokości wydobywania,

przypuszczalnie fakt ten spowodowany jest wzrostem zanieczyszczenia środowiska tymi substancjami w ostatnich latach, średnie oznaczone stężenie sumy kongenerów w górnej warstwie osadu (4 mm) wynosiło 0,52 ng/g suchej masy [6].

Profil kongenerów PBDEs w organizmach żywych zasiedlających środowisko wodne jest podobny i nie zależy od gatunku, poziomów stężeń czy szerokości geograficznej. W profilu tym występują głównie kongenery BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 i BDE-154, przy czym BDE-47 stanowi w większości badanych przypadków ponad 50% sumy wszystkich oznaczanych eterów difenylowych. Współczynnik bioakumulacji BAF (*bioaccumulation factor*) wyrażający stosunek stężenia substancji chemicznej w organizmie do jej stężenia w otaczającym medium został określony dla gatunku małży jadalnych zasiedlających wody Bałtyku i wynosił odpowiednio 1300000 dla BDE-47, 1400000 dla BDE-99 i 220000 dla BDE-153. Współczynniki BAF w przypadku BDE-47 i BDE-99 osiągnęły wartość znacznie większą w porównaniu do kongenerów PCB pomimo krótszego okresu półtrwania PBDEs. Analiza piramidy troficznej gatunków żyjących w Oceanie Atlantyckim pokazała korelację w występowaniu tri-heksa-BDEs w tkankach pochodzących od drapieżników i ich ofiar. Stężenia PBDEs w tkankach zwierząt słono- i słodkowodnych są znacznie większe niż w otaczającym je środowisku. Badania prowadzone w Szwecji na terenie Viskan-Klosterfjordern wykazały stężenie sumy tetra-, penta- i heksa-BDEs na poziomie 27 mg/kg tłuszczu w mięśniach i 110 mg/kg tłuszczu w wątrobie szczupaka [16]. Dużo większe sumaryczne stężenia kongenerów tri-heksa-BDEs stwierdzono w tłuszczu w pstrągach pochodzących z terenu Wielkich Jezior (3000 mg/g) oraz sumy stężeń tetra-heksa-BDEs na poziomie 2440 ng/g tłuszczu dla łososi z jeziora Michigan [19]. Poziomy PBDEs w rybach z terenów Japonii w porównaniu z poziomami tych związków w rybach z obszaru Europy i Ameryki Północnej osiągają wartość najniższą i kształtują się w granicach od 0,12 do 3,3 ng/g tłuszczu. Obecność kongenerów BDE-47, BDE-99 i BDE-100 w ilościach odpowiednio 38, 54 i 20 pg/g tłuszczu stwierdzono w karpach pochodzących z najwyższej położonego na świecie jeziora Namuco w Tybecie, zjawisko to prawdopodobnie związane jest z możliwością dalekosiężnego transportu atmosferycznego tych związków [20]. Spośród ssaków morskich najczęstsze doniesienia na temat występowania PBDEs dotyczą delfinów, fok i wielorybów, stężenia oznaczane w ich tłuszczu przewyższają stężenia w innych organizmach morskich, gdyż zwierzęta te stanowią często jedno z ostatnich ogniw łańcucha pokarmowego. Badania fok prowadzone w Kanadzie w latach 1981-1996 wykazały ponad 10-krotny wzrost stężenia PBDEs, również w tłuszczu wielorybów stwierdzono siedmiokrotne zwiększenie zawartości tych związków w okresie ostatniego 15-lecia, w obu przypadkach dominującym był BDE-47. W tkankach fok pochodzących z wybrzeży Kanady odnotowano większe

stężenia PBDEs średnio 1730 ng/g tłuszczu w porównaniu do fok bałtyckich, gdzie stężenia wynosiły średnio 730 ng/g tłuszczu [21].

Stężenia PBDEs w żywności i tkankach ludzkich

Jedną z głównych dróg narażenia ludzi na działanie PBDEs jest dieta bogata w tłuste ryby. Wykazano istotny związek pomiędzy ilością spożywanych ryb a poziomem PBDEs we krwi. Stężenia PBDEs u ludzi, w których diecie nie było ryb, wynosiły średnio 0,4 ng/g tłuszczu, u osób spożywających ryby od 12 do 20 razy w miesiącu oznaczono zawartość 2,2 ng/g tłuszczu. Podobną korelację obserwowano również pomiędzy mlekiem matek karmiących, stosujących dietę bogatą w ryby, poziomy PBDEs są prawie 2,5-krotnie większe w porównaniu do próbek pochodzących od kobiet, które ryb nie spożywają [19]. W tabeli 4 przedstawiono zawartości PBDEs w wybranych produktach spożywczych.

