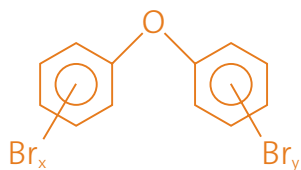


6 Èters difenílics polibromats (PBDE)

Els èters difenílics polibromats (PBDE) són un grup de compostos aromàtics formats per dos anells benzènics units per un àtom d'oxigen, en els quals diversos àtoms d'hidrogen poden estar substituïts per àtoms de brom. La seva estructura química es representa a la figura 19.

Figura 19. Estructura química dels èters difenílics polibromats (PBDE)



Són compostos lipòfils, resistent a la degradació, àmpliament distribuïts al medi, per la qual cosa s'inclouen en la categoria dels contaminants orgànics persistents.

Presenten una certa semblança estructural amb els èters difenílics policlorats (PCB), però pel fet que l'enllaç del carboni amb el brom és més feble que el del clor són més susceptibles de ser degradats que els PCB. Tot i això, no s'ha observat que puguin patir cap mena de biotransformació, per la qual cosa cal esperar-ne una persistència superior un cop incorporats als teixits vius. De la seva lipofília i persistència es pot deduir també que siguin fàcilment bioacumulables, però encara calen més estudis per acabar de conèixer el seu comportament.

Hi ha 209 congèneres diferents de PBDE, segons el nombre d'àtoms de brom i la seva posició dins la molècula. El nombre d'àtoms de brom pot variar des d'1 fins a 10, de manera que es constitueixen els diferents grups d'homòlegs. De tots ells, els tetra, penta i hexabromodifenils (genèricament PBDE) són els que s'absorbeixen amb més facilitat i els que es troben majoritàriament en mostres biològiques, mentre que els octabromodifenils (OBDE) i els decabromodifenils (DeBDE), malgrat ser els més abundants en el medi, són poc absorbits pels organismes a causa del gran volum de les seves molècules.

Els PBDE es fan servir com a additius retardants de flama en la fabricació de components per a aparells elèctrics i electrònics (ordinadors, televisors, transformadors, interruptors,...), en la fabricació de materials per a la construcció i en el tractament d'ignifugació de productes tèxtils.

A causa d'aquest ús generalitzat, en els últims deu o quinze anys s'ha detectat un augment de la seva presència, tant en el medi ambient com en els teixits dels éssers humans i altres organismes vius. En diversos estudis realitzats a diferents països s'ha vist que les concentracions més elevades es detecten en peixos i altres organismes aquàtics (Darnerud PO *et al.*, 2001; Otha S *et al.*, 2002).

Una part de les emissions ja té lloc durant els mateixos processos de fabricació dels materials on són incorporats com a retardants de flama, mentre que una certa quantitat es volatiliza en l'ambient com a conseqüència de l'escalfament que es produeix en la utilització d'aquests materials.

Però la font principal d'emissions de PBDE al medi és la incineració dels materials que en contenen, així com la dels residus generats durant la seva fabricació.

Així doncs, l'abocament incontrolat d'ordinadors, petits electrodomèstics, components elèctrics i electrònics o altres materials on s'hagin utilitzat aquests retardants de flama, és una font de contaminació ambiental a llarg termini (Darnerud PO *et al.*, 2001), amb conseqüències de difícil avaluació. Per aquest motiu és important que es gestionin els residus d'una manera responsable, tant col·lectivament com individualment, ja que

mentre no es redueixi l'ús d'aquests compostos l'única manera d'evitar-ne una bona part de les emissions és mitjançant el tractament adequat dels residus que contenen.

Cal tenir present que els darrers anys s'ha registrat un ràpid augment d'aquests residus, que creixen tres vegades més ràpidament que la mitjana dels residus urbans. L'any 1988 se'n van produir al voltant de sis milions de tones (que representen el 4% dels residus urbans), i es creu que aquest percentatge podria augmentar fins al 28% en un termini de cinc anys (Comissió de les Comunitats Europees, 2000).

Tot i que des de diferents àmbits ja s'està demanant a les indústries que produeixen i utilitzen aquests productes que assumeixin la responsabilitat sobre determinades fases de la gestió dels residus que contenen, ara per ara una part important del control de les emissions de PBDE està en mans de la ciutadania, mitjançant un l'ús racional i l'abocament selectiu d'aparells elèctrics i electrònics i de qualsevol altre material d'aquesta mena.

