

KURZ ŹRÓDŁEM NARAŻENIA CZŁOWIEKA NA POLIBROMOWANE DIFENYLOETERY (PBDE)

INDOOR DUST AS A PATHWAY OF HUMAN EXPOSURE TO POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs)

*Katarzyna Góralczyk, Paweł Struciński, Agnieszka Hernik, Katarzyna Czaja,
Wojciech Korcz, Maria Minorczyk, Jan K. Ludwicki*

Zakład Toksykologii Środowiskowej
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

Słowa kluczowe: *PBDE, BDE-209, kurz, narażenie człowieka, dzienne pobranie*

Key words: *PBDEs, BDE-209, dust, human exposure, daily intake*

STRESZCZENIE

Polibromowane difenyloetery (PBDE) zaliczane są do syntetycznych związków opóźniających zapłon, tzw. uniepalniaczy (ang. Flame Retardants). Znalazły one szerokie zastosowanie w produkcji różnego rodzaju polimerów, mebli, dywanów, sprzętu elektronicznego i elektrycznego oraz materiałów biurowych i budowlanych. Człowiek spędzając około 85% swojego życia w pomieszczeniach zamkniętych (mieszkania, miejsca pracy, szkoły) jest praktycznie cały czas otoczony przedmiotami, które mogą emitować do środowiska PBDE. Do niedawna uważano, że głównym źródłem pobrania PBDE przez człowieka jest żywność, głównie pochodzenia zwierzęcego. Obecnie jednak liczne badania wykazują, że niebagatelnym, dodatkowym źródłem pobrania tych związków przez człowieka jest kurz pochodzący z pomieszczeń zamkniętych. Na to źródło narażenia najbardziej narażone są małe dzieci ze względu na ich przyzwyczajenia behawioralne, tj. wkładanie palców, zabawek i innych przedmiotów do ust. W odróżnieniu od żywności, gdzie dominującymi kongenerami są BDE-47 i BDE-99, w przypadku kurzu dominującym kongenerem jest BDE-209. Narażenie człowieka na PBDE i inne polibromowane związki opóźniające zapłon jest powszechne w całym świecie, a jego wielkość jest różna w różnych krajach i zależy od zakresu ich stosowania, produkcji i zapisów w prawodawstwie krajowym, a także od szeroko pojętych zachowań mieszkańców. Generalnie, najwyższe stężenia tych związków stwierdzane są u mieszkańców Ameryki Północnej, a znacznie niższe w Europie i Azji. Spośród krajów europejskich statystycznie istotnie najwyższe narażenie ludzi stwierdzane jest w Wielkiej Brytanii. Szacowana wielkość narażenia, w każdym przypadku, dodatkowo obciążona jest niepewnością wynikającą z osobniczych przyzwyczajzeń, preferencji dietetycznych, czasu spędzanego w różnych pomieszczeniach, pojazdach, na świeżym powietrzu. W niektórych przypadkach dla osób dorosłych niebagatelne znaczenie ma również narażenie zawodowe, dotyczy to zwłaszcza załóg samolotów, sprzedawców samochodów i pracowników utylizujących odpady elektroniczne.

ABSTRACT

The brominated diphenyl ethers (PBDEs) belong to a class of synthetic, additive brominated flame retardants (BFRs). PBDEs are used to reduce the flammability of commercial and household products such as textiles, various plastic polymers, furnishing foam, and electronic equipment. People spend a large percentage of their life-time indoors at home, in offices and cars, etc, providing many opportunities for lengthy exposure to PBDEs from residential settings and commercial products in an indoor environment. In recent time, the foodstuffs, mainly food of animal origin, have been indicated as the main pathway of human exposure to PBDEs. However, many studies have shown that the indoor environment, mainly indoor dust, can be also a significant source of exposure to PBDEs, especially for younger children (toddlers) because of their behavioral patterns, eg. putting fingers, toys, and other items in their mouth. Numerous studies show that the median intakes of PBDEs via dust for adult range from 1.41 to 277 ng x day⁻¹ is lower than that via food which range from 135 to 333 ng x day⁻¹, while the median intake of these compounds via indoor dust for children range from 101 to 404 ng x day⁻¹ is

Artykuł przygotowany w ramach realizacji projektu badawczego pt.: „Ocena narażenia wybranej populacji ludzi w Polsce na polibromowane difenyloetery (PBDE) pobierane z kurzem domowym” finansowanego przez NCN (Nr N N 404 088140; 2011-2014).

Adres do korespondencji: Katarzyna Góralczyk, Zakład Toksykologii Środowiskowej,
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24,
tel. +48 22 54 21 370, fax: +48 22 849 74 41 e-mail: kgoralczyk@pzh.gov.pl

much higher than via food: 77-190 ng x day⁻¹. The congener pattern observed in the indoor dust is different to that found in food. The indoor dust is dominated by the congener BDE-209 vs. food where the most dominated congeners are BDE-47 and BDE-99. Human exposure to PBDEs and other brominated flame retardants (BFRs) is widely widespread throughout the world and it depends on a country range of usage, production and legislation concerning these chemicals as well as a citizen's behavior. Generally, human exposure has been found higher in North America than in Europe and Asia. Within European countries the significant highest concentrations in dust have been found in the United Kingdom. It should be noted that many uncertainty factors such as personal habits, dietary preferences, and time spent in various rooms, cars and outdoors could affect the exposure assessment. In some cases the occupational exposure is the most important source of PBDEs for adults, for example air crews, car sale employees and disposal/recycling of electronic waste workers.