Inną drogę narażenia na działanie tych związków stanowi układ oddechowy, szacuje się, że wraz z wdychanym powietrzem do organizmu trafia 32,9 ng/osobę PBDEs, a z pożywieniem 123 ng/osobę, co stanowi odpowiednio 27 i 70% całkowitego dziennego pobrania PBDEs [16]. Droga wziewna może odgrywać ważną rolę w przypadku osób narażonych zawodowo, pracujących w fabrykach demontażu sprzętu elektronicznego lub spędzających cały wymiar czasu pracy w pomieszczeniach biurowych z dużą ilością komputerów. Ostatnie badania wykazały znaczną koncentrację PBDEs w kurzu gospodarstw domowych zlokalizowanych na terenie USA i Wielkiej Brytanii. Uważa się, że kontakt z zawieszonym w powietrzu pyłem jest szczególnie niebezpieczny dla dzieci do 6 roku życia [17]. W tabeli 5 przedstawiono zakres szacowanego dziennego pobrania wraz z kurzem PBDEs w obrębie trzech grup wiekowych. W niektórych krajach jest prowadzony ciągły monitoring tych związków w ludzkich tkankach. Rezultaty badań pokazują największe stężenia PBDEs wśród populacji Amerykanów, niższe u Europejczyków i najmniejsze u mieszkańców Japonii. Stężenia PBDEs w krwi i mleku ludzkim są niższe w porównaniu do stężeń innych substancji z grupy persystentnych zanieczyszczeń środowiska, takich jak PCB i DDE. Należy podkreślić, że, podczas gdy stężenia związków chloroorganicznych maleją, poziom PBDEs w tkankach ludzkich stale rośnie. Tendencja wzrostowa zawartości PBDEs została zatrzymana w ostatnich latach w krajach, w których wycofano mieszanki techniczne. Stężenie PBDEs w mleku kobiet pochodzących ze Szwecji podwajało się co 5 lat, biorąc pod uwagę okres 1972-1997 r., a w latach 1998-2000 r. odnotowano pierwsze jego spadki [2]. Do krajów prowadzących ciągły monitoring PBDEs w tkankach ludzkich dołączają nowe, jak np. Francja, gdzie poddano badaniom materiał biologiczny: tkankę tłuszczową i krew matek karmiących, krew pepowinową oraz mleko, pochodzący od grupy 96 kobiet na zawartość kongenerów tri-Deka-PBDEs.

Tabela 4. PBDEs w wybranych produktach spożywczych

Table 4. PBDEs in selected foodstuffs

Matryca	Suma kongenerów	Stężenie	Jednostka	Miejsce	Literatura
Wieprzowina	BDE-47,99,153,154,183	565÷597	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Wołowina	BDE-47,99,153,154,183	248÷290	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Jagnięcina	BDE-47,99,153,154,183	182÷261	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Kurczak	BDE-47,99,153,154,183	247	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Jaja	BDE-47,99,153,154,183	482÷530	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Margaryna	BDE-47,99,153,154,183	145÷188	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Olej i tłuszcz roślinny	BDE-47,99,153,154,183	795÷805	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Makrela	BDE-47,99,100,153,154,183	1123,7	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Łosoś	BDE-47,99,100,153,154,183	2015,2	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Tuńczyk	BDE-47,99,100,153,154,183	558,3	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154,183	63,6	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Wołowina	BDE-28,47,99,100,153,154,183	16,2	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Kurczak	BDE-28,47,99,100,153,154,183	6,25	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154	38÷71	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Wołowina	BDE-28,47,99,100,154	43÷68	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Jaja	BDE-28,47,99,100,153,154	172÷390	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Masło	BDE-28,47,99,100,153,154	55÷174	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Karp	BDE-28,47,49,99,100,154	49÷206	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]
Dorsz	BDE-17,28,47,49,66,99,100,119,153,154	15÷720	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]
Łosoś	BDE-17,28,44,47,66,99,100,119,153,154	421÷6693	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]

Tabela 5. Zakres szacowanego dziennego pobrania wraz z kurzem PBDEs w obrębie trzech grup wiekowych [17]

Table 5. Estimated daily range of PBDEs intake from dust for three age groups [17]

