



SC

UNEP/POPS/POPRC.5/10/Add.2

Distr.: General
13 December 2009

Chinese
Original: English



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
第五次会议
2009年10月12日—16日，日内瓦

持久性有机污染物审查委员会第五次会议工作报告

增编

硫丹风险简介

持久性有机污染物审查委员会第五次会议在载于文件 UNEP/POPS/POPRC.5/3 的草案基础上，通过了硫丹风险简介。该简介尚未经过正式编辑。

硫丹

风险简介

由持久性有机污染物审查委员会第五次会议通过

2009年10月

附件

目录

执行摘要.....	4
1. 导言.....	5
1.1 化学特性.....	5
1.2 审查委员会就附件 D 的资料得出的结论.....	6
1.3 数据来源.....	6
1.4 该化学品在国际公约下的情况.....	6
2. 与风险简介相关的概要信息.....	7
2.1 来源.....	7
2.1.1 生产、贸易和库存.....	7
2.1.2 用途.....	7
2.1.3 环境排放.....	8
2.2 环境归宿.....	9
2.2.1 持久性.....	9
2.2.2 生物累积.....	10
2.2.3 长程环境飘移的潜力.....	13
2.3 接触.....	14
2.3.1 环境监测数据.....	14
2.4 对引起关注的终点进行的危害评估.....	18
3. 资料综述.....	21
4. 结论陈述.....	24
5. 参考文献.....	25

执行摘要

硫丹是一种合成的有机氯化物，由两种异构体（ α 异构体和 β 异构体）组成，通常用作农业杀虫剂。技术硫丹由 α 异构体和 β 异构体以 2:1 至 7:3 的比例混合而成。

硫丹从 20 世纪 50 年代中期开始进入市场，但是现在至少有 60 个国家禁止使用硫丹，在这些国家，硫丹以前的用途被替代，生产活动正在减少。然而，世界不同区域仍然在使用硫丹。

硫丹通过生物介导的氧化过程发生有氧转化。形成的主要代谢物是硫丹硫酸盐。这种化合物逐渐降解为硫丹二醇、硫丹内酯和丹醚这些性质更为相反的代谢物。实验室研究测量得出的 α 硫丹和 β 硫丹以及硫丹硫酸盐的综合中间值半衰期(DT₅₀)，被选定为量化持久性的一个关联参数；一般情况下，该半衰期为 28 至 391 天。在水生环境中，硫丹不易发生光解作用；只有在 pH 值很高时，才会发生快速水解作用，而且也不容易发生生物降解。在水/沉积物系统中，硫丹的消散半衰期被证明大于 120 天。虽然还不能确定硫丹在大气中的降解速度，但估计其半衰期超过 2 天的阈值。

实验数据证实了硫丹在水生生物中的生物浓缩潜力。经证实，在不同生物中，生物浓缩系数值如下：鱼类，1000-3000；水生无脊椎动物，12-600；藻类则高达 3278。因此，汇报的生物浓缩系数低于 5000 的标准；测量得出的辛醇/水分配系数对数(log K_{ow})为 4.7，低于 5 的标准。然而，测量得出的**北极生物体的生物累积系数值以及生物放大系数值**表明，硫丹具有较高的**生物累积**和生物放大潜能。此外，在北极和南极动物的脂肪组织和血液中检测出了硫丹，也在小须鲸的鲸脂以及暴雪鸢的肝脏中发现了硫丹。因此，有充足的证据表明，硫丹能进入食物链，发生生物累积，并且有可能在食物网中产生生物放大作用。

以下三个主要信息来源证实了硫丹的长程飘移潜力：对硫丹特性的分析、对长程飘移模型的应用以及对偏远地区已有监测数据的审查。

偏远地区的空气和生物群中存在硫丹证实了其长程飘移的潜力。大部分研究对 α 硫丹和 β 硫丹进行测量，在一些情况下也对硫丹硫酸盐进行测量。其他硫丹代谢物则很少得到量化。已经证实硫丹存在于距离密集使用硫丹的地区很远的偏远地区，尤其是北极和南极洲。硫丹长程飘移的潜力似乎主要与**挥发后大气输运**相关；高海拔山区也发现了硫丹的沉积物。

硫丹的毒性和生态毒性都得到了数据资料的充分证实。硫丹对人类和大多数动物类群都有剧毒，相对较低水平的接触就能造成急性和慢性的影响。在标准使用条件下，若不采取减少风险的措施，则能造成人类急性中毒死亡，并对水生和陆生动物群体造成明显的环境影响。有几个国家已经发现，硫丹对人类健康和环境构成了极大的风险，或导致了极大的危害，因此，这些国家已经禁止或严格限制硫丹的使用。然而，关于遗传毒性和内分泌干扰潜力的信息还不是完全明确。最后，除硫丹硫酸盐外的硫丹代谢物的作用很少被关注。硫丹内酯和硫丹母异构体有着相同的长期无可见效应浓度值。**针对硫丹（包括硫丹硫酸盐在内）的持久性有机污染物特性的评估工作确证了对硫丹及其主要代谢物的关切；还应考虑下述事实，即在环境和生物转化过程中形成的其他代谢物具有这一化学结构，并在某些情况下具有极高的毒性。**

基于这种固有特性，并考虑到硫丹普遍出现在偏远地区的不同环境区划和生物群中，加上对保持硫丹化学结构的代谢物的作用没有充分了解而产生的不确定性，得出的结论是：由于硫丹在环境中进行长程飘移，所以很可能会对人类健康和环境产生重大不利影响，因此需要采取全球行动。]

1. 引言

硫丹是一种人工合成的有机氯化合物，广泛用作农业杀虫剂。硫丹从 20 世纪 50 年代中期开始进入市场，目前全世界多个国家的杀虫剂产品中仍然含有硫丹。关于硫丹的（生态）毒性、环境归宿、在食物和饲料中的残留、环境浓度等技术信息，可从全世界范围内的不同来源广泛获得。在过去的十年中，出版了与我们的环境各方面有关的各种评论。

1.1 化学特性

名称和登记号

通用名	硫丹	
国际理论化学与应用化学联盟命名法	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide 6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9-hexahydro-3-oxide	
化学文摘社编号	α硫丹	959-98-8
	β硫丹	33213-65-9
	技术硫丹 *	115-29-7
	硫丹硫酸盐: *立体化学式未详细说明	1031-07-8
商品名	Thiodan® , Thionex, Endosan, Farmoz, Endosulfan, Callisulfan	

*技术硫丹是α异构体和β异构体按 2:1 至 7:3 混合的混合物。

技术级的硫丹是由两种生物活性异构体（α异构体和β异构体）以大约 2:1 至 7:3 的比例，以及其他杂质和降解产物非对映地混合而成的。根据联合国粮食及农业组织的规格（粮农组织第 89/TC/S 号规格），该技术产物必须包含至少 94% 的硫丹，其中α异构体的含量为 64-67%，β异构体的含量为 29-32%。α异构体是非对称的，以两种扭折椅式的形式存在，而β异构体是对称的。β异构体很容易转化成α硫丹，但α异构体却无法转化成β硫丹（国家农业研究和技术及粮食研究所，1999 年）。

化学结构

分子式	$C_9H_6Cl_6O_3S$	$C_9H_6Cl_6O_4S$
分子量	$406.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$422.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
异构体和主要转化产物的结构式	<p>α硫丹 β硫丹 硫丹硫酸盐</p>	

硫丹异构体和硫丹硫酸盐的物理属性和化学属性

	α异构体	β异构体	技术混合异构体	硫酸盐
熔点 (°C)	109.2	213.3	70-124	181 - 201
pH值为 5、温度为 25°C时的水溶性 (mg/L)	0.33	0.32	0.05-0.99 推荐值: 0.5	0.22
温度为 25°C时的蒸汽压力(Pa)	1.05 E-03	1.38 E-04	2.27E-5 – 1.3E-3 1.3E-3 推荐值: 1.3E-3	2.3 E-05
温度为 20°C时的亨利定律常数(Pa m ³ /mol)	1.1	0.2	1.09-13.2, 推荐值: 1.06	0.041
pH值为 5.1 时的K _{ow} 对数	4.7	4.7	3.6	3.77
离解常数	无数据 (无酸性质子)	无数据 (无酸性质子)	无数据 (无酸性质子)	无数据 (无酸性质子)

1.2 审查委员会就附件 D 的资料得出的结论

委员会第四次会议于 2008 年 10 月 13 日至 17 日在瑞士日内瓦举行，委员会在这次会议上评价了附件D中的资料，决定“委员会对硫丹达到甄别标准感到满意”，并得出结论，“硫丹达到了附件D规定的甄别标准”。

1.3 数据来源

编制本风险简介的主要资料来源是欧洲共同体及其属于本《公约》缔约方的成员国提交的提案（该提案载于文件UNEP/POPS/POPRC.4/14），以及为评价附件D提交的补充资料。特别包括：

- 国家农业研究和技术及粮食研究所 1999-2004。在将以下活性物质纳入欧洲委员会指令 91/414/EEC附件一时编制的专题论文。国家农业研究和技术及粮食研究所，包括增编。

此外，下列缔约方和观察员应 2008 年 10 月提出的请求，提供了《公约》附件 E 中规定提供的资料：阿尔巴尼亚、澳大利亚、巴林、保加利亚、加拿大、中国、刚果（刚果民主共和国）、哥斯达黎加、克罗地亚、捷克共和国、厄瓜多尔、埃及、加纳、洪都拉斯、日本、立陶宛、马里、毛里求斯、墨西哥、新西兰、尼日利亚、挪威、罗马尼亚、斯洛伐克、瑞士、多哥、美利坚合众国、马克特信阿甘工业有限公司，作物国际协会、印度化学品理事会、国际农药行动网和国际消除持久性有机污染物网络。更加详细的呈文概要载于独立的非正式文件《缔约方和观察员根据公约附件 E 中的具体规定而提交的资料数据概述》之中。

1.4 该化学品在国际公约下的情况

一些法规和行动计划对硫丹作出了规定：

- 2007 年 3 月，《关于在国际贸易中对某些危险化学品和农药采用事先知情同意程序的鹿特丹公约》化学品审查委员会决定向《公约》缔约方大会转交一份关于将硫丹列入附件三的建议。附件三中载列了必须遵循事先知情同意程序的化学品。不同区域为

保护健康和环境而采取了监管行动，禁止或严格限制使用硫丹，这些区域提供了符合《公约》附件二所载标准的两份通知，附件三中的清单正是根据这些通知而确立的。2008 年举行的缔约方大会未能对是否将硫丹列入附件达成一致意见，并决定在下一届缔约方大会上进一步审议该决定草案。与此同时，化学品审查委员会一直在评价关于硫丹的进一步通知。

- 在 2002 年的持久性有毒污染物区域评估期间，硫丹被公认为环境署全环基金（联合国环境规划署全球环境基金）所确定的二十一种高度优先的化合物之一。这些报告考虑了该化合物的使用规模、环境含量水平以及对人类和环境的影响。
- 萨赫勒农药委员会已经禁止所有含有硫丹的配方。萨赫勒农药委员会是核准萨赫勒成员国使用农药的机构，其成员国包括布基纳法索、佛得角、乍得、冈比亚、几内亚比绍、马里、毛里塔尼亚、尼日尔和塞内加尔。该委员会规定，终止使用现有硫丹库存的最后期限为 2008 年 12 月 31 日。
- 联合国欧洲经济委员会已将硫丹列入《在环境问题上获得信息、公众参与决策和诉诸法律的奥胡斯公约》的《污染物排放和转移登记册议定书》草案附件二。
- 联合国欧洲经济委员会工作队于 2009 年 6 月得出结论：应将硫丹视为持久性有机污染物。[参考文献]
- 奥斯巴委员会已经将硫丹列入《优先管制的化学品的清单》（2002 年更新版）
- 第三北海会议（《海牙宣言》附件 1A）商定将硫丹列入优先物质清单。