WSTĘP

Polibromowane difenyletery (PBDE)¹ są syntetycznymi, addytywnymi uniepalniaczami² (antypirenami), które znalazły szerokie zastosowanie jako dodatki do chemicznie utwardzanych tworzyw sztucznych wykorzystywanych do produkcji sprzętu biurowego (telefony, kopiarki) oraz wszelkiego rodzaju urządzeń elektrycznych i elektronicznych (komputery, telewizory, sprzęt AGD), do produkcji pianek poliuretanowych wykorzystywanych w budownictwie, a także w przemyśle tekstylnym (tkaniny dekoracyjne, obiciowe, dywany, wykładziny podłogowe), przemyśle samochodowym oraz w środkach chemii gospodarczej i farbach [3, 15, 21].

Polibromowane difenyletery to antropogenne związki, wykazujące zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i toksykologiczne [4, 10, 12, 23]. Część z nich została w 2009 r. wpisana na listę trwałych zanieczyszczeń organicznych Konwencji Sztokholmskiej [41].

Charakteryzują się dużą trwałością w środowisku, a także lipofilnością, a co za tym idzie, kumulują się w tkankach tłuszczowych zwierząt, w tym także człowieka. Ponadto, wykazują zdolność do uwalniania się do środowiska z produktów, do których celowo zostały użyte stanowiąc bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka z uwagi na ich działanie polegające na zaburzaniu równowagi hormonalnej. Z tego względu

związki te zaliczone zostały do *endocrine disruptors (EDs)*³ [12, 30, 31, 43].

Człowiek jest narażony na te grupę związków z różnych źródeł. Do niedawna uważano, że głównym źródłem narażenia człowieka jest żywność, szczególnie pochodzenia zwierzęcego, w tym głównie ryby i owoce morza [10, 12]. Porównując jednak poziomy PBDE w tkankach ludzi zamieszkujących różne kontynenty i w żywności pochodzącej z tych samych rejonów stwierdzono, że w żywności występują one na podobnych poziomach podczas gdy w materiale biologicznym stężenia są zróżnicowane. PBDE w różnych tkankach ludzi zamieszkujących Europę i Azję były wykrywane w znacznie niższych stężeniach niż u mieszkańców Ameryki Północnej [12, 18]. Stwierdzenie tego faktu zapoczątkowało poszukiwanie innych niż żywność źródeł narażenia człowieka na PBDE, co w przypadku mieszkańców Ameryki Północnej miało istotne znaczenie w ogólnym bilansie narażenia. Biorąc pod uwagę, że w krajach rozwiniętych i wysoko uprzemysłowionych, człowiek spędza życie głównie w pomieszczeniach zamkniętych (dom, biuro, szkoła, samochód) uznano, że środowisko pomieszczeń zamkniętych może stanowić brakujące ogniwo w całkowitym narażeniu człowieka na PBDE [1, 37, 40]. Dało to początek licznym badaniom w różnych ośrodkach naukowych zmierzającym do określenia narażenia człowieka na PBDE obecne w różnych elementach środowiska pomieszczeń zamkniętych. Początkowo sądzono, że powinno to być wdychane przez człowieka powietrze. Liczne prace wykazały jednak, że ze względu na właściwości fizykochemiczne PBDE występuje głównie w formie zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego czyli razem z pyłem zawieszonym i pyłem wysiedymowanym – tj. potocznie mówiąc w kurzu. We frakcji respirabilnej

¹ Polibromowane difenyletery (PBDE). Ogólna nazwa organicznych związków chemicznych należących do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) pochodnych difenyleteru, w których od 1 do 10 atomów wodoru w pierścieniach aromatycznych zostało podstawionych atomami bromu. Teoretycznie jest możliwe istnienie 209 różnych polibromowanych difenyleterów, tzw. kongenerów różniących się liczbą atomów bromu i pozycją podstawienia. PBDE są wykorzystywane przede wszystkim jako substancje opóźniające zapłon [14].

² Związki opóźniające zapłon (uniepalniacze). Grupa niejednorodnych chemicznie substancji charakteryzujących się m.in. wysoką temperaturą zapłonu, których dodatek do mas plastycznych, materiałów budowlanych, tkanin, lakierów itp. opóźnia ich zapłon. Należą do nich związki chloroorganiczne, bromoorganiczne, fosforoorganiczne i fosforowe, azotowe i inne nieorganiczne, przede wszystkim wodorotlenki metali [14].