Grupa wiekowa	Kraj	Szacowana dawka kurzu [mg/dzień]	Szacowane dzienne pobranie PBDEs z kurzem [ng/dzień/osobę]				
			BDE47	BDE99	BDE153	BDE183	BDE209
Dorośli	Niemcy	0,56÷110	<1÷2	<1÷4	<1÷2	<1÷13	<1÷45
	Wielka Brytania	0,56÷110	<1÷20	<1÷33	<1÷6	<1÷2	<1÷6000
	Australia	0,56÷110	<1÷150	<1÷380	<1÷46	<1÷11	<1÷1400
	Stany Zjednoczone	0,56÷110	<1÷330	<1÷400	<1÷72	<1÷440	<1÷2300
2,5-letnie dzieci	Niemcy	50÷100	<1÷2	<1÷4	<1÷2	<1÷12	<1÷41
	Wielka Brytania	50÷100	<1÷18	<1÷30	<1÷5	<1÷2	45÷5400
	Australia	50÷100	1÷140	1÷340	<1÷41	<1÷10	1÷1300
	Stany Zjednoczone	50÷100	12÷300	3÷370	<1÷65	<1÷400	6÷2100
6-letnie dzieci	Niemcy	3	<1	<1	<1	<1	<1
	Wielka Brytania	3	<1	<1	<1	<1	3÷160
	Australia	3	<1÷4	<1÷10	<1÷1	<1	<1÷38
	Stany Zjednoczone	3	<1÷9	<1÷11	<1÷2	<1÷12	<1÷62

W tkance tłuszczowej kobiet karmiących spośród niżej bromowanych eterów przeważały kongenery: BDE-28 (2,5%), BDE-47 (25,1%), BDE-99 (6,4%), BDE-100 (6,5%), BDE-153 (43,9%), BDE-154 (1,6%) i BDE-183 (7,7%). Suma oznaczanych kongenerów mieściła się w zakresie od 0,84 do 25,85 ng/g tłuszczu ze średnią wartością na poziomie

2,59 ng/g tłuszczu, co było wynikiem porównywalnym z badaniami prowadzonymi w Finlandii i Hiszpanii. Duża zawartość kongeneru BDE-153 przy jednocześnie niewielkim jego procentowym udziale w mieszaninie handlowej PentaMix (do 5%) może sugerować jego selektywną akumulację lub większą, w stosunku do innych

kongenerów tetra-penta-BDEs, odporność na metabolizm. Taki sam profil kongenerów stwierdzono w mleku, gdzie suma PBDEs kształtowała się na poziomie od 0,31 do 19,94 ng/g tłuszczu, ze średnią wartością 2,51 ng/g tłuszczu, co również było porównywalne z innymi danymi europejskimi. W krwi matek i krwi pępowinowej dominujący jest kongener BDE-153, stanowiący ponad 70% sumy wszystkich oznaczanych eterów difenylowych. Stężenie BDE-153 oznaczonego w krwi matek mieściło się w granicach od 0,06 do 9,66 ng/g tłuszczu, a w krwi pępowinowej w przedziale od 0,14 do 7,38 ng/g tłuszczu. Otrzymane wyniki były do czterech razy mniejsze w porównaniu z innymi krajami europejskimi. Wśród badanych kongenerów największy współczynnik korelacji między występowaniem w tkance tłuszczowej i mleku matek wykazały kongenery: BDE-28, BDE-100, BDE-153. W przeciwieństwie do pozostałych związków z grupy POPs (*Persistent Organic Pollutants*) w przypadku PBDEs brak jest zależności pomiędzy wiekiem badanych kobiet oraz liczbą wcześniejszych urodzeń a poziomem badanych kongenerów w ich tkankach. Spośród wyżej bromowanych PBDEs w tkance tłuszczowej matek karmiących przeważały ilościowo kongenery: BDE-197, BDE-207 i BDE-209, suma dziewięciu oznaczanych okta-deka-BDEs mieściła się w zakresie od 0,13 do 7,60 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 2,73 ng/g tłuszczu. Wymienione kongenery również dominowały w mleku matek, zawartość sumy wyżej bromowanych PBDEs mieściła się w przedziale od 0,74 do 11,58 ng/g tłuszczu, z wartością średnią na poziomie 3,79 ng/g tłuszczu. Okta-deka-BDEs stanowiły ok. 50% sumy wszystkich oznaczanych w pracy kongenerów. Oszacowano, że średnia dzienna dawka pobrania wyżej bromowanych kongenerów okta-deka-BDEs wraz z mlekiem matki (500 cm³/dzień) dla noworodka wynosi 35 ng i jest porównywalna z dawką obliczoną dla kongenerów tri-hepta-BDEs wynoszącą 40 ng. W krwi matek suma stężeń okta-deka-BDEs mieściła się w zakresie 0,41÷58,64 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 8,85 ng/g tłuszczu, w krwi pępowinowej oznaczone wartości były większe w zakresie 0,90÷363,33 ng/g tłuszczu i wartością średnią 12,34 ng/g tłuszczu. Otrzymane wyniki mogą wskazywać na większe narażenie płodu w łonie matki na wyższe PBDEs w stosunku do niższych kongenerów, których oznaczone wartości w krwi matek i krwi pępowinowej występowały na zbliżonym poziomie [26]. Badania mleka kobiet karmiących w Australii wykazały zbliżony profil kongenerowy do profilu mleka kobiet z Francji, aczkolwiek dominującym okazał się być w tym przypadku kongener BDE-47, który stanowił ponad 50% sumy wszystkich oznaczanych PBDEs. Oznaczona suma osiemnastu kongenerów PBDEs mieściła się w zakresie od 6,1 do 18,7 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 11,1 ng/g tłuszczu. Otrzymane wartości są czterdziestokrotnie większe w porównaniu z wynikami otrzymanymi w Azji, jedenastokrotnie wyższe w porównaniu z wynikami otrzymanymi w Rosji i do sześciu razy większe w stosunku do wartości oznaczonych w Wielkiej Brytanii. Fakt ten jest zaskakujący, gdyż analogiczne badania zawartości dioksyn pokazały najniższą ich koncentrację