2. 与风险简介相关的概要信息

2.1 来源

2.1.1 生产、贸易和库存

硫丹通过以下步骤合成：在二甲苯中添加六氯环戊二烯和 1,4-丁炔二醇，进行二烯合成。该顺式二醇与亚硫酸（二）氯的反应形成最终的产物。

硫丹是在 20 世纪 50 年代初开发出来的。1984 年，全球的硫丹年产量估计为 1 万吨。目前的产量显著高于 1984 年。印度被认为是世界上最大的生产国和出口国，根据印度政府公布的数字，2001-2007 年印度的年产量为 9900 吨，2007-2008 年向 31 个国家出口了 4104 吨硫丹；出口量紧随其后的国家有德国（每年约 4000 吨），该国 2007 年停止了生产，但出口可能持续到 2010 年底；中国（2400 吨）；以色列；巴西和韩国。

2.1.2 用途

硫丹是一种用于控制咀嚼式口器害虫、刺吸式口器害虫和钻蛀性害虫的杀虫剂，这些害虫包括蚜虫、蓟马、甲虫、食叶毛虫、螨虫、蛀虫、切根虫、棉铃虫、臭虫、粉虱、叶蝉、稻田蜗牛、草皮蚯蚓和采采蝇。

硫丹被用于多种不同作物，主要应用于大豆、棉花、大米和茶叶，以及其他作物，包括蔬菜、水果、坚果、浆果、葡萄、谷物、豆类、玉米、油菜籽、土豆、咖啡、蘑菇、橄榄、蛇麻花、高粱、烟草和可可豆。硫丹还被用于观赏植物和森林树木，过去曾被用作工业木材和日用木材的防腐剂。

2006 年，美国环境署核准并登记了硫丹作为一种兽医杀虫剂，以控制肉牛和乳牛身上的外寄生虫。硫丹被用作牛的耳标。

目前至少有 60 个国家¹禁止使用硫丹，在这些国家，硫丹以前的用途被危害较小的产品和方法所替代。各国提供的关于其目前用途的更详细资料载于独立的非正式文件《缔约方和观察员根据公约附件E中的具体规定而提交的资料数据概述》之中。

其他国家正在使用大量的硫丹，包括美国、澳大利亚、阿根廷、巴西、喀麦隆、加拿大、智利、哥斯达黎加、加纳、危地马拉、印度、伊朗、以色列、[意大利]、[约旦]、肯尼亚、马达加斯加、马里、墨西哥、莫桑比克、[尼日利亚]、中华人民共和国、[菲律宾]、巴拉圭、巴基斯坦、[沙特阿拉伯]、塞拉利昂、南非、韩国、苏丹、坦桑尼亚、乌干达、委内瑞拉、赞比亚、津巴布韦。

最近几年，硫丹在印度得到了广泛的使用。

2.1.3 环境排放

由于硫丹被用作杀虫剂，因而被排放到了环境中。现在还不知道这种化合物是否有天然来源。在制造和配方过程中，硫丹也可能被排放到当地的空气、废水或地表水之中。

Li和MacDonald（2005年）汇报了硫丹的全球使用和排放情况，以及硫丹的全球排放量与加拿大北极地区空气中硫丹浓度之间的关系。用于作物的硫丹的全球累计用量估计为 33.8 万吨。从 1980 年到 1989 年，全世界硫丹的年均用量估计为 1.05 万吨，在 1990 年到 1999 年之间估计为 1.28 万吨。硫丹从作为农药投入使用的第一年起直到 20 世纪 90 年代末，其全球总使用量的总趋势持续增加。近期在至少 60 个国家禁止使用硫丹后，还没有更新数据。印度是全世界最大的硫丹消费国，从 1958 年到 2000 年的总使用量为 11.3 万吨。硫丹从作为农药而投入使用的第一年起，其全球总排放量也在持续增加，目前估计已达 15 万吨。中国最近的硫丹使用和排放数据表明，从 1994 年到 2004 年，硫丹的总使用量为 2.4 万吨，总排放量为 1100 吨（Jia等人，2009a，2009b）。从 1998 年到 2004 年，年均使用量为 2700 吨，排放量为 1250 吨；而 1998 年之前，使用量和排放量数值较低。

从若干来源（Patton 等人，1989 年，Halsall 等人，1998 年和 Hung 等人，2002 年）汇编的 1987 年到 1997 年期间，加拿大 Alert 地区空气中 α 硫丹浓度的时间趋势（Li 和 MacDonald（2005 年））显示， α 硫丹是 1987-1997 年期间少数几种在北极地区的空气中浓度保持稳定或略微增加的有机氯农药中的一种。 α 硫丹的排放量数据显示出很大的变动，但至少一直到 20 世纪 90 年代末大体上呈增加趋势。加拿大北极地区的空气采样数据同样也显示出很大变动，但是所得到的少量数据并不与排放量数据矛盾，这表明大气是一种重要的传播媒介。最近，通过数字化过滤测量的北极空气中硫丹的长期趋势并未显示 1993 年至 2006 年的含量出现下降，而其他有机氯农药（如 γ -HCH 和 p,p'-DDT）则出现了下降（Huang 等人，2009 年），数字化过滤是一个用于统计的时间序列模型，可以过滤掉定期的季节性波动，揭示潜在的趋势。

¹ 奥地利、巴林、比利时、伯利兹、贝宁、保加利亚、布基纳法索、柬埔寨、佛得角、乍得、哥伦比亚、科特迪瓦、克罗地亚、塞浦路斯、捷克共和国、丹麦、埃及、爱沙尼亚、芬兰、法国、冈比亚、德国、希腊、几内亚比绍、匈牙利、印度尼西亚、爱尔兰、意大利、约旦、科威特、拉脱维亚、立陶宛、列支敦士登、卢森堡、马来西亚、马里、马耳他、毛里塔尼亚、毛里求斯、荷兰、新西兰、尼日尔、尼日利亚、挪威、阿曼、波兰、葡萄牙、卡塔尔、罗马尼亚、沙特阿拉伯、塞内加尔、新加坡、斯洛伐克、斯洛文尼亚、西班牙、斯里兰卡、圣卢西亚、瑞典、瑞士、叙利亚、阿拉伯联合酋长国和联合王国。

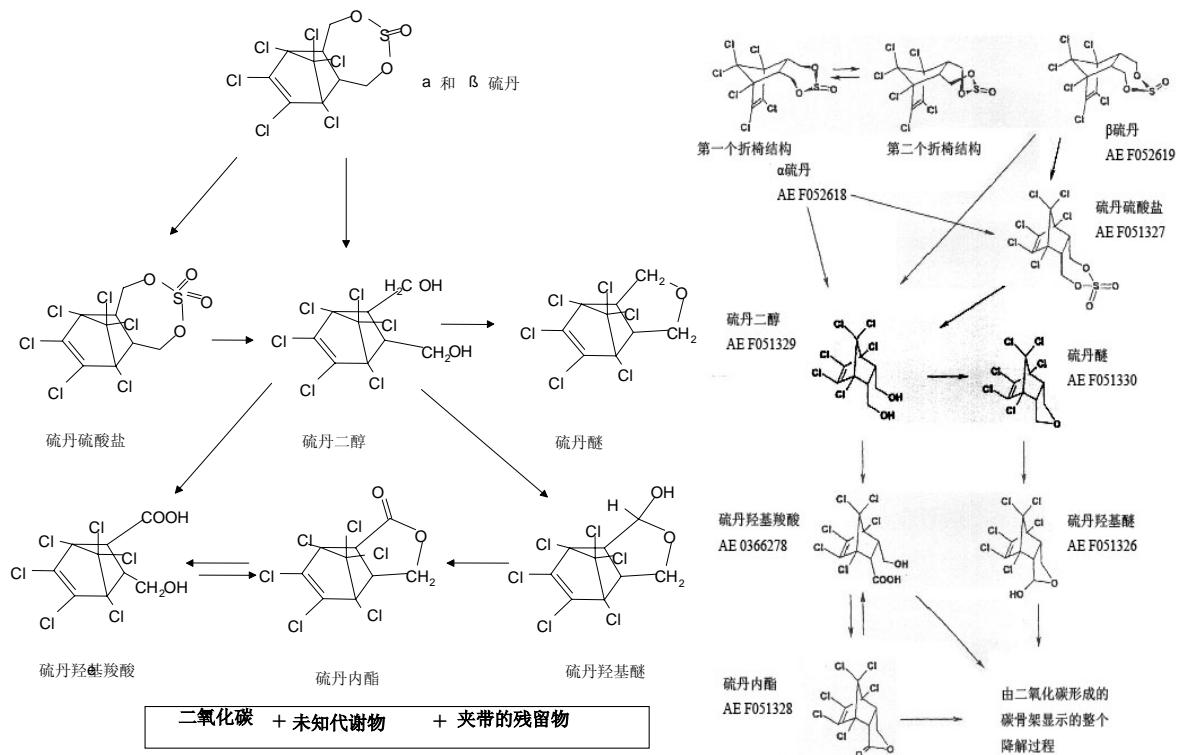
2.2 环境归宿

2.2.1 持久性

硫丹通过生物介导的氧化过程发生有氧转化。所形成的主要代谢产物是硫丹硫酸盐。这种化合物缓慢降解为性质更为相反的代谢物：硫丹二醇、硫丹内酯、硫丹醚。硫丹硫酸盐的形成本质上是以微生物为媒介的，而硫丹二醇是主要的水解产物。在 20°C 的实验室条件下，经过 100 天之后，母体硫丹经微生物矿化形成二氧化碳的程度为 1.01 – 13.08%；硫丹硫酸盐在 120 天时为 1.01 – 13.08%，在 365 天时为 5 – 35%，具体取决于土壤类型。

硫丹硫酸盐也有杀虫活性。由于硫酸盐代谢物具有同等的毒性，因此一些论文作者使用了“硫丹（总）”一语，指的是包括母异构体和硫丹硫酸盐的混合残留物。然而，这一用语并未考虑到，实际上，硫丹的所有代谢物都保留着形似自行车的六氯降冰片烯结构的骨架。

欧洲联盟的风险评估报告提出了如下所列的土壤的降解模式（右图）和水的降解模式（左图）。在这两种情况下，母异构体都直接或通过硫丹硫酸盐间接转化成硫丹二醇。硫丹二醇再降解成一系列相关的代谢物，包括硫丹醚、硫丹羟基醚、硫丹羧酸和硫丹内酯。



这种环境归宿使得采用消散半衰期评估持久性变得十分复杂。大多数研究表明， α 硫丹比 β 硫丹的降解速度快，而硫丹硫酸盐持久性则更强[印度，1999-2004 年]。这些物质的消散半衰期报告值变动很大。欧盟评估中汇报的有氧土壤退化研究涵盖了一系列土壤类型（沙壤土、壤质沙土、粘土和粉砂壤土，pH 值区间为 4.7-7.4，有机碳比例范围：0.5%-2.9%，最大持水量为 30%-50%），该研究是根据美国环保局准则或联邦生物事务所准则在 20 °C 的条件下开展的。根据欧洲联盟的评估报告，实验室条件下的有氧土壤降解中， $\alpha + \beta$ 异构体的消散半衰期为 25-128 天，硫丹硫酸盐为 123-391 天。硫丹在正常情况下使用后，实地消散很快，这主要是因为挥发作用，且不同情况下差异很大；根据欧洲联盟的评估报告，在温带地区， $\alpha + \beta$ 异构体的实地消散半衰期为 7.4-92 天。在热带气候里，观察到硫丹快速消散，特别对 α

