

Toksyczne tworzywa sztuczne?

Polibromowane uniepalniacze jako zanieczyszczenia środowiska

Leszek Ruchomski*

Polibromowane etery difenyłowe (PBDE), heksabromocyklododekan (HBCD) oraz tetrabromobisfenol A (TBBP-A) to grupa związków dodawanych do tworzyw sztucznych w celu zmniejszenia palności. Związki te uwalniane z tworzyw sztucznych i innych materiałów do środowiska stanowią jego zanieczyszczenia. Ulegają bioakumulacji w tkankach żywych organizmów, mogą przenosić się wzdłuż łańcucha pokarmowego – biomagnifikacja, wykazując szkodliwe działanie na ludzi i zwierzęta.

Polibromowane etery difenyłowe

Polibromowane etery difenyłowe (PBDE) należą do eterów aromatycznych zawierających atomy bromu (rys. 1). Zaczęto je stosować od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku [1]. Produkcja tych związków polega na bromowaniu eteru difenyłowego [2], możliwych do uzyskania jest 209 produktów różniących się ilością atomów bromu w cząsteczce oraz różniących się położeniem atomów bromu w cząsteczce tzw. kongenery. Numeracja kongenerów PBDE jest zgodna z numeracją polichlorowanych bifenyli (systemem

IUPAC, rys. 2). Stosowane handlowe etery polibromowane są mieszaniną produktów bromowania eteru difenyłowego [3]. Wybrane nazwy kongenerów PBDE przedstawiono w tabeli 1.

Spośród wszystkich eterów w przemyśle stosowane były trzy mieszanki: penta-BDE, okta-BDE oraz deka-BDE [1]. Techniczna mieszanka deka-BDE składa się z co najmniej 97% związku głównego, którym jest BDE-209, przedstawiony na rys. 3. Handlowa mieszanka penta-BDE składa się z 37% eteru BDE-47 oraz 35% eteru BDE-99, wraz z mniejszymi ilościami BDE-100. Mie-

szanka okta-BDE składa się z kongenerów: BDE-153, BDE-154 i BDE-183. W środowisku najbardziej rozpowszechnionymi są dwa kongenery: BDE-47 oraz BDE-99 [3,4].

Dodatki do polimerów sięgały do 18% dla eterów pentabromodifenyłowych (penta-BDE), 15% dla eterów oktabromodifenyłowych (okta-BDE) i 16%

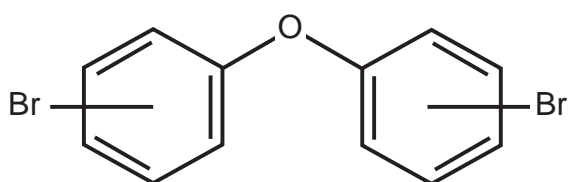
dla eteru dekabromodifenyłowego (deka-BDE) [5]. Zastosowanie poszczególnych handlowych mieszanek BDE przedstawia tabela 2.

Polibromowane bifenyly

Polibromowane bifenyly (PBB) są związkami, które składają się z dwu pierścieni aromatycznych oraz atomów bromu (rys. 4).

Tabela 1. Przykłady nazewnictwa wybranych kongenerów PBDE zgodne z systemem IUPAC

Nazwa według systemu IUPAC	Kongener
eter 2-monobromodifenyłowy	BDE-1
eter 4,4'-dibromodifenyłowy	BDE-15
eter 2,4,4'-tribromodifenyłowy	BDE-28
eter 2,2',4,4'-tetrabromodifenyłowy	BDE-47
eter 2,2',4,5-tetrabromodifenyłowy	BDE-49
eter 2,3',4,4',6-tetrabromodifenyłowy	BDE-71
eter 2,2',3,4,4'-pentabromodifenyłowy	BDE-85
eter 2,2',4,4',5-pentabromodifenyłowy	BDE-99
eter 2,2',4,4',6-pentabromodifenyłowy	BDE-100
eter 2,2',4,4',5,5'-heksabromodifenyłowy	BDE-153
eter 2,2',4,4',5,6'-heksabromodifenyłowy	BDE-154
eter 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-dekabromodifenyłowy	BDE-209



Rys. 1. Polibromowane etery difenyłowe (PBDE)



Tabela 2. Zastosowanie poszczególnych mieszanek PBDE w tworzywach sztucznych [6]

PBDE	Tworzywo sztuczne	Produkt końcowy
penta-BDE	pianki poliuretanowe (PU)	opakowania, dywany, sztuczne drewno, farby, materace, obicia krzesel, tapicerka mebli, małe części elektroniczne, tekstylia, panele do wyłumiania hałasu, pasy przenośników taśmowych
okta-BDE	kopolimerakrylonitryl-butadien-styren (ABS)	obudowy komputerów, drukarek, obudowy urządzeń kuchennych, wykładziny samochodowe, sprzęt audio i video
deka-BDE	polistyren wysokoudarowy (HIPS)	obudowy telewizorów, komputerów, telefonów komórkowych
	poliwęglany (PC) poliamidy (PA) polipropylen (PP) politereftalany (PET, PBT)	tapicerka, farby, produkty gumowe, elementy oświetlenia, detektory dymu, sprzęt w instalacjach elektronicznych: wyłączniki, bezpieczniki, kable i przewody, skrzynki elektryczne