³ Związki zaburzające homeostazę układu hormonalnego. Ksenobiotyki, które po wchłonięciu do organizmu człowieka lub zwierzęcia wykazują aktywność hormonalną na skutek zdolności do konkurencyjnego oddziaływania z odpowiednimi receptorami, modyfikacji poziomu i powinowactwa różnych receptorów, bądź też zaburzania syntezy, wydzielania, transportu, łączenia z białkami receptorowymi, metabolizmu i wydalania endogennych hormonów [14].

powietrza jest go stosunkowo mało i dominują głównie niskobromowane kongenery [11, 26, 37, 38]. Porównując zakres stężeń ΣPBDE we wdychanym powietrzu (od 39 do 55 pg x m⁻³) ze stężeniami w kurzu pochodzącym z tych samych pomieszczeń (od 240 do 730 ng x g⁻¹) można stwierdzić, że stężenia w kurzu są o ponad trzy rzędy wielkości większe niż w powietrzu [37]. Z tego też względu człowiek w pomieszczeniach zamkniętych narażony jest w znacznym stopniu na PBDE znajdujące się w kurzu, a nie we wdychanym powietrzu. Główną drogą przedostawania się tych związków z kurzu do organizmu człowieka jest układ pokarmowy, ponieważ związki te zaadsorbowane w różnych frakcjach pyłu (kurzu) opadają na wszelkie powierzchnie, z którymi styka się człowiek (meble, jedzenie, powierzchnia ciała) [10]. Kurz, z wyjątkiem frakcji respirabilnej, również w znacznej mierze trafia do przewodu pokarmowego. Grupą najbardziej narażoną na te związki pochodzące z kurzu są małe dzieci i dzieci raczkujące ponieważ oprócz wyżej wymienionych możliwości kontaktu z tymi substancjami mogą one adsorbować je na większych powierzchniach ciała podczas raczkowania i zabawy, a następnie przenosić do układu pokarmowego wkładając ręce do ust, co jest częstym zjawiskiem behawioralnym u dzieci w tym wieku [10, 27, 42].

WYSTĘPOWANIE PBDE W POMIESZCZENIACH ZAMKNIĘTYCH

Człowiek spędzając w pomieszczeniach zamkniętych ok. 85% swojego aktywnego życia w dużym stopniu narażony jest na PBDE obecne w kurzu pomieszczeń zamkniętych. Wielkość tego narażenia u mieszkańców różnych kontynentów jest zróżnicowana. Różnice te wynikają zarówno z przyzwyczajęń behawioralnych, nagromadzenia sprzętów zawierających te związki jak i uregulowań prawnych dotyczących stosowania bromoorganicznych uniepalniaczy, a także rodzaju stosowanej w danym kraju mieszaniny handlowej PBDE [10, 17, 39]. Każda z nich ma inny skład i zawartość poszczególnych kongenerów, co odzwierciedlone jest w profilu stwierdzanych związków w próbkach kurzu [18, 21]. Niezależnie od profilu PBDE w próbkach kurzu pochodzącego z różnych miejsc zawsze dominującym kongenerem jest BDE-209. Poziomy pozostałych kongenerów, w tym BDE-47 i BDE-99 dominujących w żywności i materiale biologicznym, mogą się wahać w zależności od zastosowanej mieszaniny handlowej [25, 34].

Kongener BDE-209 (*deka*-bromowany difenyloeter) jest szybko debromowany przez światło słoneczne. Proces ten został potwierdzony również w kurzu w pomieszczeniach zamkniętych [2]. Wykazano także, że temperatura i wilgotność mają wpływ na poziomy

PBDE w pomieszczeniach zamkniętych. W krajach, gdzie obserwowane są sezonowe różnice temperatury i wilgotności odnotowywane były również sezonowe zmiany stężeń PBDE. Temperatura jest głównym czynnikiem zwiększającym emisję PBDE do środowiska ze sprzętów użytku domowego. Zespół *Ying-Xin Yu* i wsp. wykazał, że w lecie emisja BDE-209 jest najwyższa, a porą roku kiedy poziomy uwalnianych PBDE są najniższe jest jesień [42]. W tabeli 1 przedstawiono sezonowe zmiany stężeń wybranych kongenerów PBDE w kurzu domowym. Podwyższone poziomy BDE-209 w zimie, porównywalne z latem, wynikają z rozpoczęcia sezonu grzewczego i często utrzymywania temperatury wewnątrz pomieszczeń zbliżonej do temperatury panującej latem.

Tabela 1. Średnie stężenia wybranych kongenerów PBDE w kurzu domowym w zależności od pory roku (ng x g⁻¹) [42]

Average PBDE congeners concentrations in household dust during four seasons (ng x g⁻¹) [42]

Kongener PBDE	Wiosna	Lato	Jesień	Zima
BDE-47	16,3	13,4	7,2	15,7
BDE-99	15,9	14,6	7,6	14,0
BDE-153	5,7	8,4	3,6	5,9
BDE-209	884,9	1086,8	470,8	1098,6

Kurz domowy

Na ogół badania dotyczące zawartości PBDE w kurzu w pomieszczeniach zamkniętych są prowadzone z wykorzystaniem głównie próbek kurzu domowego, gdzie człowiek spędza większość swojego życia. Dotyczy to zwłaszcza grupy najbardziej narażonej tą drogą na PBDE czyli małych dzieci i dzieci raczkujących. Zawartość PBDE w kurzu domowym mieszkańców różnych krajów i różnych kontynentów jest zróżnicowana. Poziomy zależą od rozwoju cywilizacyjnego kraju i co za tym idzie nasycenia mieszkań sprzętem do produkcji którego wykorzystywane były PBDE. W tabeli 2 zestawiono poziomy wybranych kongenerów PBDE w kurzu domowym pochodzącym z różnych krajów.