和 β 异构体来说，挥发作用被认为是热带环境中硫丹消散的主要原因（Ciglasch等人，2006年；Chowdhury等人，2007年）。在印度进行的实地研究中，汇报的 α 硫丹和 β 硫丹的消散半衰期分别为3天（未汇报异构体）（Raikwar等人，2003年）到100天以及3天到150天（Jayashree和Vasudevan，2007年）。实地的土壤老化也增加了化学品在土壤中的持久性，这对于硫丹来说尤其如此，在自然天气条件下的一个热带果园里，84天内硫丹的明显有机碳分配系数 K_{oc} 值增长了3倍（Ciglasch等人，2008年）。

在持久性有机污染物审查委员会第四次会议上，在对 α 硫丹和 β 硫丹及硫丹硫酸盐的实验室研究中测得的消散半衰期综合值被选为量化硫丹持久性的一个关联参数。观察发现降解速度的变动很大。硫丹（ α 和 β 异构体及硫丹硫酸盐）在土壤中的估计综合半衰期一般为28-391天；但据文献报告，在特定的条件下，会出现更高和更低的数值。

在水生环境中，硫丹不易发生光解。只有在pH值很高时，才会发生快速水解作用，而且硫丹不易发生生物降解。在水/沉积物体系中（Jones，2002年；2003年在欧盟的档案里有报告）， α 和 β 异构体及硫丹硫酸盐的消散半衰期为3.3-273天。这些具体的数据没有得到证实，但消散半衰期大于120天得到了证实。还观察到，硫丹二醇的最大消散率为63.5%，以及酸性条件下（在水中的pH值为4.5，在沉积物中为4.9）的硫丹内酯的最大消散率为14.8%。

硫丹在大气中的降解速度呈现出很高的不确定性。Buerkle（2003年）根据结构活性关系和实验数据提出了一系列估计。1991年，采用阿特金森法对大气中硫丹的半衰期作了一次估计，得出了8.5天的数据。该项研究分别公布了 α 硫丹的实验数据（75°C时，通过闪光光解，与氢氧自由基发生气相反应，27天）和 β 硫丹的实验数据（在液态氟利昂-113中与氢氧自由基发生反应，15天）。在假定昼夜恒定的羟基浓度为 5×10^5 /立方厘米的情况下，采用AOPWIN计算方法得出半衰期为47.1小时。应该注意的是，像硫丹这样的复杂分子，根据氢氧自由基降解利用AOPWIN计算方法测量，一般会低估其在大气中的半衰期（Atkinson等人，1999年）。

结论是，将硫丹及其相关转化产物考虑在内，硫丹在土壤、沉积物和空气中的持久性已经得到确证。

2.2.2 生物累积

为评估硫丹及其降解产物的生物累积和生物放大潜力，已分析了三种互补的信息来源：根据物理化学特性进行筛选评估；分析实验数据，包括生物浓缩、生物累积和毒物动力学研究；以及分析实地收集的信息。三种评估的关键内容列于下方。

根据物理化学属性进行筛选评估

所报告的 α 和 β 异构体及硫丹硫酸盐的 K_{ow} 对数值为3-4.8。使用HPLC法进行的新研究（Muehlberger和Lemke，2004年）显示， α 硫丹、 β 硫丹和硫丹硫酸盐的 K_{ow} 对数值分别为4.65、4.34和3.77。以 K_{ow} 系数测定的其它代谢物的 K_{ow} 值比硫丹硫酸盐的低。这些数值显示了在水生生物体内的生物浓缩潜力，尽管这些值低于《斯德哥尔摩公约》所设定的筛选阈值5。

近期，在针对持久性有机污染物在陆地食物链中的生物放大潜力所开展的筛选评估中，辛醇/空气分配系数(K_{oa})的作用受到极大的关注。Kelly和Gobas（2003年）和Kelly等人（2007年）指出，硫丹在陆地食物链中的生物放大作用特别相关，因为硫丹有很高的 K_{oa} 对数值。 K_{oa} 值很高，从呼吸过程中消除硫丹就比较缓慢。研究指出， α 硫丹和 β 硫丹的 K_{oa} 对数值为10.29；而硫丹硫酸盐的 K_{oa} 对数值为5.18。尽管没有针对 K_{oa} 的具体筛选阈值，但论文的作者指出，化学品的 K_{ow} 对数值若高于2、 K_{oa} 对数值高于6，且只要其代谢转化率并不很快，

该化学品就会在陆生动物、海洋哺乳动物和人类的食物链中呼吸空气的生物体内，具有生物放大的内在潜力。硫丹的 α 和 β 异构体明显属于这一类化学品，其主要代谢物硫丹硫酸盐则非常接近。然而，**有些成员国**对在评估生物放大时使用 K_{oa} 对数值持保留意见，因为**这些国家认为**，《公约》并未包含这一参数。

对硫丹在水生生物体内的生物浓缩和生物累积研究

所报告的针对鱼的生物浓缩系数值为近 20-11600（升/千克，湿重）；然而 11600 这一数值（Johnson和Toledo, 1993 年）被认为可靠度很低，因为从K2 得出的消除半衰期与所观察到的数值不符，因此以动力学为基础的生物浓缩系数值很有争议。根据全部硫丹产物（ α 硫丹、 β 硫丹和硫丹硫酸盐），测算出 21 天的生物浓缩系数值（比率法）为 5670。美国环保局对这项研究重新评估后提出了 5670 的生物浓缩系数值，但不确定性仍然很高，并且应认为数据是不可靠的。美国环保局于 2007 年对生物浓缩研究进行了重新评估（美国环保局，2007 年）。这两项最高质量的研究表明，针对鱼的生物浓缩系数值为 1000（乌贼；Schimmel等人，1977 年）到 3000（绵羊头鲈鱼；Hansen和Cripe, 1991 年）。在鱼的体内， α 硫丹和 β 硫丹及硫丹硫酸盐的净化半衰期为 2-6 天。针对五种无脊椎动物进行了生物浓缩研究，测出生物浓缩系数值为 12-600。经测定，淡水绿藻和大型溞的平均生物浓缩系数值分别为 2682 和 3278（干重）（DeLorenzo等人，2002 年）。应该指出，大型溞的新生后代在通过摄入受污染的浮游植物而接触硫丹的过程中，所累积的硫丹很少。

Weber等人（2009）发表了关于北极食物链的新资料。生物累积系数值和生物放大系数值仅限于用气相色谱-质谱联用技术（气质联用法）测定的硫丹结果，以避免采用不同分析技术（如气相色谱法和气质联用法）所导致的不确定性。通过采用气质联用法测出北极红点鲑、鲑鱼、北极鳕鱼、环斑海豹和白鲸体内的硫丹浓度，并测出海水或湖水（红点鲑）中的硫丹浓度，进而估算出硫丹的生物累积系数值。红点鲑、鳕鱼和鲑鱼体内全部硫丹产物的湿重生物累积系数值在 1690-7280 之间。由于生物群中，如果硫丹含量低，对硫丹的测量值就不确定，并且由于各种硫丹产物在水中的浓度可能因为空间和时间变化而变化，因此应该谨慎看待这些生物累积系数值。然而，根据所有硫丹产物的浓度评价生物累积系数值是适当的，因为在这些生物中，有些体内积存量可能是由于硫丹生物转化为硫丹硫酸盐。在 3 种鱼类中的所有硫丹产物的平均湿重生物累积系数值（4080）没有超过 5000 的标准，不过根据白鲸和环斑海豹脂肪体内的浓度测出的所有硫丹产物的平均生物累积系数值（在此情况下，液重生物累积系数值=湿重生物累积系数值）为 3.95×10^5 。生物累积系数值的增加主要是因为Kelly（2005）所报告的高 β 硫丹值。

在捕食者/猎物中的生物放大系数值是根据Kelly（2005）和Kelly等人（2007）的结果得出的，因为这些结果是根据气质联用分析得出海洋哺乳动物体内硫丹生物放大系数值的仅有的已发表的数据。捕食北极鳕鱼和鲑鱼的白鲸体内的所有硫丹产物的生物放大系数值明显大于 1，从而导致鱼类到海洋哺乳动物的生物放大系数值的总体中值为 1.5。

对母体和代谢物的生物浓缩进行评估特别相关。Pennington 等人（2004 年）的研究为这些估计的复杂性提供了一个很好的例子。牡蛎在河口围隔区域接触硫丹 96 小时，在这短短的接触时间内，观察到在牡蛎体内有显著的 α 硫丹和 β 硫丹生物累积，但即便在围隔这样的受控条件下，量化的情况也会因水中硫丹的浓度和生物体内硫丹的浓度之间比较方式的不同而差异很大。论文作者指出，全部物质（ α 硫丹和 β 硫丹及硫丹硫酸盐）的生物浓缩系数值为 375-1766（干重）。作物国际协会的档案中公布了一项户外水生微生态系统研究（Schanne, 2002 年）。该研究在户外进行，以便创造尽可能接近自然系统的条件。为此，从澳大利亚境内的康斯坦茨湖的一个大型浅水自然保护区收集了沉积物、水和其它生物群。在研究期间，放射线标记的硫丹内酯和两种未知代谢物M1 和M4 在水中的浓度持续不断地增加，而

在两条入口路线上，硫丹硫酸盐的浓度则或多或少恒定在一个较低水平，或略有减少。在研究期间，放射性沉积物残留总量不断增加，直至最高值 13.8 微克放射当量/千克。大型水生植物中的放射性残留物总量随着时间的推移不断增加，直至最高值 2236 微克放射当量/千克鲜重。与大型水生植物的情况一样，在存活的鱼体内，放射性残留物总量达到了最高值 3960 微克放射当量/千克鲜重。

该研究明确显示，一直到研究结束为止，在沉积物、鱼和大型水生植物中发现了硫丹，并且硫丹降解后仍然保留其含氯环状结构的代谢物。这些代谢物具有在鱼和大型水生植物内进行生物累积的潜力，其中有些显示出在环境中持久存在的潜力。此外，该研究表明，还有其它具有相同生物累积潜力的未知代谢物。延喷雾飘移和径流路线传播的硫丹的生物累积系数估计为：总放射量的生物累积系数值为 1000；硫丹硫酸盐的生物累积系数值为 4600-5000（喷雾飘移）。应该指出，应该谨慎对待这些生物累积系数值，因为测出的浓度对水生生物产生了明显的影响，或者非常接近毒性浓度；因此，由于测出的浓度有毒性作用，估计的生物累积潜力可能不同于预期。

毒物动力学和新陈代谢研究

在不同种类的实验动物口服硫丹（单剂量口服或饮食摄入）后，母体化合物及其代谢物被大量并相对快速地消除。硫丹的代谢物包括硫丹硫酸盐、硫丹二醇、硫丹羟基醚、硫丹醚和硫丹内酯。

Chan 等人（2006 年）开发了一个针对雄性 Sprague-Dawley 大鼠体内硫丹新陈代谢过程的生理药代动力学模型。有关大西洋鲑鱼体内从食物中所摄入硫丹的累积和消除动力学已于近期发表（Berntssen 等人，2008 年）。研究显示，从食物中摄入的 β 硫丹与 α 硫丹相比，生物放大系数更高（分别为 0.10 ± 0.026 与 0.05 ± 0.003 ， $p < 0.05$ ），摄入量更高（分别为 $41 \pm 8\%$ 与 $21 \pm 2\%$ ），消除速度常数更低（分别为 $26 \pm 2 \times 10^{-3}$ /天与 $40 \pm 1 \times 10^{-3}$ /天）。在净化期间，硫丹硫酸盐水平保持不变，而母异构体被快速消除。由于非对映系数随着时间的推移不断降低，估计硫丹的消除至少有 50% 是因为生物转化。代谢物硫丹硫酸盐的形成最多占硫丹累积总量的 1.2%。没有测到其它代谢物，因此该研究无法估计硫丹及所有代谢物的生物放大系数值。