Numeracja kongenerów jest zgodna z numeracją polichlorowanychbifenyli i PBDE (rys. 2). PBB zostały wprowadzone jako środki zmniejszające palność w 1970 roku w Stanach Zjednoczonych. Stosowane były trzy mieszanki handlowe PBB: techniczny heksabromobifenyl (THBB), techniczny oktabromobifenyl (TOBB) oraz całkowicie podstawiony atomami bromu dekabromobifenyl (TDBB). W 1973 roku przez pomyłkę THBB zmieszano z paszą dla bydła. Szacuje się, że spożyta dawka przez bydło przypa-

dająca na jednego osobnika wynosiła 250 gramów THBB. Wypadek ten skutkowało zakończeniem produkcji PBB w USA w 1974 roku [7]. Osoby spożywające produkty pochodzące z gospodarstw, do których trafiła pasza z THBB miały podwyższony poziom PBB we krwi. Zdarzenie z 1973 roku nazwano katastrofą w Michigan [7,8]. Wyprodukowaną część PBB eksportowano głównie do Europy, również w Europie zaczęto produkować TOBB i TDBB, ale dane nie są znane [9].

Heksabromocyklododekan

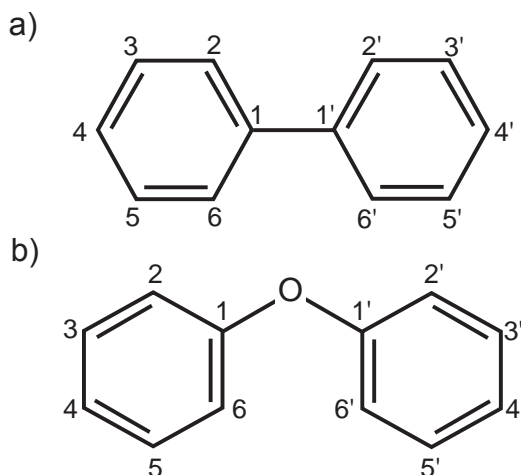
Heksabromocyklododekan (HBCD) to cykliczny związek o nazwie systematycznej 1,2,5,6,9,10heksabromocyklododekan (rys. 5) wytwarzany w procesie bromowania cyklododekatrienu [10]. W reakcji tej powstaje mieszanina produktów, techniczny HBCD zawiera: (±)-α-HBCD, (±)-β-HBCD, (±)-γ-HBCD (rys. 6),

w mniejszej ilości (±)-δ-HBCD i (±)-ε-HBCD [11].

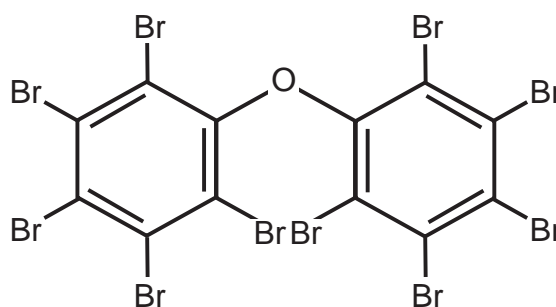
Był stosowany jako niepalniacz pianek izolacyjnych, polistyrenu oraz w powłokach z tkanin, służących głównie jako obicia tapicerskie [12]. Dodatek HBCD wynosi od 0,8% do 4% [13].

Tetrabromobisfenol A

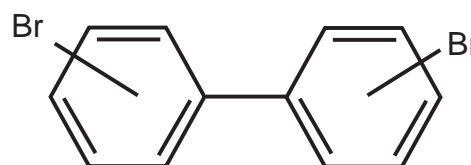
Tetrabromobisfenol A (TBBP-A, rys. 7) wytwarzany jest w procesie bromowania bisfenolu A w roztworach organicznych [10]. Podobnie jak deka-BDE techniczny TBBP-A składa się z co najmniej 97% związku głównego [11]. TBBP-A jest jedynym z czterech głównych bromowanych organicznych niepalniaczy, ale w przeciwieństwie do wcześniej omówionych wiąże się kowalencyjnie z matrycą, tworzywem sztucznym [2,5,12]. Stosowany jest do produkcji żywic epoksydowych. Zawartość bromu wymagana do



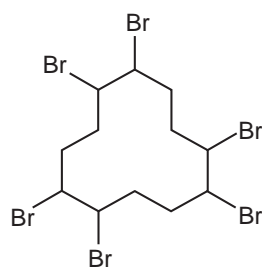
Rys. 2. Numeracja kongenerów (a) PBB, (b) PBDE



Rys. 3. BDE-209



Rys. 4. Polibromowane bifenyle (PBB)



Rys. 5. Heksabromocyklo-dodekan (HBCD)

samogaśnięcia żywicy wynosi około 21%-22%. Taki stosunek masy bromu do masy żywicy jest uzyskiwany w reakcji epichlorohydryny z mieszaniną tetrabromobisfenolu A zbisfenolem A, powstała żywica ma większą masę cząsteczkową [14].

Produkcja uniepalniaczy

Zestawienie produkcji polibromowanych uniepalniaczy w skali światowej oraz w skali Europy przedstawia tabela 3. Jak wynika z powyższych danych TBBP-A jest uniepalniaczem produkowanym w największej ilości, co przekłada się na jego największe zastosowanie.