Niezależnie od miejsca pobrania próbek we wszystkich badaniach dominował kongener BDE-209, który stanowi od 71% -81% wszystkich stwierdzanych polibromowanych difenyloeterów [11]. Najwyższe stężenia PBDE stwierdzane były w kurzu domowym mieszkańców Stanów Zjednoczonych, Wielkiej Brytanii i Chin.

W Stanach Zjednoczonych, przy stwierdzanych od wielu lat wysokich stężeniach PBDE, podejmowane były badania mające na celu określenie jakie czynniki mogą dodatkowo wpływać na duże rozpiętości stężeń stwierdzane w poszczególnych próbkach. Wykazano, że na poziomy PBDE wpływ ma także status ekonomiczny rodzin. W próbkach kurzu domowego pochodzących od rodzin z niskim statusem ekonomicznym poziomy

Tabela 2. Średnie poziomy wybranych kongenerów PBDE w kurzu domowym w różnych krajach ($\text{ng} \times \text{g}^{-1}$)
Average levels of PBDE congeners in household dust from different countries ($\text{ng} \times \text{g}^{-1}$)

Kraj	BDE-47	BDE-99	BDE-209	Σ PBDE	Piśmien- nictwo
<i>Ameryka Północna</i>					
USA	810	1400	1600	4800	[18]
Kanada	300	510	670	1400	[18]
<i>Oceania</i>					
Nowa Zelandia	36	87	-	-	[18]
Australia	56*	87*	291*	-	[38]
<i>Europa</i>					
W. Brytania	20	47	45000	45000	[18]
Niemcy	23,7	35,2	354	438	[11]
Szwecja	25,9	76,9	43,9	-	[26]
Hiszpania	12*	10*	184*	356*	[10]
Dania	66*	<0,1*	260*	405	[10]
Finlandia	9,9*	8,8*	100*	129	[10]
Polska	43	10	-	-	[35]
<i>Azja</i>					
Chiny	13,4	14,6	1086,8	1171,7*	[42]
Japonia	2,4	3,2	620	730	[37]
<i>Afryka</i>					
Kuwejt	2,7*	3,4*	90*	90*	[10]

* - wyniki podane jako mediana

PBDE są wyższe. Wyjaśnienie tego zjawiska upatrywano w tym, że domy uboższych rodzin umeblowane są starymi, o niskiej jakości meblami i innymi sprzętami, które wyprodukowane zostały stosując starego typu metody dodawania PBDE. Ponadto, badacze ci sugerowali również, że ze sprzętu gospodarstwa domowego wraz z wydłużającym się czasem użytkowania uwalnia się więcej PBDE [31].

W państwach europejskich, z wyjątkiem Wielkiej Brytanii, poziomy PBDE w kurzu domowym kształtują się podobnie. W Polsce dotychczas badaniami objęte były tylko niskobromowane PBDE, bez uwzględnienia charakterystycznego dla kurzu kongeneru BDE-209, który nastręcza największe trudności analityczne. Stwierdzone w kurzu domowym w Polsce poziomy niskobromowanych kongenerów PBDE były zbliżone do stężeń w innych krajach Europy kontynentalnej [35].

Kurz w pomieszczeniach użyteczności publicznej

W ogólnym bilansie narażenia na PBDE znaczącą rolę może odegrać środowisko biur i urzędów, szkół, środków transportu itp. W tabeli 3 porównano średnie poziomy Σ PBDE i BDE-209 w kurzu pobranym w biurach i mieszkaniach w Belgii i Wielkiej Brytanii.

Tabela 3. Średnie stężenia Σ PBDE i BDE-209 w kurzu z biur i domów z Belgii i Wielkiej Brytanii ($\text{ng} \times \text{g}^{-1}$) [6]
Average Σ PBDEs and BDE-209 concentrations in offices and house dust from Belgium and UK ($\text{ng} \times \text{g}^{-1}$) [6]

Kraj	Miejsce	Σ PBDE	BDE-209
Belgia*	Dom	104	590
	Biuro	1256	1513
W. Brytania**	Dom	98	250
	Biuro	45000	30000

* Σ PBDE = BDE-47, 99, 100, 153, 154, 183, 197, 196, 203

** Σ PBDE = BDE-15, 28, 47, 49, 66, 99, 100, 153, 197

W obu przypadkach poziomy stwierdzone w kurzu pochodzącym z biur były kilkakrotnie wyższe niż średnie wartości wykrywane w próbkach kurzu pobranego w mieszkaniach [6]. Jak wykazują przedstawione wyniki w szacowaniu narażenia na PBDE pobranego z kurzem nie należy pomijać środowiska pracy i innych miejsc publicznych [6]. *Takigami* i wsp. badali poziomy PBDE w pomieszczeniach hotelowych w Japonii. Średnie stężenia Σ PBDE w tych badaniach wynosiły od 9,8 do 1700 $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ przy medianie równej 1200 $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$. Wartości te oraz profil kongenerów PBDE zależały od tego w jakim stylu były urządzone poszczególne pomieszczenia [36].