6.1 Vies d'exposició i toxicitat

La principal via per la qual els PBDE arriben als éssers humans és l'alimentària, majoritàriament a través del peix, el marisc i els productes amb alt contingut en greix (Wijesekera R *et al.*, 2002).

L'excreció es produeix principalment a través de la femta, tot i que petites quantitats també poden ser eliminades per l'orina, per l'aire expirat o a través de la llet materna.

Hi ha encara molt poques dades toxicològiques sobre els PBDE en humans, però se sap que els seus òrgans diana són el fetge, el ronyó i la glàndula tiroide.

El més acceptat és que per la seva semblança amb les hormones tiroïdals (T₃ i T₄), aquests contaminants poden actuar com a disruptors endocrins i poden produir efectes com ara alteracions i deficiències en el desenvolupament neurològic o, fins i tot, neoplàsies i tumors benignes de la glàndula tiroide (McDonald TA., 2002).

A causa d'aquesta acció disruptora, les persones afectades d'hipotiroidisme o tiroxinèmia, així com les dones embarassades o els nadons, són més susceptibles als efectes potencials dels PBDE.

De la mateixa manera que les dioxines, els PBDE tenen la capacitat d'unir-se al receptor Ah, tot i que pel fet que ho fan amb una potència d'unió de l'ordre de sis vegades menys que la TCDD (2,3,7,8-tetracloro-*p*-dibenzodioxina), el seu efecte és menys important.

Els estudis realitzats de carcinogenicitat en animals han treballat amb els decabromodifenils (decaBDE), i no mostren una clara evidència d'aquest efecte. En conseqüència, la IARC classifica els PBDE dins el grup 3 (no classificable com a cancerigen en humans).

6.2 Valors de referència

Nivells de seguretat toxicològica

L'EPA va establir l'any 2002 una dosi de referència per via oral per a alguns homòlegs dels PBDE:

Deca-PBDE	0,01	mg/kg/dia
Octa-PBDE	0,003	mg/kg/dia
Penta-PBDE	0,002	mg/kg/dia

La manca de valors de referència toxicològics clarament establerts per a la majoria dels PBDE ha fet que per a la valuació del risc s'utilitzi com a valor de referència el LOAEL (*Lowest observed adverse effect level*) experimental per als efectes tòxics més sensibles, és a dir, el nivell més baix de la substància en el qual s'observen efectes adversos per a la salut.

El LOAEL suggerit com a raonable per a compostos o barreges complexes de compostos del grup dels PBDE és d'1 mg/kg/dia.

Límits màxims en aliments

No s'han fixat límits màxims en aliments per a aquesta substància en els àmbits estatal i comunitari.

6.3 Resultats de les anàlisis dels aliments

Les concentracions de PBDE detectades en aliments es presenten a la taula 49.

Els resultats estan per sota del límit de detecció en un nombre considerable de les mostres analitzades, cosa que representa certa dificultat a l'hora de calcular-ne els valors reals. Per aquest motiu, i com que en una mateixa mostra es troben mesclades de diferents congèneres, s'ha optat per presentar-los en forma de rang.

El límit inferior del rang s'obté amb el sumatori de tots els valors obtinguts havent assumit un valor igual a 0 per a les concentracions dels congèneres no detectats (ND=0). El límit superior equival al sumatori de tots els valors, assumint per als no detectats el valor del seu respectiu límit de detecció (ND=LoD).

Les concentracions més elevades es detecten en greixos amb 569-606 ng/kg, seguides del peix i el marisc amb 325-342 ng/kg, la carn amb 102-116 ng/kg i els ous amb 58-70 ng/kg. Els homòlegs predominants són els tetra-PBDE i penta-PBDE.

No es van detectar PBDE en els cereals, les fruites i els tubercles.