właśnie w próbkach pochodzących z Australii. Duże stężenia PBDEs odnotowane w mleku kobiet pochodzących z Australii są trudne w interpretacji, ponieważ kraj ten nigdy nie produkował mieszanek technicznych PBDEs, a jedynie sprowadzał je w niewielkich ilościach. Autorzy sugerują, że narażenie na PBDEs może być silnie związane z prowadzonym stylem życia, otaczającym mikrośrodowiskiem i sposobem przygotowywania żywności, co w pewnym stopniu może tłumaczyć tak wysokie stężenia PBDEs, występujące wśród populacji kobiet Australii [27]. Tę hipotezę częściowo potwierdzają badania zawartości wybranych kongenerów PBDEs w próbkach mleka, powietrza i kurzu domów karmiących kobiet. Wykazano znaczącą korelację pomiędzy zawartością w mleku i powietrzu dla kongeneru BDE-99 oraz zawartością kongeneru BDE-153 w kurzu i kongeneru BDE-183 w mleku [28].

Dane na temat toksyczności PBDEs są mocno ograniczone, a ich szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi wiąże się głównie z możliwością wywoływania zaburzeń w gospodarce hormonalnej tarczycy. Pochodne hydroksylowe PBDEs swoją budową przypominają hormony tarczycy: T₂, T₃ i T₄ i mogą łączyć się z receptorami hormonów alfa i beta obecnymi w organizmie człowieka. Ostatnie badania przeprowadzone na grupie środowiskowo narażonej, którą stanowili rybacy wędkujący na terenie Wielkich Jezior, nie wykazały wyraźnego związku pomiędzy zawartością PBDEs a poziomami tyroksyny i trijodotyroniny we krwi, jednak praca obejmowała grupę populacyjnie małą i nie miała w swoim zakresie analizy pochodnych PBDEs [29]. Badania *in vitro* wykazały potencjał estrogenny kongenerów: BDE-100, BDE-75 i BDE-51. Największa aktywność wymienionych kongenerów w oddziaływaniu na cytozolowy receptor Ah może być związana z ich budową i specyficznym umiejscowieniem atomów bromu w pierścieniu. Dodatkowo zakłada się również większe działanie pseudoestrogenne w przypadku metabolitów PBDEs. Badania tkanki tłuszczowej ludzi chorych na czerniaka złośliwego i chłoniaki inne niż ziarnica złośliwa wykazały podwyższone poziomy kongeneru BDE-47 w stosunku do grupy kontrolnej, którą stanowili pacjenci bez choroby nowotworowej [2, 6]. Toksyczność ostra deka-BDEs ustalona w wyniku badań na szczurach okazała się mała w porównaniu z wartością DL₅₀ po dożołądkowym podaniu przekraczającą 2000 mg/kg masy ciała. Jednak stwierdzony w badaniach wzrost poziomów cytochromów wskazuje na powstawanie w organizmach zwierząt hydroksylowych pochodnych PBDEs, co w ekspozycji przedłużonej może znacznie zwiększać toksyczność związku [30].