Niebagatelne znaczenie ma również narażenie człowieka w wyniku kontaktu z kurzem z wnętrza samochodów, zwłaszcza nowych [28]. *Lagalante* i wsp. [28] w USA oraz *Harrad* i wsp. [16] w Wielkiej Brytanii równolegle prowadzili badania poziomów poszczególnych kongenerów i sumarycznego PBDE we wnętrzach różnego typu samochodów, a także szacowali wielkość narażenia na te związki w wyniku przebywania wewnątrz samochodów. *Lagalante* i wsp. pobierali kurz z 60 różnego typu samochodów i badali w nim poziomy PBDE. We wszystkich próbkach dominującym kongenerem był BDE-209, który stanowił 95% zawartości wszystkich wykrywanych kongenerów. Rozpiętość stężeń BDE-209 w badanych próbkach była olbrzymia od 4380 $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ do 3570000 $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ przy wartości mediany 48100 $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ [28]. Profil wykrywanych kongenerów w kurzu samochodowym odpowiada składowi mieszanki handlowej Penta-BDE. Można przyjąć, że z dużym prawdopodobieństwem tak wysokie poziomy w kurzu samochodowym nie pozostają bez wpływu na zdrowie człowieka. *Harrad* i wsp. wykazali, że narażenie na dominujący w kurzu kongener PBDE (BDE-209) jest wysokie i wynosi 160 $\text{ng} \times \text{dzień}^{-1}$ dla dorosłych i 390 $\text{ng} \times \text{dzień}^{-1}$ dla małych dzieci [16].

Narażenie człowieka na BDE-209 z tego źródła jest stosunkowo wysokie i powinno być uwzględniane przy ocenie całkowitego narażenia na PBDE.

W Szwecji przeprowadzono również wstępne badania dotyczące narażenia ludzi na PBDE stwierdzone we wnętrzu samolotów. W badaniach tych oznaczano zawartość wybranych kongenerów PBDE w próbkach kurzu zbieranych w kabinach różnych typów samolotów podczas lotów interkontynentalnych. Poziomy BDE-209 kształtowały się od granicy oznaczalności ($30 \text{ pmoli} \times \text{g}^{-1}$) do $200\,000 \text{ pmoli} \times \text{g}^{-1}$. Podwyższone poziomy PBDE w kurzu z samolotów znajdowały odzwierciedlenie w obecności tych związków we krwi obwodowej pasażerów. W badaniach tych pobierano od ochotników próbki krwi przed podróżą i po odbytym locie. Poziomy PBDE w krwi po odbytym locie były dla większości kongenerów wyższe niż przed lotem. Badania te obejmowały niewielką liczbę próbek zarówno kurzu jak i krwi, tak więc autorzy planują przeprowadzenie tego typu badań na szerszą skalę uwzględniających również badania stopnia narażenia na PBDE personelu pokładowego [5].

WYSTĘPOWANIE PBDE W ŚRODOWISKU

Obecność PBDE w kurzu domowym i kurzu innych pomieszczeń zamkniętych sugeruje, że w kurzu i drobnym pyłe występującym w pobliżu domów, też powinny być obecne te związki. Badania przeprowadzone w Chinach, w których równolegle pobierano próbki kurzu z mieszkań i z ich okolic wskazują, że poziomy stwierdzone w kurzu pobranym na zewnątrz budynków są znacznie niższe niż te z odpowiadających im mieszkań. W przypadku kongeneru BDE-209 różnice te są około 5-cio krotne, np. poziom BDE-209 w mieszkaniu wynosił $1086,8 \text{ ng} \times \text{g}^{-1}$, a na zewnątrz $203,3 \text{ ng} \times \text{g}^{-1}$ [42]. Niektórzy badacze sugerują, że na losy BDE-209 w otwartym środowisku może mieć wpływ światło słoneczne, które wywołuje szybką reakcję debromowania BDE-209 do niżej bromowanych np. BDE-183

i BDE-47, dla których otrzymywano znaczący rozrzut pojedynczych wyników [42].

Inne elementy środowiska, takie jak powietrze i gleba można pominąć jako nieistotne źródła narażenia człowieka na polibromowane difenyloetery.

NARAŻENIE CZŁOWIEKA

Narażenie człowieka na polibromowane difenyloetery trwa przez całe życie, zaczyna się tuż po narodzinach, a nawet jeszcze w okresie prenatalnym [19, 20, 22]. Podstawowym źródłem narażenia człowieka na PBDE jest żywność, głównie pochodzenia zwierzęcego, a w przypadku niemowląt również mleko kobiece [10, 12, 13, 22]. Ze względu na powszechną obecność PBDE w kurzu pomieszczeń zamkniętych, a zwłaszcza w kurzu domowym również to źródło należy uwzględnić w szacowaniu narażenia człowieka na PBDE drogą pokarmową. Przyjmując za US EPA⁴ wielkość średniego dziennego pobrania kurzu (od 20 do 50 $\text{mg} \times \text{dzień}^{-1}$) wielu badaczy wyznaczyło dzienne pobranie PBDE z tego źródła dla dzieci w różnym wieku oraz dla ludzi dorosłych pracujących i nie pracujących [18, 24, 34]. *Sjodin* i wsp. porównali wielkość dziennego pobrania PBDE z kurzem dla mieszkańców 4 krajów (Niemiec, Wielkiej Brytanii, Australii i Stanów Zjednoczonych). Najwyższe dzienne pobranie BDE-47 stwierdzano u mieszkańców USA (od <1 do $330 \text{ ng} \times \text{dzień}^{-1}$), a najniższe u mieszkańców Niemiec (od <1 do $2 \text{ ng} \times \text{dzień}^{-1}$) [34]. W tabeli 4 zestawiono zakresy dziennego pobrania wybranych kongenerów PBDE przez różne grupy wiekowe mieszkańców Niemiec, Wielkiej Brytanii, Australii i Stanów Zjednoczonych [34].