Uniepalniacze jako zanieczyszczenia środowiska

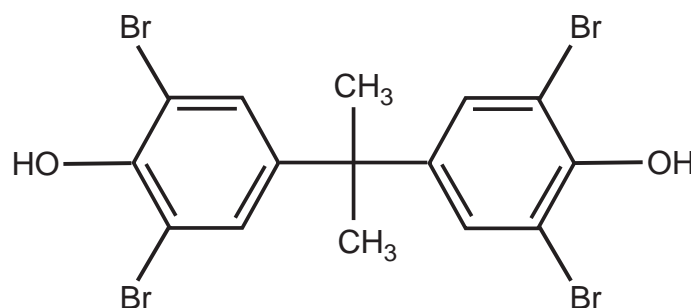
Po katastrofie Michigan zakończono produkcję PBB, ale do dzisiaj są znajdowane i badane w środowisku różne kongenery PBB. Często wykrywane kongenery PBB nie odpowiadają stosowanym związkom w mieszankach handlowych. Najczęściej zgłaszanym jest 2,2',4,4',5,5'-heksabromobifenyl (BB-153). W 2007 roku w wątrobie dorsza bałtyckiego wykryto 2,2',4,4',6,6'-heksabromobifenyl (BB-155, rys. 8), który był nieobecny w mieszankach technicznych [9]. Świadczy to o częściowej, stopniowej dehalogenacji redukcyjnej wyżej bromowanych kongenerów PBB (np. BB-209), które dostały się do środowiska.

Nie wiadomo, czy PBB mogą powodować raka u ludzi, ale istnieją dowody, że mogą powodować raka wątroby u szczurów i myszy. Amerykański Departament Zdrowia i Opieki Społecznej prognozował, że PBB mogą być kan-

Tabela 3. Produkcja uniepalniaczy w roku 2001 [15,16]

Uniepalniacz	Świat [ton/rok]	Europa [ton/rok]
HBCD	16 700	9 500
TBBP-A	150 000	13 800*
penta-BDE	7 500	150
okta-BDE	3 790	610
deka-BDE	56 100	7 600
Suma PBDE	67 390	8 360

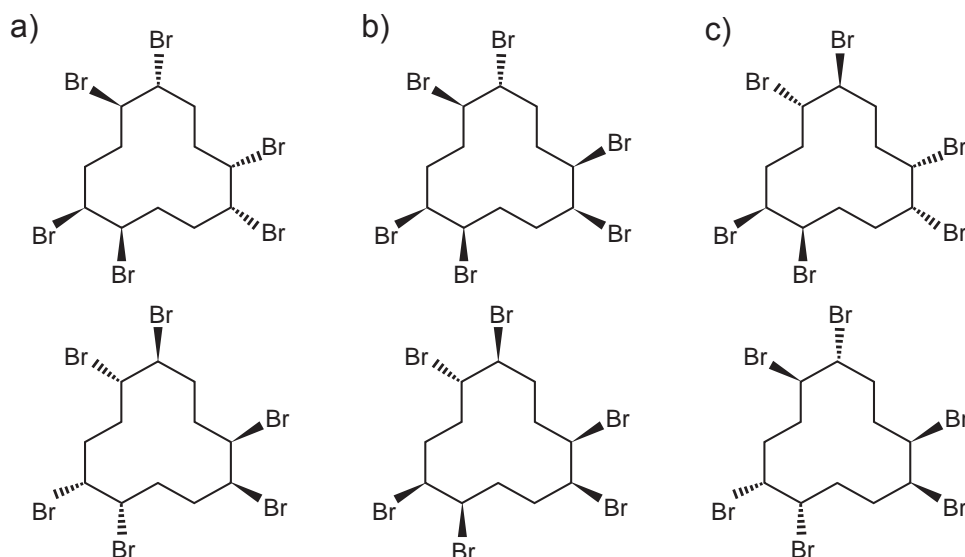
* dane z roku 1999



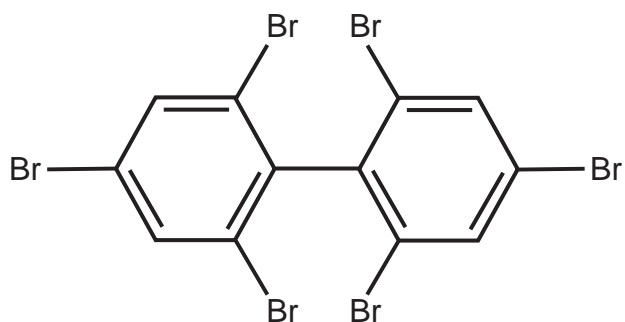
Rys. 7. Tetrabromobisfenol A (TBBP-A)

cerogenne również dla ludzi. Udowodnione jest, że PBB mogą powodować problemy skórne, takie jak trądzik, u niektórych osób spożywających skażoną żywność [8]. Czas półtrwania PBB w surowicy człowieka wynosi około 10,8 lat [17].