实地数据和生物放大模型的评估

现在已可获得大量提供有关世界各地的生物群中硫丹测量水平信息的研究结果。在作物中、使用过硫丹的场地周边以及偏远地区，经常可以发现硫丹及其代谢物硫丹硫酸盐，其中在偏远地区存在的硫丹农药必定是从其使用地区中程和长程飘移过去的。

通过使用标定实地数据的数学模型，可以得到对生物放大的定量估计（Alonso 等人，2008 年）。若干已出版的模型显示出硫丹通过食物链进行生物放大的潜力。地衣——驯鹿——狼的食物链模型预测出 β 硫丹的生物放大。对于年龄为 1.5-13.1 岁的狼，生物放大系数值为 5.3-39.8（Kelly 等人，2003 年）。

2007 年发表了一份尤其相关的资料（Kelly 等人，2007 年）。该模型预测出 β 硫丹在呼吸空气的物种中有显著的生物放大系数值，为 2.5（陆生食草动物）到 28（陆生食肉动物），而对于呼吸空气的水生生物， β 硫丹的生物放大系数值低于 1。

还公布了在加拿大北极地区的冰藻、浮游植物、浮游动物、海洋鱼类和环斑海豹体内 α 硫丹和 β 硫丹的浓度。浓度值为 0.1-2.5 纳克/克脂类。计算出的营养放大系数值小于 1，表明在环斑海豹的食物链中没有发生生物放大（Morris 等人，2008 年）。然而，针对南波弗特海和阿蒙森海湾食物网（如果在食物网中计入海洋哺乳动物），计算出营养放大系数值大于 1（Mackay 和 Arnold，2005 年）。

将所报告的生物群，特别是食物链顶端捕食者中的硫丹浓度与同样的生物体和生态系统中观测到的其它持久性有机污染物的浓度进行比较，也可以间接表明硫丹具有生物累积潜力。虽然各项标准实验室研究中测量的浓度值没有超出生物浓缩系数阈值，但是有资料可以证明，硫丹的生物累积潜力是存在的。

2.2.3 长程环境飘移的潜力

硫丹长程飘移的潜力可以从三个主要的信息来源评估：对硫丹特性的分析、长程飘移模型的应用及对偏远地区现有监测数据的审查。

筛选物理化学属性

有足够的关于 α 硫丹和 β 硫丹挥发性的信息证明其具有在大气中飘移的潜力。在大气中进行长程飘移需要达到在大气中持久存在的一个最低水平；如上所述，硫丹在大气中的实际降解速度还不确定，但似乎已经超过 2 天的半衰期阈值。考虑到对流层的温度要低得多，硫丹在实际情况下的环境半衰期甚至可能更为长久。因此，应该得出结论，挥发性和在大气中足够的持久性使硫丹具有显著的长程飘移潜力。

长程飘移模型预测

为估计这种潜力，已经根据拟列入持久性有机污染物的物质的特性开发了若干模型。Becker, Schenker 和 Scheringer（苏黎世联邦理工学院，2009 年瑞士提交的资料）利用两个多媒体盒模型，即经合组织的总体持久性和长程飘移潜力筛选工具及全球纬向分辨模型 CliMoChem，估计了 α 硫丹和 β 硫丹及它们的两种转化产物硫丹硫酸盐和硫丹二醇的总体持久性和长程飘移潜力。经合组织的工具分别针对每种化合物得出了总体持久性和长程飘移潜力值，而 CliMoChem 模型同时计算了化合物母体在环境中的扩散，以及转化产物的形成和扩散。CliMoChem 模型得出的结果显示，硫丹家族（ α 硫丹、 β 硫丹和硫丹硫酸盐）的总体持久性和长程飘移潜力与诸如艾式剂、滴滴涕和七氯等已经认可的持久性有机污染物的总体持久性和长程飘移潜力类似。结果还显示，该物质的家族（即包括转化产物）的总体持久性和长程飘移潜力比单独的母异构体要高得多（430 天，而单单 α 硫丹为 33 天，单单 β 硫丹为 65 天；Becker 等人，2009 年）。利用 CliMoChem 模型（Scheringer 等人，2000 年）得出的进一步结果显示，南半球的所有纬度地带都对在北极发现的硫丹有影响，只是程度不同。热带区域（0–20 °N）的影响占近 2%，而在 2000 年，该区域的硫丹排放量占总排放量的 12%。北温带（40–70 °N）对于在北极发现的硫丹的影响占约 60%，但排放量仅占总排放量的 16%。最后，北亚热带区域（20–40°N）的排放量在总排放量中所占比例和对北极硫丹的影响比例相同（35%）。然而，**仅针对其他比较分子对该模型进行了验证，尚未具体针对硫丹验证这一模型**，一位成员认为，预测值有可能并不现实。

美国（美国环保局，2007 年）得出结论，最近的研究表明硫丹的解析残留物挥发后，继续通过迁移过程在全球体系内再循环，并通过干湿两种沉积过程以及北半球的水气交换而再次沉积。粉尘分散和移位通过吸附悬浮颗粒物也会使硫丹留在大气中，但这一过程与挥发不同，似乎不是主要因素。溶液及沉积物中夹带的残留物中硫丹的飘移也可能是硫丹长程和区域扩散的一个因素。

Brown和Wania（2008 年）最近公布了一种基于两种类似的筛选方法的模型：一种方法根据物质的属性筛选化学品，另一种则根据已知北极污染物的结构性轮廓筛选化学品。该模型发现，硫丹具有在北极地区造成污染和生物累积的巨大潜力，并且与北极地区已知污染物的结构简介相匹配。这些结果与Muir等人（2004 年）审查的有关硫丹在北极地区的污染潜力的

实验估计一致，该实验得出结论，正如模型所预测和环境测量所证实的那样，硫丹会进行长程飘移。

基于偏远地区测量结果的证明

这种潜力已经得到监测数据的证实；由于对硫丹和其他有机氯杀虫剂一起进行测量，因此获得了大量的资料。有些出版物显示硫丹残留物有长程飘移的潜力，并报告硫丹在北极地区的水、空气和生物群中的浓度水平在不断增加。

2.3 接触

2.3.1 环境监测数据

尽管硫丹只是在近期才被纳入正式的持久性有机污染物监测方案，但有机氯农药方面的研究已经对这种化学品进行测量，因此已有丰富的但变动很大的关于环境采样中所测定的硫丹浓度的资料。大多数研究都涵盖了 α 硫丹和 β 硫丹，有些案例对硫丹硫酸盐也进行了测量。很少对硫丹的其他代谢物进行测量。按三个主要类别对资料进行了汇编：

- 中程飘移：在使用过硫丹或可能使用过硫丹的地区（有密集农业活动）周边的未使用过硫丹的地区收集信息。
- 长程飘移的潜力：在与使用硫丹的地区相隔很远、硫丹的存在只能通过在大气中传播和沉积来解释且包括高海拔山区在内的地区收集信息。
- 长程飘移：在偏远地区、远离密集使用硫丹的地区，特别是北极和南极地区收集信息。

下文对相关监测数据进行了概述。该概述主要依据的是欧洲共同体和美国在其资料档案中提交的近期审查报告，以及其他缔约方/观察员提交的额外资料和针对近期文献数据的审查报告。

长程飘移的潜力：山陵地区

“全球蒸馏”效应被认为是持久性有机污染物发生飘移的原因：一种混合物会从较温暖的地区挥发，经过在大气中的长程飘移后，在海拔较高的温带山陵地区和北极地区重新冷凝为这些物质的累积物。Wania 和 Mackay (1993 年) 提出，通过“全球蒸馏”，有机混合物可以从纬度上加以分别，各种有机污染物由于挥发性不同而在不同的气温下“冷凝”，所以，蒸气压力相对较低的混合物可能更容易在极地累积。硫丹还出现在欧洲山区（比利牛斯山中部和高塔特拉斯山）的大气中。像六氯环己烷一样，硫丹在温暖时期的浓度也更高（4-10 皮克/立方米），以气相和固相两种状态出现，这反映了硫丹的季节性使用模式（van Drooge 等人，2004 年）。在加拿大西部山脉的不同纬度收集的积雪样本中发现了硫丹，以及许多其他持久性有机污染物。降雪和积雪中的污染物水平随纬度的上升而增加，表现为海拔上升 2300 米，积雪中污染物的净沉积速度则增加 60-100 倍（Blais 等人，1998 年）。700-3100 米纬度范围内取样的 α 硫丹的浓度水平为 0.06-0.5 纳克/升。硫丹在空气中的飘移还导致了加利福尼亚州塞拉内华达山脉的降雪污染（红杉国家公园）和水污染（塔霍湖盆地），该区域毗邻加利福尼亚州的中央谷，这是美国使用农药最多的地区之一。雨水中 α 硫丹的浓度水平为小于 0.0035 纳克/升到 6.5 纳克/升之间， β 硫丹的浓度测量值为小于 0.012 纳克/升到 1.4 纳克/升之间（McConnell 等人，1998 年）。**1997 年，LeNoir 等人（1999 年）报告了加利福尼亚塞拉内华达山脉红杉国家公园的偏远湖泊中硫丹（ α 和 β 异构体）的浓度测量值。具体而言，3 个海拔在 2000-3300 米之间的湖泊中的硫丹浓度为 1.3-120.3 纳克/升。最高水平（120 纳克/升）超出了淡水鱼的慢性无毒性反应浓度值，即 56 纳克/升（Dionne，2002 年）。在**

喜马拉雅山测量的 α 硫丹浓度为 71.1 皮克/立方米；反向轨迹分析表明，硫丹是从印度次大陆经过西风，被亚洲季风送到喜马拉雅山的（Li 等人，2006 年）。但是，**一位研究者认为**，尚不清楚是否开展了某种指纹法研究或来源分配法研究得出上述结论。

在阿尔卑斯、比利牛斯（Estany Redò）和喀里多尼亚山脉（Øvre Neådalsvatn（挪威）），硫丹的大气沉积估测值为每个月 0.2-340 纳克/平方米（Carrera 等人，2002 年）。不同于其他化学品，硫丹的地域分布表现得更为一致，南部地区的湖泊远更容易受到硫丹的影响，这反映了农业活动在欧洲南部造成的影响。在北部的湖泊，仅对持久性更强的硫丹硫酸盐进行了测量。在比利牛斯、阿尔卑斯和喀里多尼亚山区，硫丹硫酸盐的浓度值分别为 1000 皮克/升、92 皮克/升和 120 皮克/升（Vilanova 等人，2001 年）。

长程飘移：极地区域

美国的审查概述了 GFEA（2007 年）、Ngabe 和 Bidleman（2001 年）和硫丹工作队报告 MRID 467343-01 所提供的资料。

1986 年首次报告了 α 和 β 硫丹向北极的长程大气飘移（Patton 等人，1989）。1988 年期间加属北极地区中部发生了一次“褐色雪”事件。降雪被似乎是从亚洲飘来的尘雾染为褐色。当时检测到尘雾中硫丹的最高浓度值为 22 皮克/升。自此以后，从 1993 年至今，加属北极地区的空气监测方案经常发现硫丹（Halsall 等人，1998；Hung 等人，2001 年）。现有的来自北极的针对硫丹的广泛监测数据包括大气、积雪、表层水和生物群中硫丹的数据（Bidleman 等人，1992 年；De Wit 等人，2002 年；Halsall 等人，1998 年；Hobbs 等人，2003 年；Jantunen 和 Bidleman，1998 年）

长程飘移：北极空气

硫丹是一种在北极地区大气中分布广泛的农药。大多数其他有机氯化物农药的浓度在 20 世纪 90 年代末已经降低，与之不同的是，这一时期内硫丹在北极的平均浓度没有发生显著变化（Meaking，2000 年）。来自北极空气监测站的 α 硫丹浓度值从 1993 年年初至年中都在增加，直到 1997 年年底都保持在约 0.0042-0.0047 纳克/立方米。没有观测到北极大气中硫丹浓度有任何明确的时间趋势（Hung 等人，2002 年）。在加拿大的纽纳武特省阿勒特，对空气进行测量的结果为，1993-1997 年期间硫丹的年度平均浓度为 3-6 皮克/立方米。变化的数值反映了来源区域对硫丹的季节性应用。

