联合国 SC

**UNEP**/ POPS/POPRC.3/20/Add.6



Distr.: General 4 December 2007

Chinese

Original: English



联合国 环境规划署

关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约 持久性有机污染物审查委员会 第三次会议

2007年11月19-23日,日内瓦

## 持久性有机污染物审查委员会第三次会议工作报告

增编

商用八溴二苯醚风险简介

在其第三次会议上,持久性有机污染物审查委员会根据文件 UNEP/POPS/POPRC.3/14 所载草案,通过了关于商用八溴二苯醚的风险简介。下文即经修正的风险简介案文。该案文未经正式编辑。

# 商用八溴二苯醚

## 风险简介

持久性有机污染物审查委员会第三次会议通过

2007年11月

## 目 录

执	行摘要·			4			
1.	导言…						
	1.1	该拟议物质的化学特性					
	1.2	持久性	有机污染物审查委员会关于附件 D 信息的结论 ·······	8			
	1.3		源				
	1.4	该化学	品在国际公约中的地位	8			
2.	与风险简介有关的概要信息 ·····						
	2.1 来源						
	2.2	环境后	<b>r</b> 境后果······				
		2.2.1	持久性				
		2.2.2	生物累积性				
		2.2.3	远距离环境迁移				
	2.3 暴露						
		2.3.1	大气	_			
		2.3.2	水域				
		2.3.3	沉积物				
		2.3.4	土壤				
		2.3.5	工业废水和生物固体				
		2.3.6	生物群				
		2.3.7	人类				
	2.4	对引起关注的终点进行的危害评估					
		2.4.1.	实验研究	_			
			有关污染物影响的监测数据				
3.							
4.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
参考资料							

## 执行摘要

欧洲联盟及其系《斯德哥尔摩公约》缔约方的成员国于 2006 年 7 月提交了一项提案,建议根据《公约》第 8 条第 1 款的规定将八溴二苯醚列入《斯德哥尔摩公约》附件 A。持久性有机污染物审查委员会同意,商业产品商用八溴二苯醚 (c-OctaBDE)(实为下文描述的一种混合物)符合《公约》附件 D 中的甄选标准。本风险简介草案就有关该商用混合物及其主要成分——六溴、七溴、八溴和九溴二苯醚——的信息进行评述。

一般来说,多溴化二苯醚作为添加型阻燃剂使用。它们与正在处理的材料进行物理组合而不是(像活性阻燃剂那样)进行化学组合。商用产品涵盖好几种同族元素和溴化水平。溴素工业提供的信息表明,荷兰、法国、美国、日本、联合王国和以色列都生产过商用八溴二苯醚(c-OctaBDE),但是自 2004 年以来,欧盟、美国和太平洋沿岸诸国已经不再生产此类物质了,也没有信息表明发展中国家仍在生产。根据"溴科学与环境论坛"(BSEF),八溴二苯醚是在 1970 年代中期实现商业化生产的。到 2000 年代初期,全球产量为 <4,000吨/年,到停止生产的时候,需求量为 <500吨/年;假定按年产 6,000吨生产了 30年,那么累计产量约为 180,000吨左右。

虽然八溴二苯醚似乎已经不再生产了,但是载有这种商用混合物的物品使用寿命期内以及在有关物品使用寿命终结后的处置作业过程中的污染物释放问题依然令人关切。据瑞士报告,该国八溴二苯醚产品总存量为680吨,因使用这些产品而造成的该物质扩散排放量为0.37吨/年(根据最坏情况的估计)。

关于商用八溴二苯醚在环境中的持久性,有充分的文献资料证据。迄今鉴定的为数不多的相关降解路径就是通过光解作用、厌氧降解和生物群的新陈代谢作用所促成的脱溴过程,但是可能产生或许毒性和生物累积潜力更大的其他溴化二苯醚。

在拟定本风险简介草案过程中最具挑战性的事情,就是评估商用八溴二苯醚的生物累积潜力。六溴二苯醚表现出很高的生物累积潜力(包括适度的生物浓缩潜力)和食物网的生物放大作用;这与所报告的清除率完全吻合。据报告,七溴二苯醚也表现了食物网的生物放大作用,不过放大的程度低于根据分配系数的预期值,这可以用新陈代谢作用导致相对较短的半衰期这一事实来解释(作者们通过脱溴作用对此做出实验性的说明和解释)。已有足够的文献资料证明生物群中存在着八溴和九溴二苯醚,但是来自水和食物的生物累积潜力却远低于根据其分配系数的预期值。生物可生成性或新陈代谢作用的衰减,或二者俱衰,就是明证。论证八至十溴二苯醚对其他多溴二苯醚的脱溴作用的学术论文越来越多;这对于通过评估指出如下事实至关重要,即:所设想的生物累积潜力之所以低,实际上可能是具有生物累积性的多溴二苯醚受到生物新陈代谢作用的结果。虽然目前还不能提供定量的估计,但是已有文献报告了有关水生生物、哺乳动物和鸟类的脱溴功能。这是一个活跃的研究领域。每当待鉴定的文献中出现新成果的时候,就需要由持久性污染物审查委员会对其做出评估。

边远地区生物群的监测数据对商用八溴二苯醚成分以及六溴和七溴二苯醚的远距离迁移潜力提供了最好的说明。根据对高山湖泊的探测,大气运输作用得到了证实。观测到十溴二苯醚的远距离迁移潜力。关于八溴和九溴二苯醚的远距离迁移潜力尚缺乏实证,这可能与其相对较低的贡献率和/或生物新陈代谢的脱溴作用有

关联。

尚未在水生环境、沉积物和固体实验室研究中观测到相关的效应;可是观测的终点和在这些实验中采用的暴露条件显然还不足以对六至九溴二苯醚之类的化学品做出适当评估。

有关哺乳动物和鸟类的现有资料提供了相关信息。报告的传统终点最低无明显损害剂量(NOAEL)是按每日重量(体重/日)2-5 毫克/千克。这种影响与健康和生态评估有重大关系,因此对于评估人类和野生动物面临的风险很有用处。此外,在施用单一剂量后观测到的免疫毒物学效应、尤其是延迟的毒害神经效应特别值得注意。根据 0.45 毫克/千克的 NOEL 值估计了浓度为 2,000 微克/千克的六溴二苯醚-153 的临界人体含量。应该注意的是,已在好几个物种和地理位置发现了接近于这些数值的六溴二苯醚-153 浓度,而多溴二苯醚的总体浓度往往远超过这个临界点。

对与商用八溴二苯醚的远距离迁移潜力有关的人类和环境风险进行评估时,必须考虑到这种商业产品是由化学特性不同、潜在风险各异的多种成分构成的混合物,这些成分可能是作为其他多溴二苯醚的商业产品成分释放到环境之中的,也可能是环境中的商用十溴二苯醚通过脱溴过程产生的。

看来最大的困难在于评估这种商业混合物及其成分的潜在环境危害。在传统的生态毒理学和毒理学研究中,甚至在浓度高得不切实际的情况下也没有观测到任何有害影响。但是,通过对这些研究成果进行深入评估,其中特别考虑到多溴二苯醚的特性和毒物动力学因素,可以看出这些研究的试验设计、暴露条件和观测终点都不适合对这些类型的化学品进行稳妥而可靠的评估。由此可见,应当慎重考虑这些试验中缺乏有关影响的报告问题。一些专项研究报告了特定危害,比如延迟神经毒性和免疫毒性,这可能对评估人类健康和生态系统风险有重大意义。虽然从当前掌握的信息水平来看还不能定量评估上述影响对人类健康和生态系统的危害,但是若以类似于近年来的速度产生更多科学上站得住脚的信息,则很快就有可能进行这种定量评估了。

根据现有证据,本风险简介的结论是:由于远距离环境迁移的结果,八溴二苯醚的六溴和七溴二苯醚成分很可能会导致对人类健康和/或环境产生重大不利影响,因此,有必要就此采取全球行动。

越来越多的证据表明,八溴和九溴二苯醚可以通过脱溴作用,成为具有持久性有机污染物特性的溴二苯醚,而且,考虑到《公约》第8条第7(a)款表示不应因为缺乏足够的科学把握而阻止将某项提案付诸实施,本风险简介的结论是:由于远距离环境迁移的结果,八溴二苯醚的八溴和九溴二苯醚成分可能会导致对人类健康和/或环境产生重大不利影响,因此有必要就此采取全球行动。

## 1. 导言

《斯德哥尔摩公约》是一项旨在保护人类和环境免受持久性有机污染物侵害的全球公约。迄今已有12种持久性有机污染物纳入该《公约》项下的管制。持久性有机污染物是可在环境中长期保持完好无损、在地域上广泛分布、在生物体内不断累积、并可能侵害人类和环境的化学品。作为《斯德哥尔摩公约》的缔约方,欧洲联盟及其成员国于2006年7月提出一项提案,建议根据《公约》第8条将八溴二苯醚纳入《斯德哥尔摩公约》附件 A;审查委员会同意,商业产品"商用八溴二苯醚"(OctaBDE)——实为下文所述的一种混合物——符合《公约》附件 D 的甄选标准。

#### 1.1 该拟议物质的化学特性

该提案与商用八溴二苯醚有关。这个商业产品中有几种成分,它们的化学特性和潜在风险各不相同。因此,本风险简介的重点在于评估这种商业产品的个体成分以及最终拟定有关该商业产品本身的总体评估。

据信,自 2004 年八溴二苯醚的北美主要供应商停止了有关生产以来,这种产品即便有也是非常罕见了。商业供应的八溴二苯醚是一种复杂混合物,其成分(截至 2001 年在欧盟成员国范围内)通常包括:  $\leq 0.5\%$  五溴二苯醚异构体;  $\leq 12\%$  六溴二苯醚异构体;  $\leq 45\%$  七溴二苯醚异构体;  $\leq 33\%$  八溴二苯醚异构体;  $\leq 10\%$  九溴二苯醚异构体; 和  $\leq 0.7\%$  十溴二苯醚。其他产品或来自非欧盟成员国的产品的成份可能有所不同。

商用八溴二苯醚作为一种技术级别以化学文摘社(CAS)对八溴二苯醚异构体的登记号销售。

国际化联名称: 二苯醚, 八溴衍生物(八溴二苯醚, OctaBDE)

异名: 八溴联苯氧化物;八溴二苯基氧;八溴苯氧基苯和苯;1,1°氧-,八溴衍生物

化学文摘社登记号: 32536-52-0

分子式: C12H2Br8O

分子量: 801.38

化学结构: (x+y=8)

$$Br_{\chi}$$

历史上曾经商业生产过三种多溴化二苯醚阻燃剂,分别叫做五溴、八溴和十溴二苯醚,但每种产品都是经过不同程度溴化的二苯醚混合物。多溴化二苯醚有如下好几种异名和缩写词:

多溴化联苯醚 ≡ 多溴联苯醚 ——PBBEs

多溴化联苯氧化物 ≡ 多溴联苯氧化物 ——PBBOs

## 多溴化二苯醚 ≡ 多溴二苯醚 ——PBDPEs

多溴化二苯氧化物 ≡ 多溴二苯氧化物 ——PBDPOs

本文件中使用缩写词PBDE(多溴二苯醚)和BDE(溴化二苯醚),前面分别加溴原子数(比如 HeptaBDE——七溴二苯醚);前面再加 "c-",用以鉴别 "商用"混合剂(比如 c-OctaBDE,亦即"商用八溴二苯醚")。

下文表1-1列出了基于欧盟供应商提供的合成样品的商用多溴化二苯醚成分。这些是在最近的试验中使用的物质,作为欧盟对这三种商用产品的风险评估报告(RAR)的依据。La Guardia等人(2006年)在最近发表的参考文献中报告了有关商用混合剂成分的更多信息。

因此,这一登录条目所涵盖的商用混合剂是由持久性有机污染物审查委员会所界定的各种异构体和同族元素的复杂组合。本风险简介将集中于六溴、七溴、八溴和九溴同系列,因为五溴和十溴同系物分别被各自的商用混合剂所涵盖。科学文献倾向于使用基于溴化联苯系统的编号方法来表达多溴化二苯醚同族元素的特性,例如:

- 六溴二苯醚(苯, 1,1'-氧-, 六溴衍生物; 六溴二苯醚)(化学文摘社登记号为36483-60-0; 国际化 联编号介于溴化二苯醚-128和溴化二苯醚-169之间)
- 七溴二苯醚(苯, 1,1'-氧-, 七溴衍生物; 七溴二苯醚)(化学文摘社登记号为68928-80-3; 国际化 联编号介于溴化二苯醚-170和溴化二苯醚-193之间)
- 八溴二苯醚(苯, 1,1'-氧-, 八溴衍生物; 八溴二苯醚)(化学文摘社登记号为32536-52-0; 国际化 联编号介于溴化二苯醚-194和溴化二苯醚-205之间)
- 九溴二苯醚(苯, 1,1'-氧-, 九溴衍生物; 九溴二苯醚)(化学文摘社登记号为63936-56-1; 国际化 联编号介于溴化二苯醚-206和溴化二苯醚-208之间)

成分	商业产品构成(%)					
	五溴-		八溴-	十溴-		
	1997年	2000年	1997年	1997年		
三溴二苯醚		0.23				
四溴二苯醚	33.7	36.02				
五溴二苯醚	54.6	55.10				
六溴二苯醚	11.7	8.58	5.5			
七溴二苯醚			42.3			
八溴二苯醚			36.1	0.04		
九溴二苯醚			13.9	2.5		
十溴二苯醚			2.1	97.4		

表 1-1. 欧盟《风险评估报告》中描述的商用多溴化二苯醚的构成

围绕五溴二苯醚的商业混合物问题,持久性有机污染物审查委员会已经讨论过就一种复杂混合物提出风险简介的复杂性。对于就这种商用混合物或者其中个体成分提出风险简介的任务来说,还缺少一套完整的数据集。因此在这份风险简介中对现有的零散信息进行了组合。七至九溴二苯醚的相关信息特别稀少,但在学术界对这些同族元素越来越关心。目前还不能做出定量评估,但是若以类似于近年来的速度产生更多科学上站得住脚的信息,则很快就有可能进行这种定量评估了。

## 1.2 持久性有机污染物审查委员会关于附件 D 信息的结论

持久性有机污染物审查委员会对附件 D 的信息进行了评估,其结论是:该提案达到了《公约》第 8 条和附件 D 的要求(POPRC-2/6)。

#### 1.3 资料来源

持久性有机污染物审查委员会在附件 D 的甄选中使用的主要信息来源是欧盟的风险评估报告(欧盟委员会, 2003 年)、加拿大的评估报告(加拿大环境部, 2004 年)以及世卫组织报告(1994 年)引证的参考资料。此前以及在协商期间加拿大、捷克共和国、德国、日本、立陶宛、挪威、瑞士、土耳其、联合王国、美国、代表国际持久性有机污染物消除网(IPEN)的非政府组织环境健康基金以及工业组织溴科学与环境论坛(BSEF)等都提供了补充信息。考虑到近来产生了大量新的科学信息,所以也查阅了近年来的科学文献,并且将其当作至关重要的数据来源用于本报告。

#### 1.4 该化学品在国际公约中的地位

- 《保护东北大西洋海洋环境公约》已将八溴二苯醚列入该《公约》选定物质清单(第 236 号)。 在业经审查的清单中,八溴二苯醚被置于 C 节项下。这部分污染物质不是在《保护东北大西洋 海洋环境公约》管理范围内生产和/或使用的,或者是在有足够约束力的制度下使用,因而不大 可能对海洋环境构成威胁。
- 欧洲经委会《远距离越境空气污染公约》及其《关于持久性有机污染物的议定书》:正在考虑根据该议定书的程序将商用八溴二苯醚纳入其管理范围。

## 2. 与风险简介有关的概要信息

## 2.1 来源

溴素工业界提供的信息表明,荷兰、法国、美国、日本、联合王国和以色列都生产过这种商用产品,但是自 2004年以来,欧盟、美国和太平洋沿岸诸国已经不再生产这种产品,也没有信息表明发展中国家仍在生产这种产品。

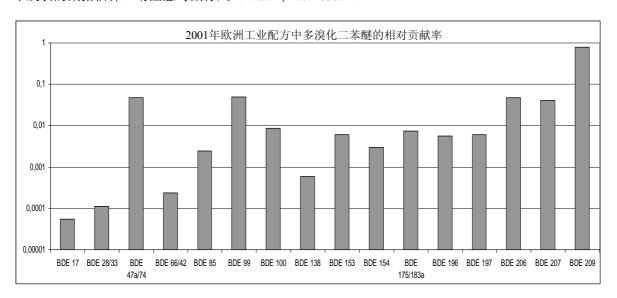
一般来说,溴化二苯醚被当作添加型的阻燃剂使用。它们与被处理的材料是物理组合而不是化学组合(就像活性阻燃剂那样)。这就是说,这种阻燃剂有可能在某种程度上渗出处理材料。工业生产表明,八溴二苯醚

总是与三殿化銻搭配使用。在欧洲,它主要在终端产品中用作重量负荷为 12-18%的 ABS 树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)聚合物。在欧盟范围内供应的八溴二苯醚大约有 95%用于 ABS 树脂方面。剩下 5%的其他少量用途包括高冲击强度聚苯乙烯(HIPS)、 聚苯并噻唑(PBT)和聚酰胺聚合物,通常在终端产品中的重量负荷为 12-15%。在一些用途中,阻燃剂与聚合物合成,制备阻燃剂负荷略高的(母炼胶)丸。然后这些丸状物在聚合物处理工序用来生产具有差不多上述负荷的产品。

此类添加了阻燃剂的聚合产品一般用作办公设备和商用机械的外壳。报告的八溴二苯醚的其他用途包括尼龙和低密度聚乙烯(世卫组织,1994年)、聚碳酸酯、酚醛树脂和不饱和聚酯(经合组织,1994年),以及用作粘合剂和外层涂料(世卫组织,1994年)。

假定已经不再生产商用八溴二苯醚了,那么这种物质向环境中的释放必然联系到既往的生产加工过程,以及在含有这种商用混合物的物品使用寿命期内和寿命期结束后的处置废弃物作业过程中的释放。在 La Guardia 等人(2006年)所做的信息审查基础上,可以对不同市场和不同时期的每一种同族元素的相对污染贡献率做出估计。作为一个例证,图1-1显示了对2001年欧洲多溴化二苯醚商用产品的计算值。

图 1-1. 2001 年欧洲市场溴二苯醚产品中各种同族元素相对污染贡献率估计值。根据 La Guardia 等人 2006 年发表的数据估算。请注意对数标尺(47a/74; 175/183a)。



虽然有一些关于这种混合物年产量的数字,但是没有关于正在使用并且遍布全球的物品中商用八溴和/或个别同系物的确切数值。不过,考虑到6,000吨/年这一估计数字(世卫组织,1994年),估计其总量应该在10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>吨的范围内。根据溴科学与环境论坛(BSEF)的资料,八溴二苯醚大约是在1970年代商业化的。到2000年代初,全球产量为<4,000吨/年,而到停止生产的时候,需求量为<500吨。那么,假定按年产6,000吨生产30年,累计产量应为180,000吨,这个数字还属于拟议的范围。

据 Morf 等人(2002年)报告,瑞士含有八溴二苯醚的产品总存量为680吨,通过使用这种产品而造成的污

染物扩散排放量约为 0.37 吨/年(按最坏情况估计)。

#### 2.2 环境后果

## 2.2.1 持久性

基于在生物降解方面难以应对的 BIOWIN 估计数,预计六至九溴二苯醚不会发生需氧生物降解作用;根据氧的摄取量,在为期 28 天的经合组织 301D 封闭瓶试验中也没有发生降解(欧共体,2003年)。

Gerecke 等人(2005年)报告了在使用污泥培菌液的厌氧条件下九溴二苯醚-206和 207以及十溴二苯醚降解为八溴二苯醚的试验结果;而这种降解现象在其他研究中也得到了证实(Gaul 等人,2006年; He 等人,2006年)。

AOPWIN 预测六至九溴二苯醚与大气羟基反应的半衰期范围分别是从 30.4 到 161.0 天。 可是在大气中,预计六至九溴二苯醚会强有力地吸附到悬浮颗粒上,并且经由湿沉降和/或干沉降而被转移到别的地方。请注意,预测的半衰期尚未被经验所证实,而是仅供参考。

研究了不同基体中的几种溴化二苯醚的光降解,比如在自然阳光下暴露不超过 120 分钟的封闭聚乙烯管 (Peterman 等人, 2003 年);或者水(Sanchez-Prado 等人, 2006 年)。一般来说,较高的溴化剂量当量(DEs)要比较低的溴化同族元素降解速度快。Rayne 等人(2006 年)认为,在水生系统中六溴二苯醚-153 的光化学半衰期很短,某些最普遍的五溴和四溴二苯醚同族元素可发生快速光-水化学脱溴。