Podsumowanie

Polibromowane difenyletery stanowią nowy i, w porównaniu do innych persystentnych zanieczyszczeń organicznych, słabo poznany problem. Badania prowadzone na skalę światową udowodniły występowanie tych związków we wszystkich elementach środowiska, w tym także

w tkankach pochodzących od człowieka. Ze względu na liczną kongenerów PBDEs oraz małą ilość danych na temat toksyczności, kancerogenności czy efektów mutagennych szacowanie ryzyka zdrowotnego dla ludzi jest trudne i wymaga w pierwszej kolejności sprecyzowania dróg narażenia. Niewątpliwie dodatkowe zagrożenie stanowią pochodne, PBDEs, do których oprócz niżej bromowanych eterów i pochodnych hydroksylowych można również zaliczyć PBDD i PBDF. Znaczenie poruszanego problemu spowodowało liczne ograniczenia prawne w stosowaniu tych bromoorganicznych reterdantów palenia. Stosowanie PBDEs jest objęte Dyrektywą 76/769/EWG dotyczącą ograniczeń w stosowaniu i wprowadzaniu do obrotu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych. Obecnie dyrektywa ta zastąpiona jest rozporządzeniem REACH, które narzuca obowiązkową rejestrację substancji chemicznych, ich ocenę oraz nakaz uzyskania zezwoleń na wprowadzanie substancji do produkcji i obrotu [31]. Na terenie Unii Europejskiej obowiązuje dyrektywa RoHS, wprowadzająca restrykcję w stosowaniu szkodliwych substancji w produktach elektrycznych i elektronicznych. Zgodnie z RoHs oraz Rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko z dnia 27 marca 2007 r. (DzU z 2007 r., Nr 69, poz. 457), dopuszcza się stosowanie jedynie kongeneru Dekab-BDE w ilości poniżej 0,1% mas. w poszczególnym elemencie [32]. Decyzją Rady i Parlamentu Europejskiego na mocy Ramowej Dyrektywy Wodnej PBDEs zostały uznane za substancję priorytetową, a penta-BDE za priorytetową substancję niebezpieczną, co zgodnie z celami RDW wiąże się z koniecznością wyeliminowania go ze środowiska wodnego do roku 2025 [33]. Pomimo wprowadzenia wielu ograniczeń i zakazów w stosowaniu PBDEs, konieczne jest dalsze prowadzenie badań, biorąc pod uwagę fakt, że należą one do grupy antypirenow addycyjnych, a więc mogą być uwalniane ze sprzętu wprowadzonego do użytku przed obowiązywaniem określonych aktów prawnych. Monitoring PBDEs oraz dokładne poznanie ich ścieżek przemian są niezbędne do pełnej oceny stopnia zagrożenia, jakie stanowią dla środowiska.