Produkty wspomnianych przemian mogą wykazywać wyższą toksyczność niż substraty. Ma to miejsce, np. w procesie dehalogenacji kongenerów deka-BDE, nona-BDE i okta-BDE inicjowanej wpływem naświetlania promieniami UV. Tworzące się produkty to głównie kongenery PBDE o mniejszej liczbie atomów bromu w cząsteczce oraz polibromowane dibenzofurany, bromofenole i bromobenzyny. Promieniowanie UV-B jest czynnikiem abiotycznym prowadzącym do dehalogenacji PBDE w środowisku [1,10]. W opinii naukowców kongenery PBDE zawierające od 4 do 6 atomów bromu w cząsteczce w pozycji 2,2',4,4' są kancerogenami o właściwościach substancji endokrynnie czynnych, działaniu neurotoksycznym i immunotoksycznym. Szkodliwymi efektami narażenia na ich działanie są m.in.



Rys. 6. Techniczny HBCD: (±)-α-HBCD, (±)-β-HBCD, (±)-γ-HBCD



Rys. 8. 2,2',4,4',6,6'-heksabromobidenyl (BB-155)

endometrioza, neurobehavioralne defekty rozwojowe, obniżenie płodności, a także osłabienie systemu obronnego organizmu [3,10]. Podkreślane są ich związki z takimi

chorobami cywilizacyjnymi jak: choroby nowotworowe, otyłość, czy cukrzyca [1,18,19].

Pochodne hydroksylowe PBDE swoją budową przypominają hormony tarczycy: diiodoty-

roninę (T_2), triiodotyroninę (T_3) oraz tetraiodotyroninę (T_4) i mogą się łączyć z receptorami hormonów, co będzie prowadziło do zaburzenia gospodarki hormonalnej tarczycy u człowieka [20]. Charakter lipofilowy PBDE oraz brak reaktywności metabolicznej skutkuje akumulacją tych związków w tkance tłuszczowej (bioakumulacja). Ponadto są przenoszone w łańcuchu pokarmowym – biomagnifikacja. Ich stężenie w osadach rzecznych, rybach, ssakach wodnych, ptakach oraz w ludzkiej piersi wzrastało równoległe z tendencjami

produkcyjnymi [1,3,21]. Jedną z dróg narażenia ludzi na działanie PBDE jest dieta bogata w tłuste ryby. Wykazano istotny związek pomiędzy ilością spożywanych ryb a poziomem PBDE we krwi. Stężenie PBDE u ludzi, w których diecie nie było ryb, wynosiło średnio 0,4 ng/g tłuszczu, u osób spożywających ryby od 12 do 20 razy w miesiącu oznaczona zawartość wynosiła 2,2 ng/g tłuszczu [22]. W tabeli 4 zestawiono wartości sumy oznaczanych kongenerów PBDE w różnych produktach spożywczych.

Najbardziej rozpowszechnionymi kongenerami występującymi w środowisku są BDE-47 oraz BDE-99 [3]. Obecność kongenerów BDE-47, BDE-99 oraz BDE-100 została stwierdzona w odciekach ze składowisk odpadów elektronicznych na terenie Japonii [2]. Analiza osadu ściekowego ze Szwajcarii na zawartość PBDE i HBCD została przedstawiona w tabeli 5. Wyniki zostały przedstawione jako cztery grupy uniepalniaczy stosowane w przemyśle. Zawartość poszczególnych związków zależy od uprzemysłowienia regionu.

W odróżnieniu od innych zanieczyszczeń chemicznych, podstawowym źródłem polibromowanych uniepalniaczy w powietrzu pomieszczeń jest emisja z materiałów budowlanych, materiałów wykończeniowych, farb, urządzeń elektrycznych, głównie elektroniki oraz mebli. Oznaczanie stężeń tych uniepalniaczy w powietrzu wewnętrznym przeprowadza się w fazie gazowej dla tzw. kongenerów lekkich oraz dla związków średnio lotnych

Tabela 4. Oznaczone kongenery w żywności, wynik podany jako suma [23,24,25,26]

Matryca	Oznaczone kongenery PBDE	Stężenie	Kraj, rok
Wieprzowina	BDE-7,99,153,154,183	565-597 [ng/kg tłuszczu]	Hiszpania, 2003
Wołowina	BDE-47,99,153,154,183	182-261 [ng/kg tłuszczu]	Hiszpania, 2003
Jaja	BDE-47,99,153,154,183	482-530 [ng/kg tłuszczu]	Hiszpania, 2003
Margaryna	BDE-47,99,153,154,183	145-188 [ng/kg tłuszczu]	Hiszpania, 2003
Olej i tłuszcz roślinny	BDE-47,99,153,154,183	795-805 [ng/kg tłuszczu]	Hiszpania, 2003
Makrela	BDE-47,99,100,153,154,183	1123,7 [ng/kg masy]	Hiszpania, 2008
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154, 183	63,6 [ng/g masy]	Japonia, 2002
Wołowina	BDE-28,47,99,100,153,154,183	16,2 [ng/g masy]	Japonia, 2002
Kurczak	BDE-28,47,99,100,153,154,183	6,25 [ng/g masy]	Japonia, 2002
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154	38-71 [pg/g tłuszczu]	Polska, 2006
Wołowina	BDE-28,47,99,100,154	43-68 [pg/g tłuszczu]	Polska, 2006
Jaja	BDE-28,47,99,100,153,154	172-390 [pg/g tłuszczu]	Polska, 2006
Masło	BDE-28,47,99,100,153,154	55-174 [pg/g tłuszczu]	Polska, 2006
Karp	BDE-28,47,49,99,100,154	49-206 [pg/g tkanki]	Polska, 2006
Dorsz	BDE-17,28,47,49,66,99,100,119,153,154	15-720 [pg/g tkanki]	Polska, 2006
Łosoś	BDE-17,28,44,47,66,99,100,119,153,154	421-6693 [pg/g tkanki]	Polska, 2006