#### 2.2.2 生物累积性

在该商用混合物的不同成分之间,生物累积的潜力有很大差异。为便于评估,下面分别陈述不同的生物累积过程。

#### 2.2.2.1 源自水的生物浓缩

据认为,水促成的生物浓缩仅与六溴二苯醚有关。联合王国重新分析了 CITI(1982 年)的生物浓缩数据,认为成分 D 和 E(均为六溴二苯醚)的生物富集系数(BCFs)分别高达~5,640 升/千克和~2,580 升/千克。

曾经报道过鲤鱼的生物富集系数(欧盟委员会,2003年)。假定商用八溴二苯醚成分的实际浓度为(或约为)该物质在水中的溶解度 0.5 微克/升,则八溴二苯醚的生物富集系数为<9.5; 七溴二苯醚的生物富集系数约为<1.1-3.8,而商用八溴二苯醚的生物富集系数则约为<10-36。这些生物富集系数值要比预计从该物质的辛醇-水分配系数低。这可以从生物可生成性和新陈代谢作用的衰退或二者俱衰的现象得到解释。

#### 2.2.2.2 源自食物暴露的生物累积和生物放大作用

预期口服暴露是与这些化学品关系最密切的暴露路径。Van Beusekom等人(2006年)报告了六溴和七溴二苯醚对西班牙两种淡水鱼类的生物群-沉积物累积系数介于1至3,并得出结论:欧鲌 (Alburnus alburnus) 和 鲃鱼 (Barbus graellsii) 的污染暴露风险百分之百与食物或食物加沉积物有关联。

通过受控喂养试验评估了多溴二苯醚从食物到池养大西洋鲑鱼 (Salmo salar) 的转移和累积。饲料中的多溴二苯醚(包括七溴二苯醚-183)平均有 95%的总含量蓄积在鲑鱼全身(Isosaari 等人, 2005 年)。

已经演示了六溴和七溴二苯醚的生物放大潜力(Burreau 等人,2004年;2006年;Sormo 等人,2006年;Tomy 等人,2004年)并且最近建议演示十溴二苯醚的生物放大潜力(Law 等人,2006年)。

尚未在水生生态系统中观察到八溴和九溴二苯醚的食物网生物放大作用,但在从浮游生物到生物鱼类的生物群中探测到一些同族元素(Burreau等人,2006年)。

#### 2.2.2.3 源自沉积物暴露的生物累积

Ciparis 和 Hale (2005 年) 报告了六溴二苯醚通过受污染的沉积物在水生寡毛类环节动物(*Lumbriculus variegates*)体内的快速生物累积,这种生物累积作用在各种异构体之间以及在污染路径上表现各不相同。观察到溴二苯醚-154 的生物-沉积物累积系数为  $9.1\pm1.1$ ; 第 15 天发现的浓度最高; 净化率常数为  $0.032\pm0.016$  日<sup>-1</sup>。

## 2.2.2.4 毒物动力学与新陈代谢的关联

可以使用基于新陈代谢和清除原理的毒物动力学模型,来计算此类微小颗粒的生物累积和生物放大作用。异构体之间的差异和报告的脱溴过程给审查现场数据增添了更多的不确定因素。

Stapleton 等人(2004 年)在一项关于鲤鱼食物的研究中发现六溴二苯醚-153 的净化率为 0.051±0.036 日<sup>-1</sup>,同化系数为 4%±3。Stapleton 和 Baker(2003 年)以及 Stapleton 等人(2004 年 b)在关于普通鲤鱼(*Cyprinus carpio*)的食物研究中发现,七溴二苯醚-183 经过明显而快速的脱溴过程,变为六溴二苯醚-154,并且在消化了食物之后在鱼肠组织中变成另外一种未经鉴别的六溴二苯醚同族元素。在生物体外的研究中演示了鱼体中的微粒脱溴作用(Stapleton 等人,2006 年)。

Tomy 等人(2004 年)在试验室条件下让湖鳟(Salvelinus namaycush)幼鱼摄取三种浓度的 13 溴二苯醚同族元素(含 3-10 个溴原子)的食物,历时 56 天;然后再喂 112 天的清洁食物。溴二苯醚同族元素(比如溴二苯醚-85 和-190)的半衰期(t1/2's)远低于基于分配系数的预期值;而其他溴化二苯醚同族元素(例如溴化二苯醚-66、77、153 和 154)的 t1/2's 则远低于根据分配系数(辛醇/水分配系数)的预期值。脱溴过程解释了上述现象。在鱼体内检测到三种鱼食中或在控制鱼体内所没有的溴二苯醚同族元素(第一种是未知的五溴二苯醚;第二种是溴二苯醚-140;第三种是未知的六溴二苯醚),这就为溴化二苯醚的脱溴过程提供了进一步的证据。

在波尔多大学的 LPTC 和 INIA 的生态毒理学实验室的研究项目 LRI-Cefic ECO-1AINIA-1100 中,研究了受污染程度在包括六溴二苯醚-153 在内的几种化学品清除率方面所起的作用问题。结果获得了 *Sparus aurata* 和 *Mytilus edulis* 这两种鱼类的净化率: 0.03 – 0.05(Alonso 等人, 2006 年)。

多溴二苯醚的脱溴过程还体现在哺乳动物身上,例如老鼠对某种配方的商用五溴二苯醚的脱溴(Qiu 等人,2007 年)和奶牛对十溴二苯醚的脱溴作用(Kierkegaard 等人,2007 年)。

最近有一项研究(Drouillard 等人,2007年)报告说,在一项为期 36 天的研究中,美洲红隼( $Falco\ sparverius$ ) 幼鸟对六溴二苯醚的净化率常数为 0.016 日 $^{-1}$ ,存留为 50%的控制剂量。

Van den Steen 等人(2007年)采用硅橡胶植入法让欧洲椋鸟(Sturnus vulgaris)暴露在十溴二苯醚-209 的污染之下,并且在其肌肉和肝脏发现除了十溴二苯醚-209之外还有八溴二苯醚(八溴二苯醚-196、八溴二苯醚-197)和九溴二苯醚(九溴二苯醚-206、207和208),从而首次揭示了鸟类的脱溴功能。

## 2.2.2.5 生物累积潜力的综合评估

现已说明六溴二苯醚有很高的生物累积潜力(包括适中的生物浓缩潜力)和食物网的生物放大作用,而这与报告的消除率是完全吻合的。

也说明了七溴二苯醚的食物网放大作用,尽管低于根据分配系数的预期值;这一事实可以用导致半衰期相对较短的新陈代谢作用来解释(作者们通过脱溴实验对此作了说明和解释)。

已有充分资料证明八溴和九溴二苯醚在生物群中的存在,但是其来自水和食物的生物累积潜力却远低于根据 其分配系数的预期值。生物生成性和新陈代谢的衰减或二者俱衰,可以证实这一事实。说明八溴、九溴和十 溴二苯醚的脱溴导致生成其他多溴二苯醚的科学论文越来越多,这对于通过评估表明这样一个事实至关重 要,即:提案中所设想的生物累积潜力之所以低,实际上可能是具有生物累积性的多溴二苯醚受到生物新陈 代谢作用的结果。不过目前还提不出定量的估计,但是已经报告了水生生物、哺乳动物和鸟类的脱溴功能。

#### 2.2.3 远距离环境迁移

据认为,商用八溴二苯醚的成分在边远地区的存在(例如挪威信息,挪威信息 2,加拿大信息 2,瑞士信息 2,日本信息等),雄辩地说明了这些化学品远距离迁移的潜力。既然生物群中的脱溴过程业经证实,那么,由此推测,也可以通过十溴二苯醚的远距离迁移及其随之发生脱溴来解释六至九溴二苯醚的存在。不过,由于在气体分隔和活动性方面,六至十同族元素有着类似的大气迁移特性,上述内容既证明了十溴二苯醚的远距离迁移,也间接证明了九至六同族元素的远距离迁移。

以往的模型预测数据表明高度溴化的溴二苯醚发生远距离迁移的可能性较小(例如,Wania 和 Dugani, 2003 年)。可是在最近发表的关于十溴二苯醚的论文中,Breivik 等人 (2006 年) 报告说,对于吸附于颗粒上的和可能长久停留在大气中的那些化学品来说,例如溴二苯醚-209,也许其远距离迁移的潜力要比根据先前的模型预测的潜力大。这个解释也适用于八溴二苯醚的成分。

最近,Wegmann 等人(2007 年)应用经合组织的 Pov 和远距离迁移甄选工具来进行当前包括商用八溴二苯醚的持久性有机污染物研究。作者着重指出,他们相信,Wania 和 Dugani(2003 年)给出的关于商用八溴二苯醚的物质特性数据比持久性有机污染物审查委员会文件中的数据更准确,因此将 Wania 和 Dugani 的数值纳入其蒙特卡洛不确定性分析。尽管存在着相当多的不确定因素,但是已有研究成果表明商用八溴二苯醚具有类似于若干已知持久性有机污染物的 Pov 和远距离迁移的特征。

#### 2.3 暴露

## 2.3.1 大气

Strandberg 等人(2001年)分析了来自美国五大湖附近城市、农村和边远地区的空气样本。出现在这些样本中的商用八溴二苯醚相关同族元素平均总量(即溴二苯醚-153、154和190的总合)的大体范围是 0.2 至 0.9 皮克/立方米。

Bergander 等人(1995 年)分析了来自瑞典远离工业的两个地区的空气样本,在微粒状态的样本中发现了六 溴二苯醚和七溴二苯醚。

在韩国沿海地区进行的为期一年的监测研究中,在从城市、市郊和农村地区收集来的大气样本中发现了二十余种个体多溴二苯醚同族元素。十溴二苯醚(溴化二苯醚-209)是主要同族元素(约占<93%)。沉降通量的范围是 10.1 - 89.0 微克/平方米/年(Moon 等人, 2007 年 a)。在中国西北部,在 Waliguan 基线观测所(2005年4月至5月)采集的大气样本中,多溴二苯醚总含量的测量值(8.3 ± 4.0 皮克/立方米)与其他边远地区测量的浓度水平差不多(Cheng 等人, 2007年)。

在印度洋上空和印度尼西亚爪哇岛海岸线上空也探测到多溴二苯醚(前者的平均浓度为 2.5 皮克/立方米;后者的平均浓度为 15 皮克/立方米)。建议结合来自较为工业化地区的多溴二苯醚的远距离大气迁移问题,进行大气追溯轨迹分析(Wurl 等人,2006年)。

Wang 等人(2005年)报告了在为数众多的边远地点商用八溴二苯醚成分在大气中的浓度;同时可在 de Wit 等人(2006年)的审查文件中发现有关存在于几个地点的空气中五至七溴二苯醚同族元素的补充信息。