北极空气中硫丹的浓度仅低于 Σ HCH 异构体和六氯苯的浓度（Halsall 等人，1998 年）。与大湖区的监测浓度值相比，硫丹在北极大气中的浓度水平较少取决于温度，尽管季节变化也很明显。例如，春季到秋季的时期内， α 硫丹的浓度系数在 3-5 之间。由此可推论，随着距离使用硫丹的地区越来越远，双峰的季节周期也越来越模糊。Hung 等人（2002 年）使用温度正常化、多线回归和数字化过滤等方法分析了一个关于有机氯化物农药的大气数据集的时间趋势，该数据集是在纽纳武特省阿勒特的加属北极腹地收集的。

赛布尔岛（加拿大新斯科舍省以东 240 千米，位于北纬 43°57′，西经 60°00′）也报告了硫丹浓度的季节性变化。夏季，空气中的硫丹浓度（ α 和 β 异构体）的测定值为 69-159 纳克/立方米；冬季，这一数值下降到 1.4-3.0 皮克/立方米（仅 α 异构体）（Bidleman 等人，1992 年）。

雷索卢特湾（康沃利斯岛，北纬 75 度）报告了关于 α 硫丹的类似数据，此处 α 硫丹在空气中的浓度测量值为大约 4 皮克/立方米（Bidleman 等人，1995 年），该空气样本取自从加拿大埃尔斯米尔岛北岸的沃德·亨特冰架上脱落的冰山（大约北纬 81°，西经 100°）。1986 年和 1987 年夏季， α 硫丹的平均浓度值分别为 7.1 纳克/立方米和 3.4 纳克/立方米（Patton 等

人，1989）。来自纽芬兰的数据为空气中的长程飘移提供了额外的证据，该数据显示，1977年夏季的硫丹浓度值为 20 皮克/立方米（Bildeman 等人，1981 年）。

Amerma（俄属北极区域的东部）进一步报告的空气中硫丹的浓度值为 1-10 皮克/立方米（De Wit 等人，2002 年；Konoplev 等人，2002 年）。所有样本中约有 90% 都检测到了硫丹，反映了与大气温度之间明显的关联。一般认为其他有机氯化物浓度的季节性升高，是由二级来源的（重新）挥发造成的，与之不同的是，硫丹的浓度（平均值）在冬季为 3.6 皮克/立方米，而在夏季为 5.8 皮克/立方米，因此通常认为这是由于使用增加而引起的。从空间上看，硫丹在极地地带各个场地的年度浓度没有明显的差异，这表明了北极的大气污染具有一定的均匀性。

长程飘移：北极淡水

加拿大纽纳武特省康沃利斯岛的 Amituk 湖也对硫丹（未说明哪种异构体）进行了测量。其浓度水平为：1992 年，0.135-0.466 纳克/升；1993 年，0.095-0.734 纳克/立方米；和 1994 年，0.217-0.605 纳克/立方米（Ngabè 和 Bidleman 引用，2001 年）。观测到的硫丹浓度在每年夏季的峰值是因为融雪通过支流带来了新的硫丹。

长程飘移：北极淡水沉积物

1999 年 5 月在加拿大纽纳武特省德文岛的北极湖 DV09 收集了一些叠层核心样本，特别针对硫丹对这些叠层核心样本进行了分析。该湖的沉积物中仅出现了 α 硫丹。 α 硫丹的浓度值在沉积物的表层最高，而在 1988 年以前的核心层中的浓度则迅速下降到检测限度以下。

长程飘移：北极海水

20 世纪 90 年代期间在北极海水中多次检测到硫丹。其浓度平均值与氯丹的浓度平均值类似，在 2-10 皮克/升之间。季节趋势表明，在无冰水面的季节，即空气交换和径流带来新的硫丹之时，硫丹的浓度会不断上升。这一趋势与在北极空气和 Amituk 湖观察到的季节趋势类似（美国环保局，2007 年）。

1993 年夏季在白令海和楚科齐海对空气、雾、海水和表层微层中的几种农药进行了调查（Chernyak 等人，1996），该调查查明， α 硫丹在空气和次表层海水中的浓度水平为大约 2 皮克/升。 α 硫丹的检测浓度值在消融的冰中低于 9 皮克/升，在海水表层微层中低于 40 皮克/升。 α 硫丹在该区域几个场地的雾冷凝液中的浓度报告值为小于 10 纳克/升到小于 0.5 纳克/升之间。 β 硫丹出现在一些大气样本中，例如来自白令海中部或阿纳德尔湾的样本，其浓度值为大约 1 皮克/立方米。白令海、楚科齐海、斯匹次卑尔根岛北部和格陵兰海收集的海水表层（40-60 米）的硫丹浓度值（Jantunen 和 Bidleman，1998 年）也比较类似。

从 20 世纪 90 年代至 2000 年期间在北冰洋的不同区域对北极海水中的硫丹浓度进行了测量（Weber 等人，2006 年）。 α 和 β 硫丹在表层海水中的浓度分别为小于 0.1 皮克/升-8.8 皮克/升和 0.1-7.8 皮克/升。Morris 等人（2008 年）报告 α 硫丹和硫丹硫酸盐在巴罗海峡 2 米水深处的平均浓度为 1.4 皮克/升和 4.6 皮克/升。 α 硫丹的地域分布显示，其浓度水平在北极西部、特别是在白令海和楚科齐海最高，而在北冰洋中部最低。空气至水的逸散比率结果表明，自 20 世纪 90 年代以来， α 硫丹一直在北冰洋所有区域的表层海水中发生净沉积。论文作者得出结论，空气至水的净沉积转移，特别是在无冰时期内，可能是 α 硫丹进入北冰洋的主要路径。

长程飘移：北极的降雪和积雪

1986 年和 1987 年在加拿大埃尔斯米尔岛的阿格赛兹冰盖收集的降雪样本中， α 硫丹的浓度为 0.10-1.34 纳克/立方米（Gregor 和 Gummer，1989 年）。1989 年和 1992 年阿格赛兹冰盖

的积雪中， α 硫丹的浓度分别为 0.288 纳克/升和 0.046 纳克/升（Franz 等人，1997 年）。根据 α 硫丹在积雪中的浓度测量值和降雪量，估计 α 硫丹在 1986 年和 1987 年的冬季的最低沉积速度为 0.03 微克/平方米（Barrie 等人，1992 年）。

长程飘移：北极和南极的生物群

40% 的南极磷虾样本中都发现了 α 硫丹。检测到 α 硫丹的几何平均值为 418 皮克/克液重，其最大值为 451 皮克/克液重（Bengston 等人，2008 年）。

格陵兰岛的许多不同物种中都发现了硫丹（ α 和 β 异构体）。其在每个物种的不同组织和位置中最高的中间浓度值和最大浓度值（单位：纳克/克液重）总结如下：陆生物种：松鸡（肝脏中的中间值 1.9、最大值 3.0），野兔（肝脏中的中间值 0.55、最大值 0.64），羔羊（肝脏中的中间值无检测值、最大值 0.65），北美驯鹿（肌肉中的中间值 0.17、最大值 0.39），麝牛（鲸脂中的中间值 0.016、最大值 1.8）。淡水鱼类：北极红点鲑（肌肉组织中的中间值 21、最大值 92）。海洋生物体：虾（肌肉中的中间值 3、最大值 5.2），雪蟹（肌肉组织中的中间值 19、最大值 95），冰岛扇贝（肌肉中的中间值 0.36、最大值 1.6）。海鸟类：普通棉凫（肝脏中的中间值 4.9、最大值 8.6），王绒鸭（肝脏中的中间值 3.7，肌肉中的最大值 10），三趾鸥（肌肉中的中间值 62、最大值 130），厚嘴海鸦（肝脏中的中间值 8.8、最大值 15）。海洋哺乳动物：环斑海豹（在凯凯塔苏瓦克岛，肝脏中的中间值 5.6；在 Ittoqqortoormiit 镇，肌肉中的最大值 25），格陵兰海豹（鲸脂中的中间值 12、最大值 45），小须鲸（中间值 12、最大值 29），白鲸（皮肤中的中间值 45、最大值 83），以及独角鲸（皮肤中的中间值 81、最大值 120）（Vorkamp 等人，2004 年）。

在过去 20 年里的五个时间点于加拿大坎伯兰湾采集了雄性白鲸的鲸脂样本。不同于其他有机氯化物，硫丹的浓度在从 1982 年至 2002 年的 20 年间似乎在稳定上升（3.2 倍），达到 14 纳克/克液重（美国环保局，2007 年）。1998 年，对来自北大西洋不同海域的小须鲸鲸群的鲸脂中的 α 硫丹浓度进行了采样（Hobbs 等人，2003）。下列海域的小须鲸体内硫丹平均浓度值最高：北海/雪特兰群岛（雌性 34 纳克/克液重，雄性 43 纳克/克液重）、巴伦支海（雌性 7.74 纳克/克液重，雄性 9.99 纳克/克液重）和挪威的韦斯特峡湾/罗弗敦群岛（雌性 4.51 纳克/克液重，雄性 9.17 纳克/克液重）。扬曼因岛（挪威领土）和格陵兰岛的小须鲸中，硫丹浓度报告值则低一些，在小于 1 纳克/克液重至 5 纳克/克液重之间。这种差异是由遗传学、脂肪酸水平等因素的区别引起的。

斯瓦尔巴群岛（挪威）北极熊的脂肪组织和血液中均检测到了硫丹。 α 硫丹的平均浓度值为 3.8 ± 2.2 纳克/克湿重（最小值-最大值：1.3-7.8 纳克/克）， β 硫丹的平均浓度值为 2.9 ± 0.8 纳克/克湿重（最小值-最大值：2.2-4.6 纳克/克）。虽然所有样本（15/15）中都检测到了 α 硫丹，但 15 个样本中仅有 5 个发现了 β 硫丹。

2003 年春季，对阿拉斯加波弗特海地区的北极熊进行了采样，其脂肪中 α 硫丹的浓度值为 $<0.1-21$ 纳克/克湿重脂肪（即 $<0.1-36$ 纳克/克液重）（Bentzen 等人，2008 年）。

Bjørnøja 岛的暴雪鹳肝脏中检测到硫丹的浓度水平很低，每十五个样本中仅有两个含有硫丹，其浓度为 0.28-0.50 纳克/克液重。（Gabrielsen，2005 年）

2003 年在 St. Lazuria 岛对海鸦蛋中硫丹浓度的采样结果为， β 硫丹 3.04-11.2 纳克/克（平均值为 5.89 纳克/克）， α 硫丹 0.116-0.428 纳克/克（平均值为 0.236 纳克/克）。在阿拉斯加湾米德尔顿岛，2004 年测量的海鸦蛋中 β 硫丹的浓度水平达到 11.8 纳克/克（平均值为 6.74 纳克/克）。在 East Anatuli 岛、鸭岛、海鸥岛、Cape Denbigh、Cape Pierce、Sledge 岛、Bluff 和 Bogoslov 岛的普通海鸦蛋中，也发现了 α 和 β 硫丹（Roseneau 等人，2008 年）。

阿拉斯加库克湾的奇努克鲑鱼和红鲑中，硫丹的浓度水平为 252-1610 纳克/千克（美国环保局，2003 年）。

在阿拉斯加的环斑海豹中，来自北冰洋西部海域、巴罗近海地区的海豹体内硫丹浓度水平最高（环斑海豹的鲸脂中，雄性和雌性混合的 α 硫丹浓度的几何平均值为 22.6 纳克/克，两者中较高的浓度值为 43.39 纳克/克）（Mackay 和 Arnold，2005 年）。