Tabela 5. Wyniki analiz sumy kongenerów występujących w osadzie ściekowym pochodzącym z terenów o różnym stopniu uprzemysłowienia w Szwajcarii [12]

µg/kg suchej masy	Σpenta-BDE	Σokta-BDE	BDE-209	HBCD
A	62,7	20,7	333,2	75,7
B	103,0	20,0	314,4	172,4
C	107,4	13,9	305,3	206,3

A – tereny z osobnym systemem kanalizacji i zlewni obszarów wiejskich bez działalności przemysłowej poza kilkoma rzemiosłami

B – tereny, gdzie zlewnia ma łączną kanalizację i ewentualnie niektóre więcej rzemiosła

C – tereny połączonej kanalizacji i zlewni miejskich, w tym przemysłu i rzemiosła

Tabela 6. Stężenia PBDE w kurzu z pomieszczeń mieszkalnych w różnych krajach [28]

Kraj	Stężenie kongeneru PBDE [ng/g kurzu]					
	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 153	BDE 183	BDE 209
Austria	3,0	64	72	18	nd	510
Dania	3	66	nd	23	11	260
Finlandia	0,1	9,9	8,8	3,8	nd	100
Holandia	nd	97	130	48	nd	800
Szwecja	0,9	78	68	9,8	nd	700
Wielka Brytania	4,4	180	300	53	18,2	100 000
Włochy	2,8	89	59	21	nd	6 900
Nowa Zelandia	2,1	150	380	35	nd	na
Australia	na	1 400	3 400	410	99	1 3000
Kanada	20	720	1 800	260	30	1 100
USA	76,5	7 610	13 800	1 510	30,7	2 090
Kuwejt	0,6	10,4	8,9	1,8	5,3	203
Polska	27	43	10	nd	nd	na

nd – poniżej granicy wykrywalności
na – nie analizowano

i trudno lotnych najczęściej w kurzu [10]. W przypadku analizy PBDE w powietrzu wewnętrznym uzyskane wyniki wskazują na pewną prawidłowość. Bez względu na typ pomieszczenia dominują kongenery zawierające od czterech do sześciu atomów bromu w cząsteczce, tzw. lekkie: BDE-47, BDE-99, BDE-153 i BDE-185. W przypadku oznaczania PBDE w kurzu najpowszechniej występującym kongenerem jest BDE-209, występują również kongenery lekkie BDE-47 i BDE-99,

które już opadły z powietrza [27]. Istnieje silna korelacja pomiędzy stężeniem poszczególnych kongenerów, a ilością sprzętu elektronicznego w pomieszczeniu: im jest go więcej, tym stężenia są wyższe. Najwyższe z nich, wynoszące 47 ng/m³, odnotowano dla zakładów naprawy sprzętu komputerowego, pomieszczeń biurowych i mieszkań. Najpowszechniej występującymi kongenerami były BDE-183 o stężeniu 0,76 ng/m³ i BDE-47 o stężeniu 47 ng/m³, czyli zawierające cztery i pięć ato-

mów bromu w cząsteczce [10]. Zawartość poszczególnych kongenerów PBDE w mieszkaniach różnych krajów podaje tabela 6. Wyniki odzwierciedlają ówczesną produkcję i wykorzystanie mieszanki deka-BDE. Wysokie stężenia charakterystyczne dla BDE-47 oraz BDE-99, głównych składników technicznej mieszanki penta-BDE, której produkcja przewyższa ilość mieszanki okta-BDE [10] (tabela 3). Należy pokreślić, że PBDE są zanieczyszczeniami środowiska nie tylko krajów uprzemysłowionych i wielkich aglomeracji. Obecność trzech kongenerów PBDE stwierdzono w karpkach pochodzących z najwyższej położonego na świecie jeziora Nam Co w Tybecie. Stężenie kongeneru BDE-47 wynosiło 38 pg/g tłuszczu, BDE-99: 54 pg/g tłuszczu oraz BDE-100: 20 pg/g tłuszczu [29]. Występowanie eterów polibromowanych wykryto również w tkance tłuszczowej niedźwiedzi polarnych. U 50 osobników stwierdzono występowanie zarówno żeńskich i męskich narządów płciowych, naukowcy twierdzą jest to spowodowane wysokim stężeniem PBDE w tkance tłuszczowej. Związki te są zanieczyszczeniami transgranicznymi, które przemieszczają się z wielkich metropolii do

innych części świata. W chłodniejszym klimacie następuje kondensacja zanieczyszczeń i ich opadanie [30]. Stosunek zanieczyszczenia środowiska polibromowanymi bifenylami względem polibromowanych eterów difenylowych stanowi 1% [9].