## 2.3.2 水域

Luckey 等人(2002 年)于 1999 年在安大略湖表层水中测量了多溴二苯醚(一溴至七溴二苯醚同族元素)总量浓度,约为 6 皮克/升,其中六溴二苯醚同族元素——溴化二苯醚-153 和溴化二苯醚-154 的贡献率各自约占总量的 5%到 8%。

1987年,按照 0.1 微克/升的检测标准,在日本的 75 个表层水样本中没有检测到商用八溴二苯醚; 1988年,按照 0.07 微克/升的检测标准,在该国的 147 个水样中也没有检测到这种化学品(日本环境省,1991年)。根据欧盟委员会(2003年),这样的浓度据认为对日本的工业、城市和农村地区有代表性,但不知任何取样现场附近是否有多溴化二苯醚生产设施或聚合物加工厂。

Law 等人的一项研究(2006年)提供额外信息,介绍了商用八溴二苯醚成分(六溴二苯醚-153 和六溴二苯醚-154)在水的溶解相中的浓度。

## 2.3.3 沉积物

在联合王国,商用八溴二苯醚在沉积物中的浓度范围是 <0.44 到 3,030 微克/千克干重 (Allchin 等人,1999年; Law 等人,1996年; 联合王国环境部,1997年)。浓度最高的沉积物位于一个商用十溴二苯醚仓库的下游。在 1987年取自日本的 51 个沉积物样本中有 3 个样本检测到商用八溴二苯醚,其浓度为 8-21 微克/千克 (检测标准为 7 微克/千克湿重,或者在非特指情况下的干重);在 1988年收集的 135 个样品中有 3 个样品检测到这种化学品,浓度为 15-22 微克/千克 (检测标准为 5 微克/千克湿重,或者在非特指情况下的干重) (日本环境省,1991年)。

Kolic 等人(2004年)描述了在取自流向安大略湖的支流沉积物中的多溴二苯醚富集度,以及安大略湖南部的生物固体区。在取自14个支流场地(只报告了6个场地)的沉积物中样本中测得的六溴和七溴二苯醚(即溴二苯醚-138、153、154和183)总富集度约为0.5-4.0微克/千克干重。

测定了挪威北极 Ellasjøen 湖沉积物中的多溴二苯醚的历史趋势,这里的污染主要归因于大气和生物运载。2001 年检测到多溴二苯醚的最高富集度 (0.73 纳克/克干重) (Evenset 等人,2007 年)。Marvin 等人 (2007年)报告了 1988 年至 2004年尼亚加拉河悬浮沉积物中多溴二苯醚 (包括十溴二苯醚在内的 16 种同族元素总合)富集度的时间趋势。1988年以前,总的多溴二苯醚测定为 10<sup>-9</sup> 低富集度,但在 1980–1988年曾一度呈上升趋势。1988年以后,尼加拉瓜和沉积物中的多溴二苯醚富集度呈加快增长之势(1995年达到的峰值约为 35 纳克/克)。探测到的主要同族元素是十溴二苯醚,这种情况与欧洲(Eljarrat 等人,2005年)和亚洲(Moon等人,2007年b)的观测结果差不多。

Law 等人的研究(2006年)提供提供额外信息,介绍了商用八溴二苯醚成分(六溴二苯醚-153 和六溴二苯醚-154)在背景土壤中的浓度。

#### 2.3.4 土壌

Hassanin 等人(2004 年)在沿纬度方向横穿英国和挪威的断面上的边远/农村地区林地和草地现场,测定了未经扰动的表层(0-5 厘米)和次表层土壤中的多溴二苯醚富集度。对总共 66 个表层土壤样本中的 22 种三溴至七溴二苯醚进行了分析。表层土壤中的多溴二苯醚总富集度范围是 0.065-12.0 微克/千克干重。表层土壤中多溴二苯醚富集度的中位数为 0.61 - 2.5 微克/千克干重,在总富集度中以溴二苯醚-47、99、100、153 和 154 为主。这五种同族元素的总富集度中位数为 0.44 - 1.8 微克/千克干重。研究人员着重指出,在欧洲背景土壤中的同族元素富集类型与报告的商用五溴二苯醚混合物非常吻合。沿纬度断面向北,溴二苯醚-47 和其他较轻的多溴二苯醚与在样本中测得的较重的多溴二苯醚相比,其相对贡献率呈渐长趋势。

## 2.3.5 工业废水和生物固体

Kolic 等人(2004年)提供了取自流向安大略湖的支流沉积物和取自安大略湖南部废水处理设施附近的生物

固体中的多溴二苯醚富集度数据。在生物固体中测得的六至七溴二苯醚(即溴化二苯醚-138、153、154 和 183)的总富集度范围约为 111-178 微克/千克干重。

La Guardia (2001年)分析了来自加拿大和美国的、在入土处理之前收集的11个污泥样品,结果发现,六至八溴二苯醚同族元素的总富集度范围是40-2,080 微克/千克干重。Kolic 等人(2003年)调查了安大略湖南部12个场地的多溴二苯醚富集水平,结果发现,六至八溴二苯醚同族元素的总富集度为124-705 微克/千克干重。没有在粪肥样本中发现六至八溴二苯醚同族元素;发现这些同族元素在纸浆厂生物固体中的富集度非常低(大约不超过3微克/千克干重)。

Martinez 等人(2006 年)最近报告了来自西班牙市政污水处理设施的污泥中六至九溴二苯醚的总富集度为15.5-160 微克/千克干重;而在工业设施的污泥中则其富集度则高达 268 微克/千克干重。

Gevao 等人(2006年)测量了科威特沿海地区接收工业和生活污水的沉积物中多溴二苯醚的富集度。总富集度范围在80-3,800 皮克/克干重之内,其中在同族元素分布上以七溴二苯醚-183 为主,这种情况类似于商用Bromkal 79-8DE 配制成品。源于工业活动的废水排放似乎是有关成分的主要来源。

## 2.3.6 生物群

Law 等人(2003 年)评述了在生物群中发现的商用八溴二苯醚成分的富集度。在英国水生环境发现的商用八溴二苯醚(报告为商用 DE-79 混合物)在各种生物群中的富集度,在比目鱼肝脏中高达 325 微克/千克湿重 (Allchin 等人,1999 年)。八溴二苯醚在英国鱼类肌肉组织中的富集度范围在 <1 到 12 微克/千克湿重 以内(Allchin 等人,1999 年)。在日本,在 1987 年采集的 75 个鱼类样本中没有检测到八溴二苯醚(检测标准为 5 微克/千克湿重);1988 - 1989 年在 48 个地点采集的 144 个鱼类样本中也没有检测到这种化学品(检测标准为 4 微克/千克湿重或者在非特指情况下的干重)。在产于瑞典的游隼(Falco peregrinus)的卵中检测到七溴二苯醚和其他一些多溴二苯醚同族元素,富集度范围在 56-1300 微克/千克脂重以内(Lindberg 等人,2004 年)。

Alaee 等人(1999年)从苏必利尔湖、休伦湖和安大略湖采集了湖鳟样本,并且发现六溴二苯醚和七溴二苯醚同族元素的总富集度估计为11-53 微克/千克脂重。

Rice 等人(2002 年)对从美国东部两个工业地区采集的鲤鱼和鲈鱼体内的多溴二苯醚富集度进行了比较。这两种鱼前后在 1999 年 5 月和 6 月分别取自密西西比州的底特律河和伊利诺州的德斯普兰斯河,目的在于分析溴二苯醚-47、99、100、153、154、181、183 和 190 的存在。据认为这两条河系都大量接纳高污染的市政和工业废水。在取自底特律河的鱼体内以溴化二苯醚-47 为主,其多溴二苯醚按湿重平均占总量的 53-56%;溴二苯醚-99、100、153 和 154 各自贡献 8-9%;而溴化二苯醚-181 和 183 各自约占多溴二苯醚总量的 5%。在两种鱼体内均未检测到溴化二苯醚-190。在德斯普兰斯河中采集的只有鲤鱼样本,而且这些鱼类样本中的多溴二苯醚富集情况与底特律河中的鱼类体内发现的情况有很大差异。七溴二苯醚-181 和 -183 均为主要成分,分别占总量的大约 21% 和 19%。溴二苯醚-47 在比重上居第三位,约占多溴二苯醚总量的 17%。六溴二苯醚的两个同族元素——溴二苯醚-153 和 -154 的百分比为 8%到 13%;相比之下,五溴同族元素——溴二

苯醚-99 和 100 各自的百分比约为 5%。溴二苯醚-190 在底特律河的鱼体内没有检测到;它在多溴二苯醚的总量中约占 12%。

Norstrom 等人(2002 年)评估了群体网络分散在整个大湖地区的银鸥地理分布和(1981-2000 年期间的)银鸥卵(Larus argentatus)中多溴二苯醚的时间趋势及其 2000 年的联系渠道(见第 2.1.6.6 节和附件 D)。 虽然对样本进行了八至十溴二苯醚分析,但是按照各自的检测标准(0.01-0.05 微克/千克湿重)没有检测到这些化学品。 可是,三个取样现场的六溴和七溴二苯醚同族元素(即溴二苯醚-153、154 和 183)的总富集度在 1981 年至 2000 年这一期间增长了 6 至 30 倍,具体情况是:在密执安湖,从 6.7 微克/千克增至 195.6 微克/千克湿重;在休伦湖,从 13.8 微克/千克增至 87.6 微克/千克湿重;在安大略湖,从 3.8 微克/千克增至 112.1 微克/千克湿重。这种增长幅度不像在四溴和五溴二苯醚同族元素中发现的那样显著。

Wakeford 等人(2002年)于 1983年至 2000年间在加拿大西部和北部采集野生鸟蛋样品。 他们测定了六溴和七溴二苯醚同族元素在不同鸟类的卵内富集度范围:在(加拿大西海岸)大蓝鹭(Ardea herodias)卵内,0.148-52.9 微克/千克湿重;在(加拿大北极地区)北方暴风鹱(Fulmarus glacialis)卵内,0.03-0.68 微克/千克湿重;在(加拿大北极地区)厚嘴海鸭(Uria lomvia)卵内,0.009-0.499 微克/千克湿重。研究人员对八溴二苯醚、九溴二苯醚和十溴二苯醚同族元素进行了分析,但在任何样本中均未发现此类化学品(检测标准不详)。