⁴ Agencja Ochrony Środowiska (US EPA). Amerykańska agencja rządowa odpowiedzialna za ochronę zdrowia ludzi oraz ochronę środowiska: powietrza, wody i łądów [14].

Tabela 4. Zakresy dziennego pobrania wybranych kongenerów PBDE z kurzem przez różne grupy wiekowe mieszkańców Niemiec, Wielkiej Brytanii, Australii i USA [34]
Daily intake range of PBDE congeners from dust by Germany, UK, Australia and the USA citizens [34]

Grupa wiekowa	Kraj	Pobranie kurzu [$\text{mg} \times \text{dzień}^{-1}$]	Dzienne pobranie PBDE z kurzem [$\text{ng} \times \text{dzień}^{-1} \times \text{osoba}^{-1}$]		
			BDE-47	BDE-99	BDE-209
Dorośli	Niemcy	0,56-110	<1 - 2	<1 - 4	<1 - 45
	W. Brytania		<1 - 20	<1 - 33	<1 - 6000
	Australia		<1 - 150	<1 - 380	<1 - 1400
	USA		<1 - 330	<1 - 400	<1 - 2300
Dzieci 2,5 lat	Niemcy	50-100	<1 - 2	<1 - 4	<1 - 41
	W. Brytania		<1 - 18	<1 - 30	45 - 5400
	Australia		<1 - 140	1 - 340	1 - 1300
	USA		<1 - 300	3 - 370	6 - 2100
Dzieci 6 lat	Niemcy	3	<1	<1	<1 - 1
	W. Brytania		<1	<1	3 - 160
	Australia		<1 - 4	<1 - 1	<1 - 38
	USA		<1 - 9	<1 - 2	<1 - 62

Podobne wyniki pobrania PBDE z kurzem, uzyskali inni autorzy [2, 38, 39, 32]. W przypadku osób dorosłych pracujących w miejscach o dużym nagromadzeniu sprzętu mogącego emitować PBDE (np. operatorzy komputerów i sprzętu medycznego, kierowcy, piloci i personel pokładowy) narażenie może być jeszcze wyższe [5, 6, 32]. *D'Hollander* i wsp. wykazali, że różnica w dziennym pobraniu Σ PBDE i BDE-209 przez ludzi dorosłych pracujących może być znaczna. Obliczyli, biorąc pod uwagę 50-ty percentyl wyników, że niepracujący pobiera średnio Σ PBDE $0,2 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$, przy najwyższym wyniku $0,5 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$, a osoby pracujące odpowiednio $0,5$ i $1,3 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$. W przypadku 95-go percentyla różnice są jeszcze większe: 2 i $5,2 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ do $17,1$ i $47,8 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$. Podobnie kształtowały się wyniki w przypadku kongeneru BDE-209. Jego pobranie wraz z kurzem przez osoby pracujące vs niepracujące było też odpowiednio wyższe: dla 50-tego percentyla średnio $2,5 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ (najwyższe $7 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$) vs $2,2$ i $6,1 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$, a dla 95-go percentyla odpowiednio: $23,5$ i $65,8 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ vs $22,8$ i $29,7 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ [6]. Natomiast w przypadku dzieci pobranie z kurzem może być nawet wyższe niż z żywnością. Takie zależności uzyskali *Kong* i wsp., w których badaniach dzienne pobranie PBDE z kurzem przez dzieci mieściło się w zakresie od 101 do $404 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ gdy pobranie z żywnością wynosiło tylko od 77 do $190 \text{ ng } x \text{ dzień}^{-1}$ [25].

Szacowanie narażenia człowieka na PBDE pobierane z kurzem oraz określenie wielkości pobrania tą drogą jest szczególnie ważne ponieważ wielu autorów wykazało dodatnią korelację między poziomami poszczególnych kongenerów PBDE w kurzu a ich stężeniami w próbkach pochodzących od człowieka. W szwedzkich i duńskich badaniach stwierdzano istotną statystycznie korelację pomiędzy poziomami BDE-28, BDE-47, BDE-100 oraz Σ PBDE w surowicy krwi matki i surowicy krwi pępowinowej oraz osoczu a poziomami w kurzu [9]. W badaniach prowadzonych w Chinach stwierdzano również dodatnią korelację pomiędzy stężeniami BDE-183 w kurzu domowym a jego poziomami we włosach. Podobne korelacje znaleziono dla BDE-47. Nie stwierdzono natomiast żadnej zależności pomiędzy zawartością BDE-99 w kurzu i we włosach [25].