HBCD może zakłócić pracę hormonów tarczycy i został zakwalifikowany jako związek zaburzający gospodarkę hormonalną (ang. *endocrine disrupting compound (EDC)*) [31]. Analiza HBCD w powietrzu wykazała, że w największej ilości występuje izomer γ-HBCD. Udział procentowy tego izomeru w powietrzu wynosi 65%, natomiast udział pozostałych diastereoizomerów to odpowiednio: 22% dla α-HBCD i 11–13% dla izomeru β-HBCD. W analizie próbek kurzu izomer γ-HBCD stanowił 56%, izomer α-HBCD: 33%, natomiast izomer β-HBCD miał podobny udział procentowy jak w powietrzu [32]. W tabeli 7 przedstawiono wynik analiz poszczególnych izomerów HBCD w kurzu pochodzących z różnych krajów i pomieszczeń.

Struktura chemiczna TBBP-A jest również podobna do budowy hormonu tarczycy: tetrajodotyroniny. Testy *in vitro* wykazały silne powinowactwo chemiczne TBBP-A do transtyretyny, białka, które pełni funkcję transportową tetrajodotyroniny. Może zakłócać działanie płciowego układu hormonalnego u kobiet i mężczyzn [34]. TBBP-A ulega rozkładowi pod wpływem promieni UV, głównymi produktem rozkładu są 2,4,6-tribromofenol, wśród pozostałych produktów reakcji oznaczono: dibromobisfenol A

Tabela 7. Stężenie poszczególnych izomerów HBCD w kurzu w różnych krajach [33]

Kraj, pomieszczenie	Stężenie HBCD [ng/g kurzu]			
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Σ HBCD
Wielka Brytania, mieszkanie	22 – 66 000	9 – 7 800	70 – 37 000	140 – 110 000
Wielka Brytania, biuro	15 – 630	11 – 380	65 – 2 600	90 – 3 600
Kanada, mieszkanie	25 – 670	6 – 130	34 – 470	64 – 1 300
USA, mieszkanie	17 – 1 800	6 – 300	79 – 2 000	110 – 4 000

i tribromobisfenol A, dibromofenole oraz 2,6-dibromo-1,4-dihydroksybenzen [35]. TBBP-A jest jedynym z czterech głównych bromowanych niepalniaczy organicznych, ale w przeciwieństwie do PBDE, PBB, HBCD jest związany kowalencyjnie z matrycą, tworzywem sztucznym [12], co zapobiega jego uwalnianiu do środowiska.

Próbki kurzu w Birmingham w Wielkiej Brytanii zebrane w mieszkaniach wykazywały poziom stężenia TBBP-A: 382 ng/g kurzu, natomiast w pomieszczeniach biurowych 140 ng/g kurzu. Nieoczekiwanie najwyższe stężenie TBBP-A w kurzu zmierzono wewnątrz samochodów osobowych, wynosiło 22000 ng/g kurzu. Otrzymane wyniki pomiarów można tłu-

maczyć niską lotnością TBBP-A [36] oraz wytworzeniem wiązań z matrycą [12]. Analiza kurzu pobranego z budynku hotelowego w mieście Osaka w Japonii, dała stężenie TBBP-A na poziomie 50-300 ng/g kurzu.

Nadzieja dla nas?

Tworzywa sztuczne zawierają dodatki niepalniące o dużej szkodliwości dla człowie-

ka. Związki te uwalniane są do środowiska ze wzrostem temperatury, podczas ścierania mechanicznego oraz niewłaściwego składowania i przetwarzania materiałów, zwłaszcza sprzętu elektronicznego. Podejmowane badania i działa w celu ograniczenia stosowania polibromowanych niepalniaczy doprowadziły do wpisania ich na listę Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych – TZO (ang. *Persistent Organic Pollutants*, POPs) Konwencji Sztokholmskiej (w nawiasie rok obowiązywania zakazu stosowania):

- heksabromobifenyl (2010),
- etery tetrabromodifenylowe i etery pentabromodifenylowe (2010),

Blaty, zlewy i akcesoria do laboratoriów, kuchni i łazienek

Jesteśmy obecni w ponad 30 krajach



EDUKACJA

Przykładowe realizacje:

- Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (Gdańsk)
- King Abdullah University of Science & Technology (Jeddah, Arabia Saudyjska)



BADANIA I ROZWÓJ

Przykładowe realizacje:

- Kosmodrom Bajkonur (Kazachstan)
- Panum Institute (Kopenhaga, Dania)



PRZEMYSŁ

Przykładowe realizacje:

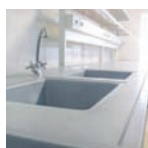
- Norilsk Nickel (Norylsk, Rosja)
- Jubail Export Refinery (Jubail, Arabia Saudyjska)



OCHRONA ŚRODOWISKA

Przykładowe realizacje:

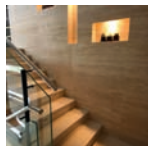
- Oczyszczalnia Ścieków (Grodzisk Mazowiecki)
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (Poznań)



FARMACJA

Przykładowe realizacje:

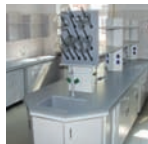
- Leo Pharma (Ballerup, Dania)
- Pfizer Pharmaceuticals (Sandwich - Kent, Wielka Brytania)