测定了加拿大不列颠哥伦比亚省海水和淡水鸟类卵中多溴二苯醚的时间、空间和种间趋势。通过 1983-2002 年对大蓝鹭(Ardea herodias)卵的检测分析和 1979-2002 年对乔治亚海峡海洋生态系统的双冠鸬鹚(Phalacrocorax auritus)卵的检测分析,考察研究了弗雷泽河口的时间趋势。无论在大蓝鹭卵中还是在鸬鹚卵中,多溴二苯醚含量均呈指数增长趋势,加倍时间为 5.7 年。多溴二苯醚的类型在大多数年份和场地是相对一致的,排序为:溴二苯-47 >100 >99 >153 >154 >28 >183。据解释,这证明五溴二苯醚的技术配制成品是主要污染源,而八溴二苯醚的配制成品是次要污染源。对鸟卵子样本的较高分辨率分析揭示了至少存在包括溴化二苯醚-209 在内的其他九种同族元素(富集度范围在 0.9 - 1.8 微克/千克以内),其中包括北美诸多食物链对十溴二苯醚的暴露和摄取(Elliot 等人,2005 年)。

最近的一项研究(Burreau 等人, 2006年)证实了六至九溴二苯醚在来自波罗的海和北大西洋的生物群(浮游动物、西鲱、鲱鱼和鲑鱼)中的存在。

#### 2.3.7 人类

欧盟委员会 (2003 年) 提供了一些关于在诸如母乳、血液和脂肪组织等人类样本中发现的商用八溴二苯醚的信息。普遍观察到个人之间存在很大差异,但也报告了在控制人口与职业暴露群体之间存在的重要差别。

最近的一项研究(Toms 等人,2007年)披露,在澳大利亚母乳中发现的多溴二苯醚(从溴化二苯醚-17到 溴化二苯醚-183,共计 18 种同族元素)富集度低于来自北美洲的报道,但是高于来自欧洲和亚洲的报道。

Thomsen 等人(2007年)调查了从一般挪威人口(自 1977年至 2003年)收集的 21 个混合血清样本中发现

的多溴二苯醚的富集度。在(40-50 岁)男子血清中,七种多溴二苯醚同族元素(28、47、99、100、153、154 和 183)的总富集度从 1977 年的 0.5 纳克/克脂重增加到 1998 年的 4.8 纳克/克脂重。从 1999 年到 2003 年,多溴二苯醚的富集度似乎稳定下来了。

Fernandez 等人(2007年)报告了关于西班牙妇女脂肪组织中的多溴二苯醚检测研究情况。多溴二苯醚(溴化二苯醚-28、75、71、47、66、77、100、119、99、85、154、153、138 和 183)的总平均富集度水平分别是 3.85 纳克/克和 0.36 纳克/克脂重。在各种多溴二苯醚中,同族元素 153、47、183、99 和 100 出现最频繁,腹肌度最高,合起来占脂肪组织中多溴二苯醚总量的 96%。多溴二苯醚在这个人口中的富集度类似于所报告的来自西班牙其他地区人口和瑞典及比利时人口的情况,但是低于在其他西方国家发现的水平。

对取自新西兰惠灵顿 23 位捐献者的人类血清样本中的多溴二苯醚总富集度进行了检测。 同族元素 47、99、100、153、154 和 183 总富集度(∑多溴二苯醚)——在平均为 7.17 纳克∑多溴二苯醚/克(脂重)⁻¹的情况下——没有超出所报告的欧洲人体组织中的富集度,但是低于澳大利亚和北美洲的水平(Harrad 等人,2007年)。

有一项在比利时进行的研究,根据在各种食用肉类、鱼类和乳品实物产品中测得的多溴二苯醚富集度,计算了通过日常饮食平均摄入的多溴二苯醚估计量。多溴二苯醚总摄入量的估计值约为 23 - 48 纳克/日。鱼类是日常摄入多溴二苯醚总量的主要贡献者(约占总摄入量的 40%),这是因为,虽然鱼类只是比利时饮食中的次要成分,但在此类食物中的多溴二苯醚富集度很高。 肉类产品约占饮食中多溴二苯醚摄入总量的 30%。乳制品和禽蛋类的贡献率较低(不到 30%)(Voorspoels 等人,2007 年)。

Schuhmacher 等人(2007年)在西班牙进行的一项研究,对通过饮食摄入的多溴二苯醚富集度与生活在危险 废物焚烧炉(HWI)附近的人口体内的多溴二苯醚富集度进行了比较。该研究结论认为,就人类受到的多溴二苯醚污染威胁而言,饮食摄入比居住在危险废物焚化炉附近更加令人忧虑。对于城市和农村地区的居民来说,标准成年妇女的多溴二苯醚饮食摄入量分别为 72 纳克/日和 63 纳克/日。对于生活在城市和工业区的妇女来说,其多溴二苯醚的平均富集度分别为 2.2 纳克/克和 2.5 纳克/克(脂重)。在韩国进行的一项研究也报告了类似的结果(Lee 等人,2007年)。

边远地区的人们受到商用八溴二苯醚成分的污染威胁业已得到证实,根据现有资料,这种污染危险暴露应当归因于商用八溴二苯醚、五溴二苯醚(替代六溴二苯醚)和十溴二苯醚(替代九溴二苯醚)的释放和迁移的综合效应;并且归因于在包括生物区在内的环境中的十溴二苯醚脱溴过程。还无足够的信息可用来定量评估这些过程。污染物的暴露途径主要是经由食物。除了饲养策略之外,还有几个令人困惑的因素涉及到在特定野生动物物种体内观察到的多溴二苯醚异构体分布模型的特定差异。这些因素包括,除其他外,不同的物种在吸收、代谢和净化不同异构体——即便是同样溴化水平的异构体——方面存在的差异。

在边远地区生物群体内测得的商用八溴二苯醚和六、七溴二苯醚成分的富集度数据,似乎是估算这些化学品的远距离环境迁移造成的污染风险所需的现有最佳信息。最近, Knudsen 等人(2005年)评述了(1983-2003年间)在三个不同地点按三个不同取样时间从挪威北部采集的三种鸟蛋中所含多溴二苯醚富集度的时间趋

势。仅在六溴二苯醚-153 方面观察到了空间上的差异,并且在六溴二苯醚-153 和 154 以及七溴二苯醚-183 方面观察到从 1983 年到 2003 年测量的富集度增长情况。每种异构体的平均值约为 1 微克/千克湿重;观察到溴二苯醚-154 和 183 的最大值超过 10 微克/千克湿重。种间差异可能与鸟类进食行为和迁徙有关联。一般来说,这些化学品在工业化地区的同类鸟体内的富集度较高;在陆地上的猛禽体内富集度也比较高。据报在瑞士的边远高山湖泊的鱼类体内发现的六溴和七溴二苯醚(Schmid 等人,2007 年)与大气沉降有关,从而证实了大气远距离迁移的潜力。在冰岛以西的大西洋的鲑鱼体内,发现了六至九溴二苯醚(Burreau 等人,2006 年)

尽管商用八溴二苯醚的分子较大,但事实证明它的各种成分有能力穿过细胞膜并且在生物群的体内累积。现有信息还很有限,每个异构体的吸收和新陈代谢功能或许在物种直径有很大差别,但是也与控制剂量有关。 因此,十分有必要了解这些化学品在以环境所决定的特定富集度出现时的毒物运动学。这些差异可以证实在评估不同营养链的生物放大潜力方面观察到的差别。

与具有类似特征的其他化学品一样,老化过程可能会降低生物可生成性。而关于沉积物寄居生物的实验,比照在添加了高效示踪剂的沉积物中发生的生物积累作用和受污染的生物固体所导致的生物累积作用,对上述假说提供了间接的支持。

## 2.4 对引起关注的终点进行的危害评估

#### 2.4.1 实验研究

## 2.4.1.1 水生生物

欧盟风险评估报告(欧盟委员会,2003年)提供了一套关于这方面商用混合物的一套研究成果,并得出结论认为,对水域来说,假定不大可能以高达相关物质在水中溶解度的富集度发生对水生生物的不利影响,这似乎是明智的。但须着重指出的是,首先,水生生物也容易受到来自食物和/或沉积物的污染;其次,针对像多溴二苯醚这样的化学品提出上述强有力的结论,需要围绕涵盖一长串亚致死影响清单的三大分类组别开展多个世代、或至少一个完整生命周期的鉴定工作。而这方面的信息目前还无处可寻。

## 2.4.1.2 底栖生物

关于索沙蚕(Lumbriculus variegatus),现有两项使用商用八溴二苯醚产品进行的为期 28 天的加示踪剂沉积物研究项目(大湖化学公司,2001年 a、b)。实验是在最高检验富集度(耗氧量为 2.4%和 5.9%的沉积物的测定富集度分别为 1,272 毫克/千克干重和 1,340 毫克/千克干重)的条件下进行的。研究结果,没有发现与索沙蚕的存活、繁殖或生长有关的、具有统计学意义的影响。Ciparis 和 Hale (2005年)提供的动态数据证实了预期的污染暴露效应和在上述条件下的生物累积作用。

## 2.4.1.3 土壤生物

在添加了商用八溴二苯醚配制品的人工土壤条件下,富集度(在耗氧量为4.7%的沉积物中测定的富集度)高

达 1,470 毫克/千克干重,经过 56 天的污染暴露,蚯蚓( $Eisenia\ fetida$ )的存活和生长没有受到影响(大湖化学公司,2001 年 c)。

在一项为期 21 天的形成与生长研究中,使用人工沙质土壤,检测商用八溴二苯醚对玉米(Zea mays)、洋葱 (Allium cepa)、黑麦草(Lolium perenne)、黄瓜(Cucumis sativa)、大豆(Glycine max)和马铃薯(Lycopersicon esculentum) 的毒性(大湖化学公司,2001 年 d)。在形成、存活或生长的控制组与处理组之间,无论在哪一种试验富集度(测定的最高富集度是 1,190 毫克/千克干重),上述任何一种植物都没有发现受到有统计意义的影响。

#### 2.4.1.4 哺乳动物和鸟类

所报告的传统终点最低无明显损害剂量(NOAEL),是根据(在欧盟报告中认为有重要意义的)5 毫克/千克/日的对胎儿轻微毒性确定的 NOAEL 2 毫克/千克/日;或者根据处理组增加的肝脏重量和减少的体重增加确定的 5 毫克/千克体重/日,以及根据滞后的胎儿骨骼形成确定的 15 毫克/千克体重/日(适用于认为对胎儿轻微毒性效应无关紧要的审查人员)。这项标准是 Breslin 等人 (1989 年) 在一项关于发育毒性影响的研究中描述的,该研究通过强饲法,在孕期 7 至 19 天内用 Saytex-111 喂养新西兰白兔。

也有关于较低富集度对其他终点影响的描述,其中包括:

- 按照 0.60 毫克/千克体重/日剂量,用添加了八溴二苯醚配制品的食物喂养 14 天,以大幅度增强斯普雷格-道利雄鼠的伊皮恩解毒作用和 *p*-nitroanEROD 及异脱甲基化作用。
- 通过喂食 10 毫克/千克体重/日以上剂量的商用八溴二苯醚,靠剂量消耗试验鼠的血清总甲状腺素 T4,并减少其戊氧基试鹵灵 *O*-deethylase (PROD) 的活动(Zhou 等人,2001 年)。
- 延迟神经毒素效应。对新生幼鼠产后第 10 天施以单剂量 0.45 毫克溴二苯-153/千克体重,并分别在出生 2、4、6 个月进行检验,表现为改变了运动行为。成年鼠的空间学习能力和记忆功能也受到影响(Viberg 等人,2001年)。
- Eriksson 等人 (2002 年) 在试验雄鼠发育第 10 天让它受到 0.45-9.0 毫克/千克体重的溴化二苯醚 -153 的污染,从而确认了这种化学品对发育中的雄鼠神经的毒素影响。其影响与观察到的多氯联 苯差不多,因而促使作者考虑这两种化合物之间有可能发生交互神经毒素影响。
- 安排在幼鼠出生后第 3 天或第 10 天接受单剂量的九溴二苯醚-206 或八溴二苯醚-203,或者多溴二苯醚-183,对自发行为施加干扰,导致影响到习惯的形成,并且在成鼠两个月时出现过度活跃状态(Viberg 等人,2006年)。
- Fernie 等人 (2005 年) 报告了被捕获的美洲红隼雏鸟 (Falco sparverius) 体内的免疫调节作用。每一窝鸟蛋按产卵顺序划分,逐个注入红花油或用红花油稀释的多溴同族元素-47、99、100 和 153 (18.7 微克多溴二苯醚/每只蛋)。在连续 29 天之内雏鸟消费同样的多溴二苯醚混合物(每日

15.6+/-0.3 纳克/克体重),达到多溴二苯醚体负荷富集度,即在处理组的鸟体内达到(86.1+/-29.1 纳克/克湿重),比控制组的鸟体富集度(0.73+/-0.5 纳克/克湿重)高 120 倍。受多溴二苯醚污染的雏鸟增强了 PHA(植物凝集素)反应能力(T细胞中介免疫力),这与溴化二苯醚-47 富集度的增长成负相关;但是降低了抗体中介反应能力,这与溴化二苯醚-183 富集度的增长成正相关。还有一些结构性的变化,比如脾脏(生发中心减少)、黏液囊(减少了细胞自然死亡)和胸腺(巨噬细胞增多);以及脾脏体细胞指数与多溴二苯醚之间的负相关和黏液囊体细胞指数与溴化二苯醚-47 之间的负相关。在面临更大环境压力的野生鸟类方面,多溴二苯醚引发的的免疫调节作用可能加剧。

- Fernie 等人(2006 年)也报告了污染暴露不影响成功孵化或养育小鸟的同样物种和试验条件。受多溴二苯醚污染的雏鸟长得比较大(体重、骨骼、羽毛),因为它们较快地增加体重,吃的较多,后者与它们的多溴二苯醚的体负荷有关。溴化二苯醚-100 对雏鸟成长影响最大,因为它与身体尺寸、体重增长和食物消耗成正相关。 溴化二苯醚-183 和-153 富集度的提升与骨骼较长有关;而溴化二苯醚-99 富集度的增长跟羽毛较长有关。受多溴二苯醚污染的鸟类体型较大,可能归因于它们的骨骼结构,并且可能要消耗过多的能量。
- 生物体外研究表明,溴化二苯醚(包括六溴二苯醚-153)影响蛋白激酶 C (PKC) 和小脑颗粒神经培养细胞中的钙平衡的方式,就跟与结构有关的多氯联苯 (PCB) 的影响差不多 (Kodavanti 等人, 2005 年)。

虽然这些研究还不能进行定量评估,但是它们表明,在评估对健康和生态系统的潜在不利影响的时候,有必要探讨长期的延迟效应,以及具体的行动机制问题。

## 2.4.2 有关污染物影响的监测数据

有几篇科学论文根据在野外观测的包括六至九溴二苯醚在内的持久性有机污染物在不同物种个体中的富集度,对这些化学品所产生的动物种群影响进行了比较研究。

遗憾的是,由于野生动物种群同时受到各种各样多溴二苯醚的综合影响,还受到其他相关的溴化及氯化持久性污染物的污染,因而凭借现有的知识水平,有关流行病的调查研究只能查明商用八溴二苯醚混合物成分的暴露或累积与在野生动物体内观测到的潜在不利影响之间的联系,而不能揭示它们之间的因果关系。

在有关人类健康数据方面也观察到类似的现象。迄今还没有任何研究能够就六至九溴二苯醚在与环境有关的暴露水平上对人类造成的危害提供结论性证据。

## 3. 信息综述

现在还不能对商用八溴二苯醚的特定风险做出定量评估,因为它的成分也出现在商用五溴和十溴混合物中;同时还因为缺乏信息,其中包括缺乏支持定量评估脱溴作用所需的信息,并缺乏一套有关这种混合物及其成

分的可靠毒理学和生态毒理学信息。这些信息要涵盖据认为对评估某种候选持久性有机污染物有重大意义的长期低水平暴露和亚致死终点的鉴定。澳大利亚和加拿大报告了根据风险商数和安全系数对健康和环境进行的定量风险评估,表示存在潜在风险。各项评价并未涵盖偏远地区的预期状况,不过,对整体评估工作非常有益(加拿大环境部,2006年;国家工业化学品通告及评估计划,2007年)。

在本风险简介中, 六至九溴二苯醚被视为商用八溴二苯醚的相关成分。这里需要强调指出的是, 在商用混合物中还发现了其他溴化二苯醚, 其中包括出现在商用五溴二苯醚和十溴二苯醚中的成分。

已有充分的文献资料证明这些多溴二苯醚在环境中的持久存在。迄今业经鉴定的有重要价值的降解路径只有 光解作用、厌氧降解和生物群中的新陈代谢,这些降解作用均通过脱溴和生成其他可能带有更大毒性及生物 累计潜力的溴化二苯醚的方式来实现。

生物累积潜力取决于溴化水平。六溴二苯醚有很大的生物累积和生物放大潜力; 七溴二苯醚通过食物网起到生物放大作用,但是放大的程度低于根据分配系数的预期值。在生物群落发现有八溴和九溴二苯醚,但是没有观测到食物网的生物放大作用。新陈代谢作用和/或降低的生物可生成性可以解释何以实测值与分配系数的预测值之间会产生偏差。生物新陈代谢通过脱溴而生成其他溴化二苯醚,这种贡献作用现已得到越来越多科学证据的支持。

边远地区生物群落的监测数据涉及到六溴和七溴二苯醚,并且最有力地证实了商用八溴二苯醚的远距离迁移潜力。从理论上讲,十溴二苯醚的迁移及其随后的脱溴也可以解释这种远距离迁移潜力的存在。但如果设想可以用十溴二苯醚的脱溴来解释这种迁移过程而无需来自其他同族元素的补充运输作用,那是不切实际的。大气对六溴和七溴二苯醚的迁移作用就是根据在阿尔卑斯高山湖泊探测到这两种化学品这一事实才得以确认的。

遗憾的是,关于六至九溴二苯醚毒性和生态毒性的现有信息很有限,还不足以提供有关每一种异构体、异构体混合物和商用混合物的毒理学和生态毒理学信息。

尚未在有关水域、沉积物和土壤的实验室研究中观察到相关影响,但是测量的终点以及在这些鉴定中所采用的暴露条件显然不足以对诸如六至九溴二苯醚之类的化学品做出恰当评估。关于这些化学品的生态毒理学试验应尽可能涵盖几个世代,或至少一个完整的生命周期,而测量的终点必须包括与多溴二苯醚在关键性发育和繁殖阶段的累积和再流通有联系的亚致死影响,以及具有重大生态意义的新陈代谢变化后果。此外,设法处理所有对环境关系重大的污染路径问题。现有的试验还不具备这些条件。

有关哺乳动物和鸟类的现有资料提供了相关信息。据报,根据孕期处理组的轻微胎儿毒性,或增加的肝脏重量及减缓的体重增加,以及延迟的胎儿骨骼形成等因素,测定的传统终点最低无明显损害剂量是 2-5 毫克/千克体重/日。这些影响均与健康和生态评估关系重大,因此对于评估人类和野生动物面临的风险很有用。可是,另外一些现有信息促使人们对能否依据这些传统终点数据来对六至九溴二苯醚在哺乳动物和其他脊椎动物体内的毒性概况进行评估产生了忧虑。

在对试验动物施用了单剂量之后观察到的免疫毒理作用、尤其是延迟的神经毒性,特别值得注意。虽然根据现有的认知水平还不可能结合人类健康和生态系统来定量评估这些影响,但必须对报告的观测数据进行仔细分析。诚然,观察到影响所使用的剂量远远高于根据对单一同族元素的当前监测数据估计的边远地区的污染物暴露水平。可是,所观测的影响是由多种同族元素造成的,而且事实上环境受到多种多溴二苯醚的综合影响。没有足够的信息可据以考虑这些影响是否可能是累积的,甚或在多种污染物相互作用的暴露情况下还不只是效应的累积而已。如果将各种不同的异构体/同系物综合考虑的话,实验室观测的影响与(根据监测数据)估计的野外口服暴露水平之间的差幅并不是那么大。McDonald (2005 年)根据 Viberg 等人(2003 年)报告的 NOEL 值——0.45 毫克/千克,估算了一个六溴二苯醚-153 的临界体负荷,即 2,000 微克/千克脂重,并且在这个临界值与多溴二苯醚在美国人口中总富集度的百分位数值 95 之间给出了一个数值为 7 的安全差幅。应该着重指出的是,已在若干物种和地理位置发现六溴二苯醚-153 的富集度接近上述数值(可参见加拿大信息 2),而多溴二苯醚的总富集度往往远超过这个临界值。

多溴二苯醚在环境和生物群众的降解是个关键问题,因为较高的同族元素转变为较低的——且有可能更具毒性的——同族元素。这种可能性已经被十溴二苯醚和集中商用八溴二苯醚成分的脱溴过程所证实(见前述参考文献),但是,不同的多溴二苯醚可在各种条件下降解的程度,在处理生物累积潜力问题方面新陈代谢的作用,以及可能生产的任何较低同族元素的鉴别,构成了一个活跃的研究领域。当文献中提及新的研究成果的时候,就需要由持久性有机污染物审查委员会对其进行评估了。