Taula 49. Concentració d'èters difenilics polibromats (PBDE) en aliments

Aliments	Tetra-PBDE	Penta-PBDE	Hexa-PBDE	Hepta-PBDE	Octa-PBDE	sum PBDE
Carn i derivats	23,3/23,7	24,7/25,1	12,8/14,1	22,5/25,5	19,1/27,8	102,4/116,1
Peix i marisc	158,1/158,6	115,8/116,2	47,0/47,8	3,0/7,8	1,4/12,2	325,3/342,5
Verdures i hortalisses	3,9/4,1	1,3/1,5	0/0,7	0/1,4	0/2,8	5,2/10,5
Tubercles	0/0,9	0/0,9	0/1,9	0/3,7	0/7,4	0/14,8
Fruites	0/0,7	0/0,7	0/1,4	0/2,9	0/5,8	0/11,5
Ous	17,3/17,3	25,8/25,8	11,9/11,9	3,3/5,6	0/9,4	58,3/70,00
Llet	8,0/8,0	5,2/5,2	0/1,1	0/2,1	0/4,3	13,2/20,6
Derivats lactis	10,7/10,7	23,4/23,4	0/4,0	0/8,0	0/15,8	34,1/61,8
Cereals	0/4,5	0/4,5	0/8,9	0/17,9	0/35,7	0/71,4
Llegums	2,0/2,6	0/1,1	0/2,2	0/4,5	0/9,0	2,0/19,4
Greixos	169,7/169,7	157,7/157,7	138,0/141,3	73,7/80,3	30,3/57,0	569,3/606,0

En ng/kg de pes en fresc.

CQEDTC 2000-2002

6.4 Ingesta diària estimada. Contribució dels aliments a la ingesta

La ingesta diària estimada per a un home adult, calculada per als valors superior i inferior del rang, es presenta a la taula 50.

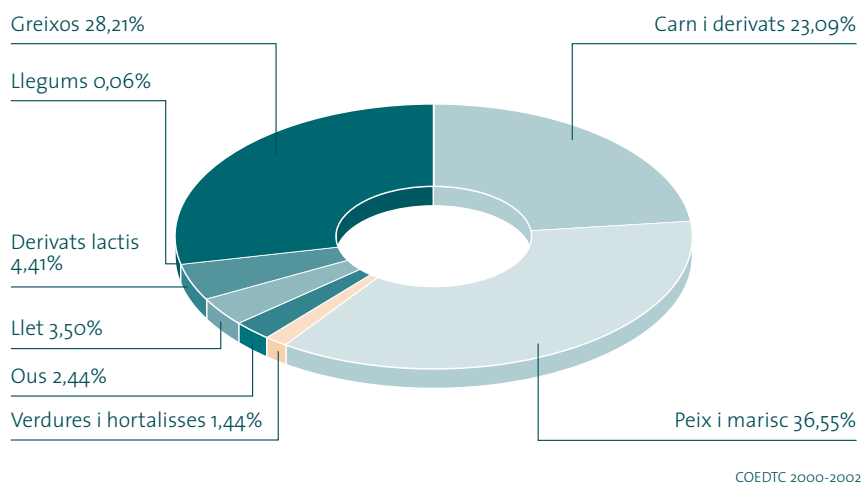
Taula 50. Ingesta diària d'èters difenilics polibromats (PBDE)

Aliments	Consum d'aliments en un home adult (g/dia)	Ingesta mínima de PBDE (ng/dia)	Ingesta màxima de PBDE (ng/dia)
Carn	185	18,94	21,50
Peix i marisc	92	29,93	31,52
Verdures i hortalisses	226	1,18	2,37
Tubercles	74	0,00	1,10
Fruites	239	0,00	2,75
Ous	34	1,98	2,38
Llet	217	2,86	4,49
Derivats lactis	106	3,61	6,56
Cereals	206	0,00	14,73
Llegums	24	0,05	0,47
Greixos	41	23,35	24,85
Total	1.444	81,9	112,72

CQEDTC 2000-2002

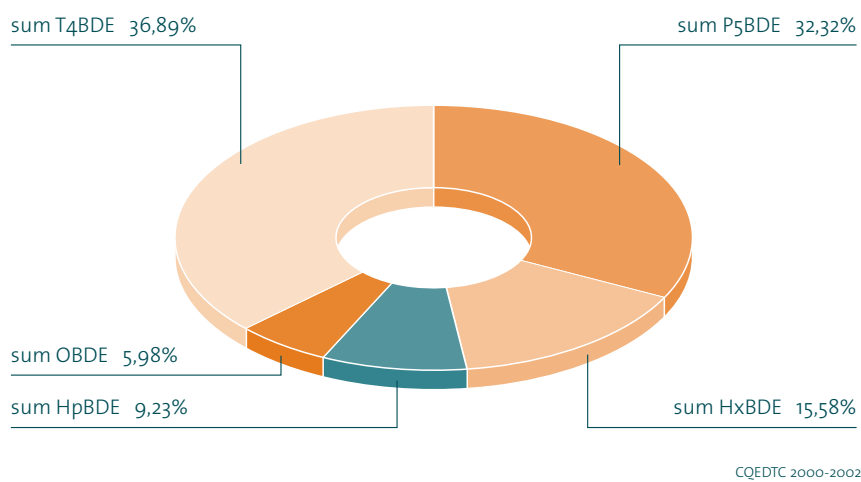
La contribució dels diferents grups d'aliments a la ingesta es representa a la figura 20. Aquest gràfic s'ha calculat sobre la base dels valors mínims del rang, és a dir considerant 0 el valor dels no detectats. El peix i marisc i els greixos són els aliments que en fan una aportació majoritària.