OBIEKTY UŻYTECZNOŚCI PUBLICZNEJ

Przykładowe realizacje:

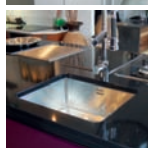
- Filharmonia Gorzowska (Gorzów Wielkopolski)
- Senat RP (Warszawa)



OCHRONA ZDROWIA

Przykładowe realizacje:

- British Hospital (Hong Kong, Chiny)
- Uniwersytet Medyczny w Lublinie (Lublin)



INNE REALIZACJE

Przykładowe realizacje:

- Zaplecze kuchenne Sułtana Omanu (Maskat, Oman)
- Generalna Dyrekcja Dróg Krajowych i Autostrad (Warszawa)



Żywicze epoksydowe Durcon



Konglomeraty kwarcowo-granitowe



Laminaty HPL



Lita ceramika

- eteryheksabromodifenylowe i eteryhepatbromodifenylowe (2010),
- heksabromocyklododekan (2014).

Wszystkie z wyżej wymienionych związków są wpisane do Załącznika A, co oznacza całkowite zaprzestanie ich produkcji i stosowania [37]. Obecnie zamiast polibromowanych uniepalniaczy stosowane są nieorganiczne związki głównie magnezu, żelaza i glinu w postaci wodorotlenków oraz (poli)fosforan amonu. Ich dodatki sięgają do 50%, co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych otrzymanych tworzyw sztucznych, dlatego poszukiwane są inne rozwiązania. Alternatywne uniepalniacze to również halogenowe oraz niehalogenowe organiczne związki fosforowe, przy czym halogenoorganiczne związki fosforu nie zostały przebadane pod względem działań rakotwórczych [33]. W sprawie zakazu stosowania TBBP-A trwają jeszcze badania [10,37]. W podsumowaniu należy podkreślić, że zakończenie produkcji i stosowania polibromowanych u niepalniaczy nie oznacza uwolnienia środowiska od ich obecności. Korzystamy przecież ze sprzętu elektronicznego, który został wyprodukowany jeszcze z tworzyw sztucznych z dodatkiem tych związków. Polibromowane uniepalniacze, które dostały się do środowiska ulegają w nim dehalogenacji redukcyjnej, co może prowadzić do powstawania bardziej toksycznych kongenerów PBDE i PBB. Te z kolei ulegają bioakumulacji w tkance tłuszczowej i biomagnifikacji, przez co

może dochodzić do zwiększania ich ilości w naszym organizmie wraz ze spożywanymi pokarmami: ryby, mięso, tłuszcze zwierzęce, a także roślinne.

Wpisanie wymienionych związków na listę Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych będzie skutkowało stopniowym zmniejszeniem ich zawartości w środowisku, także w naszym otoczeniu. W życiu codziennym jesteśmy bowiem narażeni na kontakt z polibromowanymi uniepalniaczami: w powietrzu oraz kurzu. Ich całkowita eliminacja nie jest możliwa, ponieważ na co dzień korzystamy z tworzyw sztucznych. Możemy jednak ograniczyć nasze narażenie poprzez sprzątanie oraz wietrzenia pomieszczeń, gdzie działa sprzęt elektroniczny: komputer, laptop, telewizor...

Literatura

- [1] Konstantinov A., Bejan D., Bunce N.J., Chittim B., McCrindle R., Potter D., Tashiro C., *Electrolytic debromination of PBDEs in DE-83TM technical decabromodiphenyl ether*, Chemosphere, 2008, 72: 1159-1162
- [2] Fulara I., Czaplicka M., *Charakterystyka polibromowanych difenyloteterów jako bromoorganicznych retardantów palenia*, CDEM, 2010, 15: 55-64
- [3] Bonin P.M.L., Edwards P., Bejan D., Lo C.C., Bunce N.J., Konstantinov A., *Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers*, Chemosphere, 2005, 58: 961-967
- [4] LaGuardia M.J., Hale R., Harvey E., *Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE technical flame retardant mixtures*, Environ. Sci. Technol., 2006, 40: 6247-6254
- [5] Alaeem M., Arias P., Sjodin A., 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
- [6] Rahman F., Langford K.H., Scrimshaw M.D., Lester J.N., *Polybrominated flame retardants*, Sci. Total Environ., 2008, 400: 425-43
- [7] *The PBB episode in Michigan: an overall appraisal*, www.ncbi.nlm.nih.gov (dostęp: 17.12.2014)
- [8] *PBBs in Michigan*, www.michigan.gov (dostęp: 15.12.2014)
- [9] von der Recke R., Vetter W., *Anaerobic transformation of polybrominated biphenyls with the goal of identifying unknown hexabromobiphenyls in Baltic cod liver*, Chemosphere, 2008, 71: 352-359
- [10] Staszowska A., *Bromoorganiczne antypireny jako chemiczne zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego*, III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin, 2009
- [11] Gerecke A.C., Giger W., Hartmann P.C., Heeb N.V., Kohler H.P.E., Schmid P., Zennegg M., Kohler M., *Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge*, Chemosphere, 2006, 64: 311-317
- [12] Kupper T., de Alencastro L.F., Gatsigazi R., Furrer R., Grandjean D., Tarradellas J., *Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge*, Chemosphere, 2008, 71: 1173-1180
- [13] Janak K., Covaci A., Voorspoels S., Becher G., *Hexabromocyclododecane in marine species from the western scheldt estuary: diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation*, Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 1987-1994
- [14] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa, 2002
- [15] *European Union Risk Assessment Report*, www.echa.europa.eu (dostęp 09.08.2014)
- [16] Kupper T., de Alencastro L.F., Gatsigazi R., Furrer R., Grandjean D., Tarradellas J., *Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge*, Chemosphere, 2008, 71: 1173-1180
- [17] Rosen D.H., Flanders W.D., Friede A., Humphrey H.E., Sinks T.H., *Half-life of polybrominated biphenyl in human sera*, Environ Health Perspect., 1995, 103: 272-274
- [18] Birnbaum L.S., Staskal D.F., *Brominated flame retardants: cause for concern?* Environ. Health Perspect., 2004, 112: 9-12
- [19] Hwang H.M., Park E.K., Young T.M., Hammock B.D., *Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust*, Sci. Total Environ., 2008, 404: 26-35
- [20] Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Ludwicki W., *Polibromowane difenylotery (PBDE)-nowe zagrożenia?* Roczn. PZH, 2007, 58: 403-415
- [21] *Ramowa Dyrektywa Wodna, Załącznik X: Wykaz substancji priorytetowych*, www.europarl.europa.eu (dostęp 22.12.2013)
- [22] Sjodin A., Patterson D.G., Bergman A., *A review on human exposure to brominated flame retardants- particularly polybrominated diphenyl ethers*, Environ. Int., 2003, 29: 829-839
- [23] Bocio A., Llobet J. M., Domingo J. L., Corbella J., Teixido A., Casas C., *Polybromi-*