有越来越明显的迹象表明,多溴二苯醚和多氯联苯这两类化学品有着类似的毒性概况,因而也具有同等的危险并引起了同样的关注,不过,行动模式被较好地归类为"芳基烃接受者(AhR)——独立机制",因为多溴二苯醚确实结合但未激活 AhR-AhR 核易位体蛋白-XRE 络合物(Peters 等人,2006 年),并且似乎有能力将鼠的 CYP2B 和 CYP3A 上调到类似于适合非二噁英类的 PCB153 的剂量(Sanders 等人,2005 年)。鉴于商用八溴二苯醚成分的持久性、生物累积潜力和远距离迁移潜力已有充足的文献资料为证,对于确认与远距离迁移相关的风险来说,为这两个组别确认一个同等的危险水平应该是相宜的。

## 4. 结论声明

对与商用八溴二苯醚的远距离迁移潜力有关的人类和环境风险进行评估时,必须考虑到这种商业产品是由化学特性不同、潜在风险各异的多种成分构成的混合物,这些成分可能作为其他多溴二苯醚的商业产品成分释放到环境之中,也可能是通过环境中的工业十溴二苯醚脱溴过程产生的。

虽然发达国家已经停止了商用八溴二苯醚的生产,而且也没有迹象表明其他地方仍在生产这种化学品,但必须强调指出,这种产品依然存在,并且从仍在使用的相关物品以及在其被废弃之后不断地释放出来。模型估计值和对污水污泥的实测值都表明,当前此种污染物排放量依然很大。

现有文献资料已充分证实了六至九溴二苯醚的持久性。作为主要降解途径的脱溴过程可能同时生成其他溴化二苯醚,这也是令人关切问题。商用八溴二苯醚的某些成分生物累积的潜力以及在某些食物网中的生物放大潜力也有足够的资料佐证,并且进一步被监测方案的野外观测与毒物运动学研究之间的良好协议所证实。边

远地区的监测数据印证了某些同族元素的远距离迁移潜力,以及至少对某些同族元素来说在此过程中大气分 配发挥的作用。

似乎最大的难度在于估计这种商用混合物及其成分的潜在危害。有一些传统的毒理学和生态独立学研究,甚至在污染物富集度高得不切实际的情况下也观测不到任何不良影响。可是,通过深入考察这些研究,同时考虑到多溴二苯醚的特性和毒物运动学,即可看出他们的试验设计、暴露条件和测量的终点都不适合对此类化学品进行稳妥可靠的评估。由此可见,对于这些试验没有值得报告的影响,一定要慎重思考。此外,有些专门研究报告了特定的危险,比如延迟的神经毒性和免疫毒性,这可能对评估人类健康和生态系统风险有重大意义。

根据现有证据,本风险简介的结论是:由于远距离环境迁移的结果,商用八溴二苯醚的六溴和七溴二苯醚成分很可能会导致对人类健康和/或环境产生重大不利影响,因此,有必要就此采取全球行动。

越来越多的证据表明,八溴和九溴二苯醚可以通过脱溴作用,成为多种具有持久性有机污染物特性的溴二苯醚,而且,考虑到《公约》第8条第7(a)款表示不应因为缺乏足够的科学把握而阻止将某项提案付诸实施,本风险简介的结论是:由于远距离环境迁移的结果,商用八溴二苯醚的八溴和九溴二苯醚成分可能会导致对人类健康和/或环境产生重大不利影响,因此有必要就此采取全球行动。

## 参考资料

Alaee M, Luross J, Sergeant DB, Muir DCG, Whittle DM, Solomon K, 1999. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Canadian environment. Organohalogen Compounds. 40: 347-350.

Allchin CR, Law RJ, Morris S, 1999. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. Environmental Pollution 105: 195-207.

Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Tarazona, JV 2006. Calibration of biomagnification model. Kinetic Behaviour Of Several Compounds In Mytilus edulis and Sparus aurata After Oral Exposure. LRI Programme Environment: persistence, bioaccumulation & toxicity. Project No: ECO-1AINIA-1100. Milestone Report.

Bergander L, Kierkegaard A, Sellström U, Widequist U, de Wit C, 1995. Are brominated flame retardants present in ambient air? Poster presentation, 6th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Smygehuk, September 17-20.

Breivik K, Wania F, Muir DC, Alaee M, Backus S, Pacepavicius G, 2006. Empirical and modeling evidence of the long-range atmospheric transport of decabromodiphenyl ether. Environ Sci Technol. 40:4612-8.

Breslin WJ, Kirk HD, Zimmer MA, 1989. Teratogenic evaluation of a polybromodiphenyl oxide mixture in New Zealand White rabbits following oral exposure. Fundamental and Applied Toxicology 12:151-157.

Burreau S, Zebuhr Y, Broman D, Ishaq R, 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. Chemosphere 55:1043-52.

Burreau S, Zebuhr Y, Broman D, Ishaq R, 2006. Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean. Sci Total Environ. 366:659-72.

Cheng H, Zhang G, Jiang JX, Li X, Liu X, Li J, Zhao Y, 2007. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. Atmospheric Environment 41: 4734-47.

Ciparis S, Hale RC, 2005. Bioavailability of polybrominated diphenyl ether flame retardants in biosolids and spiked sediment to the aquatic oligochaete, Lumbriculus variegatus. Environ Toxicol Chem. 24:916-25.

CITI, 1982. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, CITI, Tokyo.

de Wit CA, Alaee M, Muir DCG, 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. Chemosphere 64:209-233.

Drouillard KG, Chan S, O'rourke S, Douglas Haffner G, Letcher RJ, 2007. Elimination of 10 polybrominated

diphenyl ether (PBDE) congeners and selected polychlorinated biphenyls (PCBs) from the freshwater mussel, Elliptio complanata. Chemosphere. [Epub ahead of print].

Drouillard KG, Fernie KJ, Letcher RJ., Shutt LJ., Whitehead M, Gebink W and Bird DM, 2007. Bioaccumulation and biotransformation of 61 polychlorinated biphenyl and four polybrominated diphenyl ether congeners in juvenile american kestrels (*Falco sparverius*). Environ. Toxicol. Chem. 26:313–324.

EC. 2003. European Union risk assessment report. Diphenyl ether, octabromo derivative. CAS No.: 32536-52-0. EINECS No.: 251-087-9. Risk assessment. Final report, ECB-JRC, Ispra.

Eljarrat E, De La Cal A, Larrazabal D, Fabrellas B, Fernández-Alba AR, Borrull F, Marce M, Barceló D, 2005. Ocurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain. Environ. Pollut. 136:493-501.

Elliot JE, Wilson LK, Wakeford B, 2005. Polybrominated diphenyl ether trends in eggs of marine and freshwater birds from British Columbia, Canada 1979-2002. Environ. Sci. Technol. 39:5584-91.

Environment Agency Japan, 1991. Chemicals in the Environment. Report on Environmental Survey and Wildlife Monitoring of Chemicals in F.Y. 1988 & 1989. Office of Health Studies, Department of Environmental Health, Environment Agency Japan. March 1991.

Environment Agency UK, 1997. Report on the Monitoring of Brominated Flame Retardants in the Environment. The Environment Agency, Bath, United Kingdom.

Environment Canada, 2004. Environment Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Draft for public comments, February 2004.

Environment Canada, 2006. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environment Canada. June 2006.

Eriksson P, Viberg H, Fischer C, Wallin M, Fredriksson A, 2002. A comparison on developmental neurotoxic effects of hexabromocyclododecane, 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabromodiphenyl ether (PBDE 153) and 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153). Organohalogen Compounds 57: 389-390.

Evenset A, Christensen GN, Carroll J, Zaborska A, Berger U, Herzke D, Gregor D, 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. Environ. Pollut. 146:196-205.

Fernandez MF, Araque P, Kiviranta H, Molina-Molina JM, Rantakokko P, Laine O, Vartiainen T, Olea N, 2007. PBDEs and PBBs in the adipose tissue of women from Spain. Chemosphere 66:377-383.

Fernie KJ, Laird Shutt J, Ritchie IJ, Letcher RJ, Drouillard K, Bird DM, 2006. Changes in the growth, but not the survival, of American kestrels (Falco sparverius) exposed to environmentally relevant polybrominated diphenyl ethers. J Toxicol Environ Health A. 69:1541-54.

Fernie KJ, Mayne G, Shutt JL, Pekarik C, Grasman KA, Letcher RJ, Drouillard K, 2005. Evidence of immunomodulation in nestling American kestrels (Falco sparverius) exposed to environmentally relevant PBDEs. Environ Pollut. 138:485-93.

Gaul S, Von der Recke R, Tomy G, Vetter W, 2006. Anaerobic transformation of a technical brominated diphenyl ether mixture by super-reduced vitamin B12 and dicyanocobinamide. Environ Toxicol Chem. 25:1283-90.

Gerecke, AC, Hartmann PC, Heeb NV, Kohler H-PE, Giger W, Schmid P, Zennegg M, Kohler M, 2005. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. Environ. Sci. Technol. 39:1078-1083.

Gevao B, Beg MU, Al-Ghadban AN, Al-Omair A, Helaleh M, Zafar J, 2006. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in coastal marine sediments receiving industrial and municipal effluents in Kuwait. Chemosphere. 62:1078-86.

Great Lakes Chemical Corporation. 2001a. Octabromodiphenyl ether: A prolonged sediment toxicity test with Lumbriculus variegatus using spiked sediment with 2% total organic carbon. Final Report. Wildlife International Ltd. Project Number: 298A-112, February 2001.

Great Lakes Chemical Corporation. 2001b. Octabromodiphenyl ether: A prolonged sediment toxicity test with Lumbriculus variegatus using spiked sediment with 5% total organic carbon. Final Report. Wildlife International Ltd. Project Number: 298A-113, February 2001.

Great Lakes Chemical Corporation. 2001c. Effect of octabromodiphenyl oxide on the survival and reproduction of the earthworm, Eisenia fetida. ABC Laboratories, Inc. Report. ABC Study No. 46419, December 2001.

Great Lakes Chemical Corporation. 2001d. Octabromodiphenyl oxide: A toxicity test to determine the effects of the test substance on seedling emergence of six species of plants. Final Report. Wildlife International, Ltd. Project Number: 298-103, August 2001.

Harrad S, Porter L, 2007. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in blood serum from New Zealand. Chemosphere 66:2019-2023.

Hassanin A, Breivik K, Meijer SN, Steinnes E, Thomas GO, Jones KC, 2004. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. Environmental Science and Technology 38:738-745.

He J, Robrock KR, Alvarez-Cohen L, 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Environ Sci Technol. 40:4429-34.

Isosaari P, Lundebye AK, Ritchie G, Lie O, Kiviranta H, Vartiainen T, 2005. Dietary accumulation efficiencies and biotransformation of polybrominated diphenyl ethers in farmed Atlantic salmon (Salmo salar). Food Addit Contam. 22:829-37.