PODSUMOWANIE

PBDE należące do grupy antropogennych zanieczyszczeń organicznych są obecne we wszystkich elementach środowiska, co stanowi coraz bardziej istotny problem, ponieważ człowiek jest narażony na te związki z różnych, nie do końca jeszcze w pełni rozpoznanych źródeł. Podstawowym źródłem narażenia na te związki, o czym wiadomo od dawna, jest żywność. Zostało to

potwierdzone m.in. w ostatnim opracowaniu Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) na temat monitoringu polibromowanych związków organicznych w żywności [8]. Jednak, jak wykazały liczne badania, prowadzone w różnych ośrodkach na całym świecie, istotnym źródłem narażenia człowieka na te związki, którego nie można pominąć, jest kurz w pomieszczeniach zamkniętych. Szczegółowe rozpoznanie tego zagadnienia jest tym bardziej ważne, że człowiek w swoim życiu narażony jest na wiele grup związków chemicznych o podobnych właściwościach fizyko-chemicznych i wywołujących podobne efekty biologiczne. Stwarza to podstawy do skumulowanej oceny narażenia, a w konsekwencji do skumulowanej oceny ryzyka [29]. Tak kompleksowe podejście do szacowania skutków zdrowotnych dla człowieka w wyniku narażenia na tę grupę związków implikuje konieczność wdrożenia systematycznych badań monitorowych różnych elementów środowiska pod kątem obecności różnych kongenerów polibromowanych difenylesterów i innych związków bromowanych stosowanych jako uniepalniacze. Wyniki uzyskane w tych badaniach stanowiłyby wsparcie merytoryczne do podjęcia prac legislacyjnych w celu dalszego ograniczania stosowania tej grupy związków, a w konsekwencji do zarządzania ryzykiem w tym obszarze [7, 33].

W Polsce istnieje pilna potrzeba wdrożenia programu systematycznych badań poziomów polibromowanych difenylesterów i innych bromowanych uniepalniaczy w żywności znajdującej się w obrocie. Dotyczy to zwłaszcza żywności pochodzenia zwierzęcego, w której PBDE mogą występować w postaci skumulowanej w stosunku do skażeń środowiskowych. Ponadto, konieczne jest prowadzenie na szerszą skalę kompleksowych badań poziomów PBDE, łącznie z kongenerem BDE-209, w środowisku pomieszczeń zamkniętych, ze szczególnym uwzględnieniem kurzu pochodzącego zarówno z mieszkań jak i pomieszczeń użyteczności publicznej, a także ze środków transportu. Poza nielicznymi, prowadzonymi na niewielką skalę, badaniami naukowymi, zagadnienie to w Polsce jest całkowicie nierozpoznane. Prowadzenie systematycznych badań narażenia ludzi z różnych grup wiekowych na PBDE jest szczególnie ważne ze względu na niekorzystne oddziaływanie tych związków na organizm człowieka.

PIŚMIENNICTWO

1. *Abb M., Stahl B., Lorenz W.*: Analysis of brominated flame retardants in house dust. *Chemosphere* 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere. 2011.06.022.
2. *Allen J.G., McClean M.D., Stapleton H.M., Webster T.F.*: Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environ. Int.* 2008, 34, 1085-1091.