Figura 20. Contribució dels aliments a la ingesta d'èters difenilics polibromats (PBDE)



A la figura 21 es mostra la distribució dels diferents homòlegs dins del total de PCBE ingerits.

Figura 21. Contribució dels homòlegs a la ingesta diària total d'èters difenilics polibromats (PBDE)



6.5 Ingesta diària estimada per grups de població

A la taula 51 es presenten els valors d'ingesta diària de PBDE per a cada un dels grups de població considerats en aquest estudi.

Taula 51. Estimació de la ingesta diària d'èters difenilics polibromats (PBDE) per grups de població

Grups de població	Ingesta diària mínima de PBDE (ng/dia)	Ingesta diària màxima de PBDE (ng/dia)
Homes	81,90	112,71
Dones	65,16	88,91
Nens i nenes	60,38	88,86
Adolescents	67,84	98,78
Persones més grans de 65 anys	62,35	87,22

CQEDTC 2000-2002

6.6 Avaluació del risc

Una vegada més es comprova que mentre les variacions d'ingesta en funció de l'edat són poc significatives, la ingesta relativa al pes és molt superior en nens i nenes (taula 52).

Sobre la base del LOAEL d'1 mg/kg/dia, suggerit com a raonable per a compostos o barreges complexes de compostos del grup dels PBDE, els valors estimats d'ingesta per quilogram de pes corporal són molt inferiors al LOAEL tant per a adults com per a infants, de manera que en resulta un factor de seguretat per a l'home adult de $8,5-6,2 \cdot 10^5$.

Taula 52. Ingesta diària d'èters difenilics polibromats (PBDE) relativa al pes corporal

Grups de població	Ingesta diària mínima de PBDE (ng/kg de pes corporal)	Ingesta diària màxima de PBDE (ng/kg de pes corporal)
Homes	1,17	1,61
Dones	1,18	1,62
Nens i nenes	2,52	3,70
Adolescents	1,24	1,81
Persones més grans de 65 anys	1,01	1,41

CQEDTC 2000-2002

6.7 Altres estudis realitzats

A la taula 53 es presenten les ingestes diàries estimades de PBDE obtingudes en diferents estudis. Les dades estan referides en tots ells a un home adult.

Taula 53. Ingesta diària d'èters difenilics polibromats (PBDE). Resultats d'altres estudis

País	Any	ng/dia	Referència
Suècia	1999	51 ¹	Darnerud PO <i>et al.</i> , 2000
Suècia	2002	40,8 ²	Darnerud PO <i>et al.</i> , 2000
Canadà	2001	44	Ryan JJ <i>et al.</i> , 2001
Regne Unit	2001	90,5 ³	Wijesekera R <i>et al.</i> , 2002
Catalunya	2002	82-113	Aquest estudi

1 ND= 1/2 L₀D.

2 ND=0 i únicament aliments d'origen animal.

3 ND=0

CQEDTC 2000-2002

A l'estudi fet a Suècia l'any 1999 es va estimar la ingesta diària de PBDE en 51 ng/dia (els càlculs es feien assumint ND=1/2 LoD). El 2002 els mateixos autors van dur a terme un altre estudi d'ingesta de PBDE en el qual únicament es van incloure aliments d'origen animal i s'assumia ND=0. En aquest cas la ingesta diària estimada va ser de 40,8 ng/dia.

A Canadà la ingesta diària de PBDE d'un adult estàndard es va estimar en 44 ng/dia (Ryan JJ *et al.*, 2001).

L'any 2001, al Regne Unit es va realitzar un estudi global que va estimar una ingesta diària de 90,5 ng/dia (ND=0), i va posar de manifest que de l'exposició diària a PBDE, el 73% correspon a la ingestió per la via de la dieta i el 27% a la via inhalatòria (Wijesekera R *et al.*, 2002).