Kierkegaard A, Asplund L, de Wit CA, McLachlan MS, Thomas GO, Sweetman AJ, Jones KC, 2007. Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows. Environ Sci Technol. 41:417-23.

Kodavanti PR, Ward TR, Ludewig G, Robertson LW, Birnbaum LS, 2005. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) effects in rat neuronal cultures: 14C-PBDE accumulation, biological effects, and structure-activity relationships. Toxicol Sci. 88:181-92.

Kolic TM, MacPherson KA, Reiner EJ, Ho T, Kleywegt S, Payne M, Alaee M, 2003. Investigation of brominated diphenyl ethers in various land applied materials. Abstract. 5th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, August 22-23, 2003, Boston, MA.

Kolic TM, MacPherson KA, Reiner EJ, Ho T, Kleywegt S, Dove A, Marvin C, 2004. Brominated diphenyl ether levels: a comparison of tributary sediments versus biosolid material. Organohalogen Compounds 66: 3830-3835.

Knudsen LB, Gabrielsen GW, Vereault J, Barret R, Utne Skare J, Polder A, Lie E, 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs offour seabirds species from Northern Norway and Svalbard. SPFO-Report 942/2005.

La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E, Mainor TM, Gaylor MO, 2001. Polybrominated diphenyl ethers in land-applied sewage sludge (biosolids). Poster presented at the Society of Environmental Toxicology and Chemistry 22nd Annual Meeting. November 2001.

La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E, 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. Environ Sci Technol. 40:6247-54.

Law RJ, Allchin CR, Morris S, Reed J, 1996. Analysis of brominated flame retardants in environmental samples. DFR No C956H108. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research, Burnham-on Crouch.

Law RJ, Alaee M, Allchin CR, Boon JP, Lebeuf M, Lepom P, Stern GA, 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers (PBDEs) and other brominated flame retardants in wildlife. Environment International 29:757-770.

Law K, Halldorson T, Danell R, Stern G, Gewurtz S, Alaee M, Marvin C, Whittle M, Tomy G, 2006. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. Environ Toxicol Chem 25:2177–2186 (Erratum in: Environ Toxicol Chem. 2007 26:190).

Lee S-J, Ikonomou MG, Park H, Baek S-Y, Chang Y-S, 2007. Polybrominated diphenyl ethers in blood from Korean incinerator workers and general population Chemosphere 67:489-497.

Lindberg P, Sellström U, Häggberg L, de Wit CA, 2004. Higher brominated PBDEs and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcon (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden. Environmental Science and Technology 34:93-96.

Luckey FJ, Fowler B, Litten S, 2002. Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters. Unpublished manuscript dated 2002/03/01. New York State Department of Environmental Conservation, Division of Water, Albany, NY 12233-3508.

Martínez MA, De la Torre A, Sanz P, Navarro I, Concejero MA, 2006. Ocurrence of brominated flame retardants in sewage sludges from Spain: Higher brominated diphenyl ethers contribution. Organohalogenated compounds 68:1804-1807.

Marvin C, Williams D, Kuntz K, Klawunn P, Backus S, Kolic T, Lucaciu C, MacPherson K, Reiner E, 2007. Temporal trends in polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and polybrominated diphenyl ethers in Niagara river suspended sediments. Chemosphere 67:1808-1815.

McDonald TA, 2005. Polybrominated Diphenylether Levels among United States Residents: Daily Intake and Risk of Harm to the Developing Brain and Reproductive Organs. Integrated Environmental Assessment and Management 1:343-354.

Moon HB, Kannan K, Lee SJ, Choi M, 2007a. Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. Chemosphere.66:585-93.

Moon H-B, Kannan K, Lee S-J, Choi M, 2007b. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. Chemosphere 66:243-251.

Morf L, Smutny R, Taverna R, Daxbeck H. Selected polybrominated flame retardants PBDE and TBBPA: Substance flow analysis. ENVIRONMENTAL SERIES No. 338, Environmentally hazardous substances. 2002. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL; now Federal Office for the Environment FOEN), Bern, Switzerland.

Norstrom RJ, Simon M, Moisey J, Wakeford B, Weseloh DVC, 2002. Geographical distribution (2000) and temporal trends (1981-2000) of brominated diphenyl ethers in Great Lakes herring gull eggs. Environmental Science and Technology 36:4783-4789.

NICNAS, 2007. Interim Public Health Risk Assessment of Certain PBDE congeners. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme

GPO Box 58, Sydney NSW 2001, Australia

OECD, 1994. Selected brominated flame retardants. Risk Reduction Monograph No. 3, OECD Environment Monograph Series No. 102, Paris.

Peterman PH, Orazio CE, Feltz KP, 2003. Sunlight photolysis of 39 mono-hepta PBDE congeners in lipid. Organohalogen Compd. 63:357–360.

Peters AK, Nijmeijer S, Gradin K, Backlund M, Bergman A, Poellinger L, Denison MS, Van den Berg M, 2006. Interactions of polybrominated diphenyl ethers with the aryl hydrocarbon receptor pathway. Toxicol Sci. 92:133-42.

Rayne S, Wan P, Ikonomou M, 2006. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE153). Environ Int. 32:575-85.

Rice CP, Chernyak SM, Begnoche L, Quintal R, Hickey J, 2002. Comparisons of PBDE composition and concentration in fish collected from the Detroit River, MI and Des Plaines River, IL. Chemosphere 49:731-737.

Sanchez-Prado L, Lores M, Llompart M, Garcia-Jares C, Bayona JM, Cela R, 2006. Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction. J Chromatogr A. 1124:157-66.

Sanders JM, Burka LT, Smith CS, Black W, James R, Cunningham ML. Differential expression of CYP1A, 2B, and 3A genes in the F344 rat following exposure to a polybrominated diphenyl ether mixture or individual components. Toxicol Sci. 2005 Nov;88(1):127-33.

Schmid P, Kohler M, Gujer E, Zennegg M, Lanfranchi M, 2007. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland, Chemosphere, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.080.

Schuhmacher M, Kiviranta H, Vartiainen T, Domingo JL, 2007. Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in milk of women from Catalonia, Spain. Chemosphere 67:S295-S300.

Sormo EG, Salmer MP, Jenssen BM, Hop H, Baek K, Kovacs KM, Lydersen C, Falk-Petersen S, Gabrielsen GW, Lie E, Skaare JU, 2006. Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Environ Toxicol Chem. 25:2502-11.

Stapleton HM, Baker JE, 2003. Debromination of BDE congeners by the common carp (Cyprinus carpio). 5th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, August 22–23, Boston, MA.

Stapleton HM, Letcher RJ, Li J, Baker JE, 2004a. Dietary accumulation of polybrominated diphenyl ethers by

juvenile carp (Cyprinus carpio). Environ Toxicol Chem. 23:1939-1946.

Stapleton HM, Letcher RJ, Baker JE, 2004b. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of thecommoncarp (*Cyprinus carpio*). Environ. Sci. Technol., 38:1054-1061.

Stapleton HM, Brazil B, Holbrook RD, Mitchelmore CL, Benedict R, Konstantinov A, Potter D, 2006. *In vivo* and *in vitro* debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp. Environ Sci Technol. 40:4653-8.

Strandberg B, Dodder NG, Basu I, Hites RA, 2001. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. Environ. Sci. Technol. 35:1078-1083.

Thomsen C, Liane VH, Becher G, 2007. Automated solid-phase extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in serum—application on archived Norwegian samples from 1977 to 2003. J. Chromatogr. B, 846: 252-263.

Toms LM, Harden FA, Symons RK, Burniston D, Furst P, Muller JF, 2007. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk from Australia. Chemosphere. Apr 11; [Epub ahead of print].

Tomy GT, Palace VP, Halldorson T, Braekevelt E, Danell R, Wautier K, Evans B, Brinkworth L, Fisk AT, 2004. Bioaccumulation, biotransformation, and biochemical effects of brominated diphenyl ethers in juvenile lake trout (Salvelinus namaycush). Environ Sci Technol. 38:1496-504.

van Beusekom OC, Eljarrat E, Barcelo D, Koelmans AA, 2006. Dynamic modeling of food-chain accumulation of brominated flame retardants in fish from the Ebro River Basin, Spain. Environ Toxicol Chem. 25:2553-60.

Van den Steen E, Covaci A, Jaspers VL, Dauwe T, Voorspoels S, Eens M, Pinxten R, 2007. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). Environ Pollut. 148:648-653.

Wakeford BJ, Simon MJ, Elliott JE, Braune BM, 2002. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (BDEs) in wildlife tissues - Canadian Wildlife Service contributions. Abstract. 4th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, 2002, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario.

Wang XM, Ding X, Mai BX, Xie ZQ, Xiang CH, Sun LG, Sheng GY, Fu JM, Zeng EY, 2005. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic. Environ Sci Technol. 39:7803-9.

Wania F, Dugani CB, 2003. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. Environ Toxicol Chem. 22:1252-61.

Wurl O, Potter JR, Durville C, Obbard JP, 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) over the open Indian Ocean. Atmospheric Environment 40:5558-65.

Viberg H, Fredriksson A, Jakobsson E, Örn U, Eriksson P, 2001. Neonatal exposure to hexabromo-diphenyl ether (PBDE 153) affects behaviour and cholinergic nicotinic receptors in brain of adult mouse. Abstracts. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. BFR 2001 Stockholm. May 14-16. Stockholm University, Sweden. p. 275-278.

Viberg H, Fredriksson A, Eriksson P, 2003. Neonatal exposure to polybrominated diphenyl ether (PBDE 153) disrupts spontaneous behaviour, impairs learning and memory, and decreases hippocampal cholinergic receptors in adult mice. Toxicol. Appl. Pharmacol. 192:95-106.

Viberg H, Johansson N, Fredriksson A, Eriksson J, Marsh G, Eriksson P, 2006. Neonatal exposure to higher brominated diphenyl ethers, hepta-, octa-, or nonabromodiphenyl ether, impairs spontaneous behavior and learning and memory functions of adult mice. Toxicol Sci. 92:211-8.

Voorspoels S, Covaci A, Neels H, Schepens P, 2007. Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium. Environ. Inter. 33:93-97.

Wegmann F, MacLeod M, Scheringer M, 2007. POP Candidates 2007: Model results on overall persistence and long-range transport potential using the OECD Pov & LRTP Screening Tool. Swiss Federal Institute of Technology, http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexEsubmissions/All%20chemicals%20Switzerland.pdf (OECD Pov & LRTP Screening Tool available at <a href="http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads">http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads</a>).

WHO 1994. Brominated diphenyl ethers. Environmental Health Criteria 162, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.

Zhou T, Ross DG, DeVito MJ, Crofton KM, 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones.

31