Literatura

- [1] Ćwiklak K. i Jabłoński M.: *Polibromowane etery difenyłowe w środowisku*. Laboratorium, 2008, **9**, 10-14.
- [2] Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P. i Ludwici W.: *Polibromowane difenyloetery (PBDE)-nowe zagrożenia?* Roczn. PZN, 2007, **58**(2), 403-415.
- [3] www.bsef.com
- [4] Environmental Health Criteria **192**, *Flame Retardants: A General Introduction*, Genewa 1997.
- [5] Staszowska A. i Dudzińska M.R.: *Brominated persistent organic pollutants - an attempt to estimate the threat in the Polish environment*. Ecol. Chem. Eng., 2005, **12**(9), 953-963.
- [6] Góralczyk K., Struciński P., Czaja K., Hernik A. i Ludwicki J.K.: *Uniepalniacze - zastosowanie i zagrożenie dla człowieka*. Roczn. PZH, 2002, **53**(3), 293-305.
- [7] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Some Flame Retardants and Textile Chemicals and Exposure in the Textile Manufacturing Industry, 1998, **48**.
- [8] Alae P., Sjödin A. i Bergman A.: *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*. Environ. Int., 2003, **29**, 683-689.
- [9] Alae M. i Wenning R.J.: *The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges*. Chemosphere, 2002, **46**, 579-582.
- [10] Borojovich E.J.C. i Aizenshtat Z.: *Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds I: closed vessel conditions*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, **63**, 105-128.
- [11] Mackay D., Shiu Y.W., Ma K.C. i Zee S.C.: *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Oxygen Containing Compounds*, 2006, CRC Press Taylor & Francis, Filadelfia **III**, 2401-2453.
- [12] Rahman F., Langford K.H., Scrimshaw M.D. i Lester J.N.: *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants*. Sci. Total Environ., 2001, **275**, 1-17.
- [13] Kuramochi H., Kawamoko K. i Miyaneke K.: *Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A*. Environ. Toxicol. and Chem., 2008, **27**(12), 2413-2418.
- [14] Wit C.A.: *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere, 2002, **46**, 583-624.
- [15] Osako M., Kim Y. i Sakai S.: *Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan*. Chemosphere, 2004, **57**, 1571-1579.
- [16] Watanabe I. i Sakai S.: *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. Environ. Int., 2003, **29**, 665-682.
- [17] Sjödin A., Papke O., McGahee E. i in.: *Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries*. Chemosphere, 2008, **73**, 131-136.
- [18] Thomsen C., Leknes H., Lundanes E. i Becher G.: *Brominated flame retardants in laboratory air*. J. Chromatogr. A., 2001, **923**, 299-304.
- [19] Sjödin A., Patterson D.G. i Bergman A.: *A review on human exposure to brominated flame retardants - particularly polybrominated diphenyl ethers*. Environ. Int., 2003, **29**, 829-839.
- [20] Wang Y., Jiang G., Lam P.K.S. i Li A.: *Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review*. Environ. Int., 2007, **33**, 963-973.
- [21] She J., Petreas M., Winkler J., Visita P., McKinney M. i Kopec D.: *PBDE in the San Francisco Bay Area; measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue*. Chemosphere, 2002, **46**, 697-707.
- [22] Bocio A., Llobet J.M., Domingo J.L., Corbella J., Teixido A. i Casas C.: *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet*. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 3191-3195.
- [23] Domingo J.L., Marti-Cid R., Castell V. i Llobet J.M.: *Human exposure to PBDEs through the diet in Catalonia, Spain: Temporal trend. A review of recent literature on dietary PBDE intake*. Toxicology, 2008, **248**, 25-32.
- [24] Ohta S., Ishizuka D., Nishimura H., Teruyuki N., Aozasa O., Shimidzu Y., Ochiai F., Kida T., Nishi M. i Miyata H.: *Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan*. Chemosphere, 2002, **46**, 689-696.
- [25] Wojtalewicz D.: *Badania nad oznaczaniem polibromowanych eterów difenyłowych w próbkach żywności zawierających tłuszcz*. Rozprawa doktorska. Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [26] Antignac J.P., Cariou R., Zalko D., Berrebi A., Cravedi J.P., Maume D., Marchand P., Marchand P., Monteau F., Riu A., Andre F. i Le Bizec B.: *Exposure assessment of French women and their newborn to brominated flame retardants: Determination of tri- to deca-polybromodiphenylethers (PBDE) in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum*. Environ. Pollut., 2008, **157**, 164-173.
- [27] Toms L.L., Harden F.A., Symons R.K., Burniston D., Furst P. i Muller J.F.: *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk from Australia*. Chemosphere, 2007, **68**, 797-803.

- [28] Toms L.L., Hearn L., Kennedy K., Harden F., Bartkow M., Temme C. i Muller J.F.: *Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air*. Environ. Int., 2009, **35**, 864-869.
- [29] Bloom M., Spliethoff H., Vena J., Shaver S., Addink R. i Eadon G.: *Environmental exposure to PBDEs and thyroid function among New York anglers*. Environ. Toxicol., 2008, **25**, 386-392.
- [30] Bruchajzer E. i Szymańska J.A.: *Toksyczność eteru dekabromowanego w warunkach ekspozycji jednorazowej szczurów*. Bromat. Chem. Toksykol., 2007, **4**, 395-400.
- [31] Dyrektywa Rady 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych państw członkowskich dotyczących ograniczeń sprzedaży i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji i preparatów. DzU 1976 r., Nr L 262, 201.
- [32] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko. DzU 2007 r., Nr 69, poz. 457.
- [33] Directive of The European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC Brussels 17.7.2006, COM (2006) 397 final, 2006/0129 (COD).