北极和南极的生物群中都已检测到硫丹：其中北极包括 5 种陆生物种、1 种淡水物种和 13 种海洋物种，最高浓度水平为 0.39-130 皮克/克液重；南极包括一种海豹和磷虾，最高浓度水平为 451 皮克/克液重。监测数据对北极和/或南极地区的空气、淡水、海水以及沉积物中的硫丹（和硫丹硫酸盐）进行了检测。因此，有充足的证据表明，硫丹经过长程飘移，在偏远地区的生物群形成生物累积，**即便一位研究者认为所检测到的浓度值非常低。**

2.4 对引起关注的终点进行的危害评估

硫丹对于大多数无脊椎动物和脊椎动物，包括人类在内都具有高度毒性。 α 和 β 异构体与代谢物硫丹硫酸盐有着共同的杀虫特性，但在药效方面有所差别。一些组织已对硫丹的毒性进行了评估，其中包括：农药残留联席会议于 1998 年进行的评估（粮农组织和卫生组织，1998 年）；毒物和疾病注册局于 2000 年进行的评估（毒物和疾病注册局，2000 年）；欧盟于 1999 年进行的评估，以及 2004 年以前的附录（作为额外资料提交的欧洲共同体档案材料）；欧盟粮食安全局的一个科学小组于 2005 年进行的评估（欧盟粮食安全局，2005 年）；澳大利亚于 2005 年进行的评估（作为额外的资料提交）；加拿大于 2007 年进行的评估（作为额外资料提交的病虫害管制局 2007 年修订版文件）；美国环保局于 2007 年进行的评估（作为额外的资料提交），以及新西兰于 2008 年进行的评估（作为额外的资料提交）。

其他硫丹代谢物对于人类等不同物种的毒性也得到了证实。

对水生生物的不利影响

α 硫丹、 β 硫丹和硫丹硫酸盐会对水生无脊椎动物及鱼类产生剧毒。据报告，有些物种的急性半数致死浓度 (LC_{50}) 小于 1 微克/升，鱼类和水生无脊椎动物的慢性无可见效应浓度小于 0.1 微克/升。另据观测，其他代谢物也会对水生生物产生重大毒性；遗憾的是，无法获得这些代谢物的慢性水生毒性数据，但是硫丹内酯和硫丹醚的急性半数致死浓度均小于 1 毫克/升（根据联合国全球化学品统一分类标签制度的分类，该浓度可对水生生物产生剧毒），其中已知的硫丹醚的辛醇/水分配系数 (K_{ow}) 高于全球化学品统一分类标签制度关于慢性分类的临界点，预计它们不容易进行生物降解。

沉积物栖息生物无可见效应浓度大约在 0.1 至 1 毫克/千克之间，其对等的孔隙水的浓度约为 0.1 微克/升。针对硫丹对鱼产生的饮食毒性，研究人员已经以大西洋鲑为对象开展了研究，大西洋鲑在食用每千克含 4 微克硫丹的饮食 35 天之后，研究人员观察到了组织病理效应，而如果食用含每千克 500 微克硫丹的饮食 49 天，则条件系数会大大地降低（Petri 等人，2006；Glover 等人，2007 年）。

研究人员报告了更多应引起特别关注的亚致死效应，包括遗传毒性和内分泌干扰效应。研究人员在接触硫丹的牡蛎身上观测到了遗传毒性和胚胎毒性效应（Wessel 等人，2007 年）。硫丹硫酸盐已被证实对于大型溞来说是一种抗蜕皮类固醇化合物，可以推迟蜕皮过程（Palma 等人，2009 年）。甲壳类动物及其他节肢动物将蜕皮类固醇系统作为主要的内分泌信号分子，可以调节蜕皮和胚胎发育等过程。研究人员还在普通蟾蜍蝌蚪身上观测到了神经毒性现象（Brunelli 等人，2009 年），并发现无尾类动物东方铃蟾的胚胎发育异常（Kang 等人，2008 年）。南美宽吻鳄在性腺器官生成的关键时期在卵内接触硫丹后，出现了孵化

后效应 (Stoker 等人, 2008 年)。研究人员在尼罗罗非鱼身上观测到了免疫毒性 (Tellez-Bañuelos 等人, 2008 年; Girón-Pérez 等人, 2008 年), 还在蓝细菌 (Kumar 等人, 2008 年) 和水生大型植物等非动物物种中观测到了毒性作用 (Menone 等人, 2008 年)。

对陆生生物的不利影响

硫丹对实验室动物产生神经毒性效应, 研究人员认为这是由于中枢神经系统受到了过度刺激。硫丹还会对血液产生影响, 以及导致肾中毒。一般认为, α 异构体比 β 异构体的毒性更强 (毒物和疾病注册局, 2000 年)。

陆生脊椎动物中硫丹的最低相关无可见效应浓度为 0.6 毫克/千克基本重量/天, 这是根据体重增量的减少值, 以及显著进行性肾小球肾炎的增加值得出的, 雄性大鼠的血管动脉瘤数值为 2.9 毫克/千克基本重量/天; 研究人员在对狗进行的为期一年的研究中也得出了相同的数值。研究人员在绿头鸭的饮食含有少量硫丹的情况下观测到其受到繁殖方面的影响, 据报告, 该饮食中硫丹的无可见效应浓度为 30 毫克/千克。该物种的急性半数致死量 (LD₅₀) 数值为 28 毫克/千克基本重量 (参见国家农业研究和技术及粮食研究所, 1999 年)。

各种实验室和实地研究表明, 硫丹对蜜蜂、有益节肢动物及栖居于土壤之中的无脊椎动物均产生毒性 (参见国家农业研究和技术及粮食研究所, 1999 年, 新西兰档案资料, Vig 等人, 2006 年; Bostanian 和 Akalach, 2004 年)。

对人类健康的不利影响

通过口服、皮肤及吸入接触硫丹后, 会产生严重的急性毒性, 导致人类中毒 (Moon 和 Chun, 2009 年; Satar 等人, 2009 年)。在某种使用条件 (比如缺乏保护性设备) 下接触硫丹, 以及“旁观者”被动接触硫丹都被认定存在风险 (Beauvais 等人, 2009 年); 而且非洲、亚洲和拉丁美洲等发展中国家的农场工人和村民的先天身体机能失调、智力迟钝及死亡都与接触硫丹有关 (Kishi, 2002 年; 国家职业卫生研究所, 2003 年; Wesseling 等人, 2005 年; Glin 等人, 2006 年)。2001 年, 泛非在马里开展了针对 Kita、Fana 及 Koutiala 的 21 个地区的村庄的一项调查, 该调查总共发现了 73 起农药中毒事件, 其中硫丹是被确定的农药中最主要的一种 (Glin 等人, 2006 年)。在报告最多的无意中毒事件中都发现了硫丹, 这为证明硫丹对人类产生极高的毒性提供了进一步的证据 (Glin 等人, 2006 年)。

通过口服和皮肤接触硫丹后主要对中枢神经系统产生影响。各种急性毒性、亚慢性毒性、发育毒性及慢性毒性实验对实验室动物产生的影响表明, 硫丹会导致神经中毒, 特别是会出现痉挛现象, 这可能是由于中枢神经系统受到了过度刺激所造成的。可能导致神经中毒的机制包括: (a) 影响合成和降解, 以及/或影响释放及再吸收的速度, 改变大脑区域中的神经传导素的水平, 以及/或 (b) 干扰神经传导素与其受体之间的连接。反复接触硫丹还会对肝脏、肾脏、血管和血液的各项参数产生影响。Gilmore 等人在 2006 年开展了一项老鼠发育神经毒性研究, 美国环保局 (2006 年) 对该研究的评价表明, 根据下降的幼鼠体重和下降的增重, 针对发育作用的最低有害反应剂量为 3.74 毫克/千克/天, 针对幼鼠的无毒性反应剂量在该研究中无法确定。低于 10 毫克/千克/天的剂量不产生毒性反应。雌性大鼠只有较小的毒性反应。**澳大利亚的一项研究表明硫丹不具有遗传毒性 (澳大利亚 (1998 年))。**

急性接触高剂量的硫丹会导致多动症、肌肉震颤、共济失调和痉挛。硫丹的半数致死量根据给药途径、物种、载体和动物性别的不同而有很大的区别。与雄性大鼠相比, 雌性大鼠对硫丹显然更加敏感, 并且根据一项单独的研究, 这种性别差异也似乎适用于老鼠。雌性 Sprague-Dawley 大鼠的最低口服半数致死量为 9.6 毫克/千克基本重量, 而雌性 Wistar 大鼠的最低吸入半数致死量为 0.0126 毫克/升 (2.13 毫克/千克基本重量)。实验室动物的硫丹最低相关无毒性反应剂量为 0.6 毫克/千克基本重量/天。

关于代谢物，一项特别相关的研究是由 Langrand-Lerche（2003 年）所开展的为期 90 天的大鼠从饮食中摄入硫丹内酯的毒性研究，该研究已被收入欧盟档案。该研究汇报的无可见效应浓度为 0.6 毫克/千克基本重量/天，虽然该剂量还是会将对肝脏和肾脏产生轻度影响。

目前无法根据遗传毒性的证据得出明确的结论。由欧盟、加拿大或美国开展的评估得出结论，硫丹不具致癌性。然而，Bajpayee 等人（2006 年）发现，接触亚致死剂量的硫丹及其代谢物会导致 DNA 破坏和突变。虽然代谢物对细菌（沙门氏菌）和哺乳动物细胞的母体化合物所造成的遗传毒性尚不明确，但是导致细菌突变和哺乳动物细胞 DNA 破坏的途径似乎有所不同。

关于内分泌干扰的潜力，存在各种相互矛盾的意见。最新的信息显示，硫丹模仿非子宫雌二醇的作用过程，从而巩固了以下的假设：硫丹是常见的异雌激素（Varayoud 等人，2008 年），通过细胞膜雌激素受体 α 作用于垂体细胞，并可引发钙离子通过 L 型通道涌入，从而导致分泌催乳激素（Watson 等人，2007 年），此外，硫丹还可阻碍孕激素（Chatterjee 等人，2008 年）。

应当注意，各国大都在农药登记的框架内开展毒理学审查工作。因此，在针对持久性有机污染物相关特性而开展的长期接触评估中，一些特别相关的具体问题没有引起太多的关注。例如，在对大鼠进行的慢性研究中，高剂量组中雌性大鼠的生存率有所下降，即 26 周之后，控制组的生存率为 93%，高剂量组为 74%；104 周之后，控制组的生存率为 88%，高剂量组则为 46%。大鼠的死亡主要与呼吸道感染有关。这一影响可以与某些研究所假设的硫丹的免疫毒性潜力联系起来。由于该研究不对这些终点进行具体评估，因而可能无法观测到低剂量的相关影响，只能对较为强烈的影响（该研究所观测到的死亡率超过 50%）加以证明。

在一些慢性毒性研究结束时，研究人员会测量硫丹及其代谢物的浓度，但是设定的检测限值太高，只有硫丹硫酸盐和硫丹内酯（在某些情况下）高于量化水平。这些限值增加了在将生物群测量值与已报告的毒理学信息相比较过程中的不确定性。

Weber 等人（2009 年）最近将北极生物群的测量数据与毒性终点进行了比较。一些生物体内的 α 硫丹和 β 硫丹浓度测量值恰好在有效的哺乳动物无毒性反应最小剂量的数量级内。这些结果 **加剧了对硫丹不利影响的关切**。应当指出，这些计算过程中没有考虑代谢物的作用。一些哺乳动物毒性研究检测到了硫丹硫酸盐及其他代谢物，但遗憾的是，这些研究中应用的检测限值太高，无法将相关的体内浓度估计值与测量数据进行比较。