3. ATDSR. Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. US Department of Health and Human Service, 2004, <http://www.atsor.cdc.gov>.
4. *Chevier J., Marley K.G., Bradman A., Gharbi M., Sjödin A., Eskenazi B.*: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants and thyroid hormone during pregnancy. *Environ. Health Perspect.* 2010, 118, 1444-1449.
5. *Christiansson A., Hovander L., Athanassiadis I., Jakobsson K., Bergman A.*: Polybrominated diphenyl ethers in aircraft cabins – A source of human exposure? *Chemosphere* 2008, 73, 1654-1660.
6. *D'Hollander W., Roosens L., Covaci A., Cornelis Ch., Reynders H., van Campenhout K., de Voogt P., Bervoets L.*: Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium. *Chemosphere* 2010, 81, 478-487.
7. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official J. UE*, 2011, L 174, 88.
8. EFSA Scientific Opinion on Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. *EFSA J.* 2011, 9(5):2156.
9. *Frederiksen M., Thomsen C., Frøshaug M., Vorkamp K., Thomsen M., Becher G., Knudsen L.E.*: Polybrominated diphenyl ethers in paired samples of maternal and umbilical cord blood and associations with house dust in a Danish cohort. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2010, 213, 233-242.
10. *Frederiksen M., Vorkamp K., Thomsen M., Knudsen L.E.*: Human internal and external exposure to PBDEs – a review of levels and sources. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2009, 212, 109-134.
11. *Fromme H., Körner W., Shahin N., Wanner A., Albrecht M., Boehmer S., Parlar H., Mayer R., Liebl B., Bolte G.*: Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. *Environ. Int.* 2009, 35, 1125-1135.
12. *Góralczyk K., Hernik A., Czaja K., Struciński P., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K.*: Związki halogenoorganiczne – stare i nowe zagrożenia dla ludzi. *Roczn. PZH* 2010, 61, 109-117.
13. *Góralczyk K., Hernik A., Kucharska A., Struciński P., Czaja K., Korcz W., Snopczyński T., Minorczyk M., Ludwicki J.K.*: Wybrane związki halogenoorganiczne w produktach mlecznych – badania wstępne. W: *Toksykologia w ocenie bezpieczeństwa chemicznego ludności*. Red. J.K. Ludwicki, K. Góralczyk, P. Struciński, Warszawa, 2011.
14. *Góralczyk K., Kostka G., Ludwicki J.K., Struciński P.*: *Leksykon terminów - Bezpieczeństwo chemiczne, Bezpieczeństwo żywności*. Red. J.K. Ludwicki, NIZP-PZH, Warszawa 2008.
15. *Góralczyk K., Struciński P., Czaja K., Hernik A., Ludwicki J.K.*: Uniepalniacze – zastosowanie i zagrożenie dla człowieka. *Roczn. PZH*, 2002, 53, 293-305.
16. *Harrad S., Abdallah M.A-E.*: Brominated flame retardants in dust from UK cars – within-vehicle spatial variability, evidence for degradation and exposure implications. *Chemosphere* 2011, 82, 1240-1245.
17. *Harrad S., Ibarra C., Abdallah M.A-E., Boon R., Neels H., Covaci A.*: Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure. *Environ. Int.* 2008, 34, 1170-1175.
18. *Harrad S., Ibarra C., Diamond M., Melymuk L., Robson M., Douwes J., Roosens L., Dirtu A.C., Covaci A.*: Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environ. Int.* 2008, 34, 232-238.
19. *Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Kucharska A., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K.*: Organohalogen compounds in human cord blood from Poland – pilot study. *Toxicol. Letters*, 2010, 196S, S37.
20. *Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K.*: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in human milk in Poland. *Organohalogen Compd.* 2009, 71, 254-256.
21. *Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Korcz W., Ludwicki J.K.*: Polibromowane difenyloetery (PBDE) – nowe zagrożenia? *Roczn. PZH* 2007, 58, 403-415.
22. *Hernik A., Góralczyk K., Struciński P., Czaja K., Kucharska A., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K.*: Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk as markers of environmental exposure to these compounds. *Ann. Agric. Environ. Med.* 2011, 18, 113-118.
23. *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.
24. *Jones-Otazo H., Clarke J.P., Diamond M.L., Archbold J.A., Ferguson G., Harner T. i wsp.*: Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 5121-5130.
25. *Kang Y., Wang H.S., Cheung K.Ch., Wong M.H.*: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dust and human hair. *Atmosph. Environ.* 2011, 45, 2386-2393.
26. *Karlsson M., Julander A., van Bavel B., Hardell L.*: Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environ. Int.* 2007, 33, 62-69.
27. *Kellyn S.B.*: Unwelcome guest: PBDEs in indoor dust. *Environ. Health Perspect.* 2008, 116, A202-A208.
28. *Lagalante A.F., Oswald T.D., Calvosa F.*: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships. *Environ. Int.* 2009, 35, 539-544.
29. *Ludwicki J.K., Czaja K., Góralczyk K., Struciński P.*: Probabilistyczna i deterministyczna ocena ryzyka w bezpieczeństwie żywności. Red. J.K. Ludwicki, NIZP-PZH, Warszawa 2011.
30. *McKinlay R., Plant J.A., Bell J.N.B., Voulvoulis N.*: Calculating human exposure to endocrine disrupting pesticides via agricultural and non-agricultural exposure routes. *Sci. Total Environ.* 2008, 398, 1-12.

31. Quiros-Alcala L., Bradman A., Nishioka M., Harnly M.E., Hubbard A., McKnoe T.E., Eskenazi B.: Concentrations and loadings of polybrominated diphenyl ethers in dust from low-income household in California. *Environ. Int.* 2011, 37, 592-596.
32. Roosens L., Cornelis Ch., D'Hollander W., Bervoets L., Reynders H., van Campenhout K., van den Heuvel R., Neels H., Covaci A.: Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment. *Environ. Int.* 2010, 36, 368-376.
33. 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. *Dz. U.* 2007, Nr 69, poz. 457.
34. Sjödin A., Päpke O., McGahee E., Focant J-F., Jones R.S., Pless-Mulloy T., Toms L-M.L., Herrmann T., Müller J., Needham L.L., Patterson Jr. D.G.: Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere* 2008, 73, S131-S136.
35. Staszewska A. Dudzińska M.R., Polednik B., Czerwiński J.: Commercial Penta-BDE mixture in dust sample from indoor environments in Lublin. Poland – a case study. *Archiv. Environ. Protection.* 2008, 34, 239-247.
36. Takigami H., Suzuki G., Hirai Y., Ishikawa Y., Sunami M., Sakai S.: Flame Retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environ. Int.* 2009, 35, 688-693.
37. Takigami H., Suzuki G., Hirai Y., Sakai S.: Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere* 2009, 76, 270-277.
38. Toms L-M.L., Hearn L., Kennedy K., Harden F., Bartkow M., Temme Ch., Mueller J.F.: Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air. *Environ. Int.* 2009, 35, 864-869.
39. Wang J., Ma Y-J., Chen S-J., Tian M., Luo X-J., Mai B-X.: Brominated flame retardants in house dust e-waste recycling and urban areas in South China: implications on human exposure. *Environ. Int.* 2010, 36, 535-541.
40. WHO. Overviews of the environmental and health in Europe in the 1990s, 1999.
41. www.chem.pops.int.
42. Yu Y-X., Pang Y-P., Li Ch., Li J-L., Hang X-Y., Yu Z-Q., Feng J-L., Wu M-H., Sheng G-Y., Fu J-M.: Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in-and-out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs. *Environ. Int.* 2011, doi: 10.1016/j.envint.2011.05.012.
43. Zota A.R., Adamkiewicz G., Morello-Frosch. R.A.: Are PBDEs an environmental equity concern? Exposure deputies by socioeconomic studies. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44(15), 5691-5692.

Otrzymano: 16.09.2011

Zaakceptowano do druku: 07.11.2011