nated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet, J. Agric. Food Chem., 2003, 51: 3191-3195

[24] Domingo J. L., Marti-Cid R., Castell V., 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

[25] Ohta S., Ishizuka D., Nishimura H., Teruyuki N., Aozasa O., Shimidzu Y., Ochiai F., Kida T., Nishi M., 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

[26] Wojtalewicz D., Badania nad oznaczaniem polibromowanych eterów difenylowych w próbkach żywności zawierających tłuszczy. Rozprawa doktorska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków, 2006

[27] Garcia-Jares C., Regueiro J., Barro R., Dagnac T., Llompart M., Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2, Emergent contaminants and pesticides, J. Chromatogr. A, 2009, 1216: 567-597

[28] Staszowska A., Dudzińska M.R., Poędnik B., Czerwiński J., Commercial Penata-BDE mixtures in dust sample from indoor environments in Lublin, Poland - a case study, Archives of Environmental Protection, 2008, 34: 239-247

[29] Wang Y., Jiang G., Lam P.K.S., Li A.: Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review, Environ. Int., 2007, 33: 963-973

[30] Osborne D., Toxic waste creates hermaphrodite Arctic

polar bears, www.independent.co.uk (dostęp 27.12.2013)

[31] Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspels S., Kohler M., Heeb N., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J., Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review, Environ. Sci. Technol., 2006, 40: 3679-3688

[32] Harrad S., Abdallah M.A.E., Covaci A., Causes of variability in concentrations and diastereoisomer patterns of hexabromocyclododecane in indoor dust, Environ. Int., 2009, 35: 573-579

[33] Abdallah M., Harrad S., Ibarra C., Diamond M., Melymuk L., Robson M., Covaci A., Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, United Kingdom and United States, Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 459-464

[34] Shaw S., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D., Koshland C., Dobraca D., Hanson S., Birnbaum L., Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?, Rev. Environ. Health, 2010, 25: 261-305

[35] Kuramochi H., Kawamoko K., Miyaneke K., Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A, Environ. Toxicol. Chem., 2008, 27: 2413-2418

[36] Abdallah M., Harrad S., Covaci A., Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol A in indoor air and dust in Birmingham, UK: implications for human exposure, Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 6855-6861

[37] Bartnik A., Czarnomski K., Nowe substancje objęte postanowieniami Konwencji Sztokholmskiej oraz substancje kandydackie, www.ks.ios.edu.pl (dostęp 17.08.2014)

* inż. Leszek Ruchomski – e-mail: leszekruchomski@gmail.com



WZORCE SUBSTANCJI FARMACEUTYCZNYCH

Ponad 9500 wzorców zanieczyszczeń – największa oferta na rynku!

- Leki
- Zanieczyszczenia
- Metabolity
- Deuterowane pochodne
- Produkty degradacji
- Identyfikowalne wzorce robocze
- Uznany i akredytowany producent

UNIKALNA OFERTA!

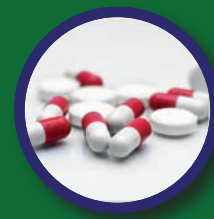
NOWA ERA JAKOŚCI W BADANIACH LABORATORYJNYCH!



CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA I WZORCE DO BADAŃ ŚRODOWISKOWYCH

Bezpłatne badania biegłości laboratoryjnej w 2015 roku dla nowych klientów!

- Woda
- Gleba
- Osady
- Ścieki
- Powietrze
- Radiochemia



Tusnovics Instruments Sp. z o. o.

www.tusnovics.cc.pl office@tusnovics.cc.pl