硫丹异构体和几种代谢物都有毒性和生态毒性数据。硫丹对于许多种生物群来说都是一种毒性很强的化学品。新陈代谢作用迅速发生，但氧化的代谢物硫丹硫酸盐显示出与母体化合物相类似的急性毒性。硫丹有可能导致陆生和水生物种的内分泌紊乱。降解研究表明，硫丹降解为大量其他代谢物，所有代谢物都保留了硫丹的结构，其中有一些有剧毒，而其他的则没有。因此，有足够的证据表明硫丹会对人类健康和环境造成不利影响。

作为补充信息，已经采用了一种基准办法，使用与硫丹具有相似毒性的林丹。这种办法表明，林丹和硫丹在偏远地区生物群的浓度相似。

表格：针对硫丹和林丹的偏远地区生物群毒性和监测数据对比分析。硫丹的无可见效应浓度值和无毒性反应剂量值可参见文件 UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-V1-1。

硫丹和林丹的毒性比较			
对水生生物的毒性	最低水生生物无可 见效应浓度值	硫丹：0.05 微克/升 (Knacker 等, 1991 年)	林丹：2.9 微克/升 (林丹风险简介)
对哺乳动物的毒性	最低哺乳动物无毒 性反应剂量值	硫丹 0.6 毫克/千克 基本重量/ 天 老鼠 (Ruckman 等, 1989 年) 狗 (Brunk 1989-1990 年)	林丹：0.8 毫克/千克 基本重量/天 兔子 (林丹风险简 介)
北极和南极生物群中测量浓度比较 (硫丹: $\Sigma = \alpha$ 硫丹+ β 硫丹+硫丹硫酸盐; 在其他情况下则为特定异构体之和)			
参考和地区	生物体 (组织)	硫丹平均值 (范围)	林丹平均值 (范围)
Bengtson Nash 等, 2008 年, 南极	无脊椎动物: 南极磷虾	Σ 419 (<LOQ-451)皮克/ 克 轻重	127 (<LOQ-127)皮克/ 克 轻重
美国环保局 910-R-01- 003. 2003 年, 阿拉斯 加	鱼类: 奇努克鲑鱼 鱼类: 狗鲑 鱼类: 红鲑	Σ (<273-780)纳克/千克 Σ (<273)纳克/千克 Σ (<273-1610)纳克/千克	(<124-203)纳克/千克 (<124-186)纳克/千克 (<124-793)纳克/千克
Bentzen 等, 2008 年, 阿拉斯加	哺乳动物: 北极熊 (脂 肪)	$\alpha + \beta$ 8 纳克/克 轻重	8 纳克/克 轻重
Roseau 等, 2008 年, 阿拉斯加	鸟类: 海鸦 (蛋)	Σ 3.15 纳克/克 湿重	0.19 纳克/克 湿重
Miranda-Filho 等, 2007 年, 南极	海洋哺乳动物: 海象: 成年雄性 成年雌性 少年 幼年	Σ 3.02 纳克/克 轻重 Σ 2.68 纳克/克 轻重 Σ 1.99 纳克/克 轻重 Σ 0.90 纳克/克 轻重	1.04 纳克/克 轻重 0.65 纳克/克 轻重 0.34 纳克/克 轻重 0.28 纳克/克 轻重
Hobbs 等, 2003 年, 北大西洋	海洋哺乳动物 小须鲸 (鲸脂)	α (<1 -33.6)纳克/克 轻重	(<1 - 86.6)纳克/克 轻 重

3. 资料综述

硫丹作为农药所产生的潜在健康和环境风险已得到充分证实, 因此全球许多国家开始禁用该化合物, 或强制设定了使用限制。研究人员已报告了各种人类死亡和慢性中毒事件, 以及严重的环境问题 (Durukan 等人, 2009 年; Jergentz 等人, 2004 年)。**针对硫丹 (包括硫丹硫酸盐在内) 的持久性有机污染物特性的评估工作确证了对硫丹及其主要代谢物的关切; 还应考虑下述事实, 即在环境和生物转化过程中形成的其他代谢物具有这一化学结构, 并在某些情况下具有极高的毒性。**

应通过一项双重评价对硫丹的持久性进行评估。首先, 具有杀虫活性的“活性”分子的持久性: 异构体 α 硫丹和 β 硫丹, 以及主要代谢物硫丹硫酸盐。其次, 若干转化产物的总体持久性, 这些产物保持与形似自行车的六氯降冰片烯相似的化学结构: 硫丹二醇、硫丹内酯、硫丹醚、硫丹羟基醚、硫丹羧酸。

这一环境归宿使得采用消散半衰期评估持久性变得十分复杂。在持久性有机污染物审查委员会第四次会议上, α 硫丹、 β 硫丹及硫丹硫酸盐的实验室研究所测量的综合消散半衰期被选用为关联参数。据观测, 这次降解的速度有很大的变化性。硫丹 (α 和 β 异构体及硫丹硫酸盐)

在土壤中的估计综合半衰期通常从 28 天到 391 天不等；但据文献报告，在特定条件下会出现更高和更低的半衰期。在实地，土壤和植物表面的挥发是主要的消散途径。

在水生环境中，硫丹不易发生光解；只有在pH值较高的情况下，才会发生快速水解作用，而且也不容易发生生物降解。水/沉积物系统的pH值及其他属性会影响硫丹的消散及硫丹的一种或其他降解产物的充足数量。据各项研究的报告，硫丹硫酸盐会在沉积物中累积，硫丹羟基羧酸会在水中累积。无法估计降解速度，但是已证明消散半衰期大于 120 天。在酸性条件下，硫丹内酯似乎持续在沉积物中累积，一年后还无法趋于恒定状态。硫丹及其他农药在热带水生生态系统中的持久性并不比其在夏季温带地区的持久性低很多。

硫丹在大气中的降解速度有很大的不确定性。然而，目前已有关于 α 硫丹和 β 硫丹的挥发性的充足信息，因此，在大气中的持久性对于支持其在大气中的飘移潜力而言是至关重要的。在大气中进行长程飘移，需要在大气中具有最低程度的持久性；尽管硫丹在大气中的实际降解速度并不确定，但是似乎超过了 2 天的半衰期阈值。因此，可以得出这样的结论：高挥发性和在大气中的充分持久性这两个因素，可能导致硫丹进行长程飘移的巨大潜力。

根据拟列入持久性有机污染物分子的特点，已制定了一些用以评估这种潜力的模型。来自 CliMoChem 模型的结果显示，硫丹物质家族的总体持久性和长程飘移潜力与公认的艾氏剂、滴滴涕和七氯等持久性有机污染物相类似。结果还表明，包括转化产物在内的整个硫丹家族的总体持久性和长程飘移潜力显著高于母体化合物单独的总体持久性和长程飘移潜力。然而，**仅针对其他比较分子对该模型进行了验证，尚未具体针对硫丹验证这一模型**，一位成员认为，预测值有可能并不现实。

一些论文作者认为，如各种模型所预测，硫丹会进行长程飘移，并很有可能造成北极污染和生物累积；且与已知的北极污染物的结构简介相匹配。美国得出结论，硫丹的解吸残留物挥发后，继续通过迁移过程在全球体系内再循环，并通过干湿两种沉积过程以及北半球的水气交换而再次沉积。

测量数据证实了这些意见。北极和南极等偏远地区存在硫丹，这证明了硫丹具有足够的持久性和飘移潜力，可以在全球各地迁移，因此构成了全球一级的可能关切事项。

为评估硫丹及其降解产物的生物累积和生物放大潜力，已对三大信息块进行了研究：基于物理和化学属性的筛选评估；分析试验数据，包括生物浓缩、生物累积和毒物动力学研究；分析实地收集的信息。

据报告， α 和 β 异构体及硫丹硫酸盐的 K_{ow} 对数值在 3-4.8 之间。这些数值虽然低于《斯德哥尔摩公约》的筛选临界，但是也显示了其在水生生物体内的生物浓缩潜力。最近，在针对持久性有机污染物在陆地食物链中的生物放大潜力所开展的筛选评估中，辛醇/空气分配系数(K_{oa})的作用正受到大量关注。虽然 K_{oa} 没有具体的筛选阈值，但是论文作者建议，如果有有机化学品的 K_{ow} 对数值高于 2， K_{oa} 对数值高于 6，则其在陆生动物、海洋哺乳动物以及人类食物链的呼吸空气的生物体内，具有生物放大的内在潜力。**然而，一些成员对在评估生物放大时使用 K_{oa} 对数值持保留意见，因为他们认为，《公约》并未包含这一参数。**硫丹及其他已知持久性有机污染物，如甲型六氯环氧乙烷、狄氏剂、六氯苯、灭蚁灵及五氯苯等显然都在这一范围内。

实验数据证实了硫丹在水生生物中的生物浓缩潜力。经证实，在不同生物中，生物浓缩系数的可能值如下：鱼类，1000-3000；水生无脊椎动物，12-600；藻类则高达 3278。这些数值来源于传统的研究，符合所预计的 K_{ow} 数值，虽然低于筛选临界点 5000，但也显示了明确的生物浓缩潜力。然而，由于硫丹的降解和代谢模式非常复杂，所以还需进一步考虑其生物浓缩潜力。

来自河口和淡水微生态系统实验的数据证实，母体和代谢物的生物浓缩评估工作尤其具有相关性。在短期的河口实验中，论文作者指出，总体（ α 硫丹、 β 硫丹及硫丹硫酸盐）的生物累积系数在 375-1776 之间；但是根据实验结束时测量的浓度， α 硫丹的生物累积系数超过 5000。一项户外水生微生态系统的研究预计，根据总放射性，硫丹硫酸盐的生物累积系数约为 1000，但可达到 5000。在水生生物的饮食接触实验中，研究人员也发现了类似的情况。初始的“标准”评估显示，水蚤类动物在接触受污染的藻类，以及鱼类在接触受污染的食物后，来自食物的生物累积较低。然而，从比较评估硫丹及其降解产物的长期毒物动力学特征的角度对结果进行深入分析后，研究人员发现了一些关切事项，例如，对于从饮食中摄入硫丹的鱼类，虽然其体内硫丹浓度较低，但是在整个净化阶段，该浓度却保持不变。

最近，将硫丹的生物放大潜力与其较高的 K_{oa} 数值加以关联，各模型根据偏远北极食物链中的关键要素的测量浓度得出的评估数值显示，硫丹在陆地生态系统中具有显著的生物放大作用。**然而，一些成员对在评估生物放大时使用 K_{oa} 对数值持保留意见，因为他们认为，《公约》并未包含这一参数。**

偏远地区的生物群中存在硫丹这一事实证明了这种复杂的情况。大部分研究都纳入了 α 硫丹、 β 硫丹，在一些情况下还会测量硫丹硫酸盐。其他硫丹代谢物很少得到量化。生物群，包括顶端捕食者中存在硫丹这一事实证实：存在中程飘移的情况；高纬度山区的长程飘移的潜力，包括在大气中的迁移和沉积；以及远离密集使用地区的偏远地区，特别是北极和南极地区长程飘移的潜力。

关于硫丹造成不利影响的潜力，硫丹农药的毒性和生态毒性都已得到数据资料的充分证实。硫丹对人类及大部分动物群都有剧毒，相对较低的接触水平就能造成急性和慢性两种影响。在标准的使用条件下，如果事后不采用减少风险的措施，则会造成人类急性中毒死亡，并对水生和陆生群体造成明显的环境影响。很多国家已经发现，硫丹对人类健康和环境构成了极大的风险，或导致了极大的危害，因此，这些国家已经禁用或严格限制硫丹的使用。

关于在环境中接触硫丹的问题，硫丹的潜在风险不仅限于那些广泛使用硫丹地区的周边区域。由于中程大气飘移，远距离地区也观测到了可能需要关注的浓度值。

对于当前使用的农药而言，预计其在偏远地区的浓度要比作物地区所预测/观测的浓度低几个数量级。然而，要评估持久性有机污染物及其类似的化学品，则需要开展具体评价工作，这与监管机构为支持农药登记而采用的地方风险评估所涉评价工作有极大的不同。监管部门开展的农药风险评估关注本地偶尔发生的接触所产生的健康和环境后果，考虑开展评估后的预期效益，而且其接受标准与评估持久性污染物的接受标准有极大的差别。持久性有机污染物具有分散到世界各地，包括偏远地区的潜力，而且可以在食物链中产生生物浓缩，从而导致人类和野生生物种群长期接触这些持久性有机污染物。因此，农药监管方案中所设定的地方一级可接受的浓度，在持久性有机污染物的评估中应被视为不可接受。此种评估应在有关化学品长程飘移对人类健康或环境所造成的可能不利影响的科学证据的基础上开展。

对具有持久性有机污染物特点的化学品的长期关切，与其分散至偏远地区有关，很明显，这种现象会导致较低但是潜在相关的浓度，并随后通过特定生态路径（生物扩大）进入以生物为主导的浓缩过程。虽然传统观念认为，浓缩过程以与具有极高亲油性和极低水溶性相关的逸散潜力所主导，但是现在已经很明确，正如全氟辛烷磺酸或六氯环己烷异构体等其他拟列入持久性有机污染物的化学品所证明的，其他机制和途径也可以导致对等的健康和环境关切事项。

已通过两个互补的办法获取了有关硫丹对偏远地区造成环境影响的可能性的更多信息：与相关持久性有机污染物开展基准评估，以及比较测量生物浓度与生态毒性考虑终点。鉴于在毒

性（硫丹毒性略高）和市场情况上（林丹最近才被确认为是一种持久性有机污染物）的类似性，林丹被选作用于基准评估。硫丹监测数据显示，一些北极和南极物种体内的硫丹生物浓度与在其体内所观测到的林丹生物浓度处在同一范围，这显示，两者会对健康和环境造成同等水平的不利影响。此外，在与经证实的哺乳动物无毒性反应剂量数据进行比较后发现，若干物种测量数据的上限处于同一数量级；从而增加了与硫丹长程迁移有关的可能风险。

最后，除硫丹硫酸盐外的硫丹代谢物的作用很少被关注。硫丹内酯与硫丹母异构体有着相同的慢性无可见效应浓度值。硫丹内酯产生于羧酸和/或羟基醚的降解过程。如果每种代谢物的毒性都流入降解/代谢过程，则结果是一条双相曲线。在初始降解过程中，即降解至硫丹硫酸盐的阶段，生物累积潜力增加，毒性保持不变或略有下降；在进一步的降解过程中，毒性和生物累积潜力明显下降，随着进一步的降解，硫丹内酯形成，使得毒性和生物累积潜力再次上升。

4. 结论陈述

一些国家已禁止或限制使用硫丹，但其他国家仍在广泛使用硫丹。

据报告，北极极地地区的空气中充满了硫丹。在 1993 年初至 1993 年中这段期间，北极空气监测站所汇报的硫丹（未说明异构体）浓度有所增加，并一直到 1997 年末仍旧保持这一浓度水平。与其他已逐渐减少使用的有机氯农药不同的是，硫丹在北极的平均浓度在过去 5 年中没有发现明显变化。

硫丹异构体的快速实地消散与其挥发性有关，并受到在大气中的长程飘移的影响。对实验数据、模型和监测结果进行综合后，证实了持久性，特别是在寒冷地区的持久性，和生物累积潜力。硫丹会对人类和环境产生极高的毒性，而且有证据表明，这与人类受到的某些影响具有相关性。但是，有关遗传毒性和内分泌紊乱方面的信息并不完全令人信服。基于这种固有性质并考虑到硫丹普遍出现在偏远地区的不同环境区划和生物群中，加上由于缺乏对保留硫丹化学结构的代谢物的作用的足够了解而产生的不确定性，得出如下的结论：由于硫丹在环境中会发生长程飘移，因此可能会对人类健康和环境产生重大不利影响，因此需要采取全球行动。

5 参考文献

- Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Leménach K, Peluhet L, Tarazona JV. 2008. A model for estimating the potential biomagnification of chemicals in a generic food web: preliminary development. *Environ Sci Pollut Res Int.*;15(1):31-40.
- Atkinson R, Guicherit R, Hites RA, Palm W U, Seiber JM, de Voogt P. 1999. Transformation of Pesticides in atmosphere : A state of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*;115, 219-243
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Register). Toxicological Profile for Endosulfan, September 2000. Available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>
- Australia, National Registration Authority for Agriculture and Veterinary Chemical (1998) preliminary review of endosulfan. Evaluation of the Mammalian Toxicology and Metabolism/Toxicokinetics, 183-190***
- Bajpayee M, Pandey AK, Zaidi S, Musarrat J, Parmar D, Mathur N, Seth PK, Dhawan A. 2006. DNA damage and mutagenicity induced by endosulfan and its metabolites. *Environ Mol Mutagen.* Dec; 47(9):682-92
- Barrie, L.A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey, T. Bidleman. 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Tot. Environ.* 122, 1-74
- Beauvais SL, Silva MH, Powell S. 2009. Human health risk assessment of endosulfan. Part IV: Occupational reentry and public non-dietary exposure and risk. *Regul Toxicol Pharmacol.* Sep 3
- Becker, L., Scheringer, M., Schenker, U., Hungerbühler, K. (2009) Investigation of the environmental persistence and long-range transport of endosulfan with the CliMoChem model. Report, Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Available from <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads>
- Bengston Nash SM, Poulsen AH, Kawaguchi S, Vetter W, Schlabach M. 2008. Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*) from the eastern Antarctic sector: A baseline study. *Sci Total Environ* 407(1):304-14.
- Bentzen TW, Muir DCG, Amstrup SC, O'Hara TM. 2008. Organohalogen concentrations in blood and adipose tissue of Southern Beaufort Sea polar bears. *Sci Total Environ* 406:352-67.
- Berntssen MH, Glover CN, Robb DH, Jakobsen JV, Petri D. 2008. Accumulation and elimination kinetics of dietary endosulfan in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquat Toxicol.*; 86(1):104-11.
- Bidleman, D.F., Cotham, W.E., Addison, R.F., Zinck, M.E. 1992. Organic contaminants in the Northwest Atlantic atmosphere at Sable Island, Nova Scotia 1988-89. *Chemosphere* 24, 1389-1412
- Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings. 1981. Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. *J. of Marine Research* (39), 443-464
- Bidleman, T.F., R.L. Falconer, M.D. Walla. 1995. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T. Canada. *Sci. Tot. Environ.* 160/161, 55-63
- Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donals, B. Rosenberg. 1998 Accumulation of Persistent Organochlorine Compounds in mountains of Western Canada. *Nature* 395: 585-588
- Bostanian Noubar J; Akalach Mohammed 2004. The contact toxicity of indoxacarb and five other insecticides to *Orius insidiosus* (Hemiptera: Anthocoridae) and *Aphidius colemani* (Hymenoptera: Braconidae), beneficials used in the greenhouse industry. *Pest management science*; 60(12):1231-6
- Brown, Trevor N., and Frank Wania. 2008. Screening Chemicals for the Potential to be Persistent Organic Pollutants: A Case Study of Arctic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (14), 5202-5209
- Brun G.L. Howell G.D. H. J. O'Neil. 1991. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. *Environ. Sci. Technol.* 27 : 910-914.
- Brunelli E, Bernabò I, Berg C, Lundstedt-Enkel K, Bonacci A, Tripepi S. 2009. Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in *Bufo bufo* tadpoles. *Aquat Toxicol.*; 91(2):135-42
- Buerkle 2003 Endosulfan -Evaluation of estimation of half file in atmosphere MRID 46029902 END. CropLife submission.
- California Department of Pesticide Regulation, Environmental Hazard Assessment Program (EHAP), United States Geological Survey (USGS), and the Central Valley Regional Water Quality Control Board carried out pesticide monitoring studies for surface water (CDPR 2000).

- Carrera G., P., Fernandez, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner. 2002. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2581-2588.
- Chan MP, Morisawa S, Nakayama A, Kawamoto Y, Sugimoto M, Yoneda M. 2006. A physiologically based pharmacokinetic model for endosulfan in the male Sprague-Dawley rats. *Environ Toxicol.*; 21(5):464-78.
- Chatterjee S, Kumar V, Majumder CB, Roy P. 2008. Screening of some anti-progestin endocrine disruptors using a recombinant yeast based in vitro bioassay. *Toxicol In Vitro.*;22(3):788-98
- Chernyak S.M., C.P. Rice, L.L. McConnell. 1996. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas. *Marine Pollution Bulletin* 22 (5), 410-419
- Chowdhury AG, Das C, Kole RK, Banerjee H, Bhattacharyya A. 2007. Residual fate and persistence of endosulfan (50 WDG) in Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Environ Monit Assess.*; 132(1-3):467-73.
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2006. Insecticide dissipation after repeated field application to a Northern Thailand Ultisol. *J Agric Food Chem.*; 54(22):8551-9
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2008. Field aging of insecticides after repeated application to a northern Thailand ultisol. *J Agric Food Chem.*; 56(20):9555-62.
- De Wit, C.A., A.T. Fisk, K.E. Hobbs, D.C.G. Muir. Levels, trends and effects of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic environment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- DeLorenzo ME, Taylor LA, Lund SA, Pennington PL, Strozier ED, Fulton MH. 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch Environ Contam Toxicol.*;42(2):173-81.
- Dionne, E. (2002) Endosulfan: The Chronic Toxicity to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) During Full Life-Cycle Exposure: Lab Project Number: 13726.6140: B004189. Unpublished study prepared by Springborn Smithers Laboratories. 142 p. EPA MRID 45868601
- Drooge van, B.;L., J.O. Grimalt. 2004. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European High-Mountain areas (Central Pyrenees and High Tatra). *Environ. Sci. Technol.* 38: 3525-3532
- Durukan P, Ozdemir C, Coskun R, Ikizceli I, Esmoaglu A, Kurtoglu S, Guven M. 2009. Experiences with endosulfan mass poisoning in rural areas. *Eur J Emerg Med.*;16(1):53-6.
- EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to endosulfan as undesirable substance in animal feed Question N° EFSA-Q-2003-066 The EFSA Journal (2005) 234, 1 – 31
- Export Import Data Bank. Export: Commodity-wise all countries. Commodity 38081018. Endosulfan technical. Government of India, Ministry of Commerce & Industry, Department of Commerce, <http://commerce.nic.in/eidb/Default.asp>.
- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization), 1998. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Endosulfan, part II, toxicology. Available at: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v098pr08.htm>
- Franz, T.P., D.J. Gregor, S.J. Eisenreich. 1997. Snow deposition of atmospheric organic chemicals in: Baker, J.E. editor. Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters. Pensacola, FL: Society for Environmental Toxicology and Chemistry 73-107
- Gabrielsen G.W., L.B. Knudsen, M. Schlabach. 2005. Organic Pollutants in Northern Fulmars (*Fulmarus glacialis*) from Bjørnøya SPFO-Report 922/2005
- GFEA (German Federal Environment Agency). 2007. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutants. German Federal Environment Agency. Umweltbundesamt, Berlin. http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf
- Glin LJ, Kuiseau J, Thiam A, Vodouhe DS, Dinham B, Ferrigno S. 2006. Living with Poison: Problems of Endosulfan in West Africa Cotton Growing Systems. Pesticide Action Network UK, London.
- Girón-Pérez MI, Montes-López M, García-Ramírez LA, Romero-Bañuelos CA, Robledo-Marengo ML. 2008. Effect of sub-lethal concentrations of endosulfan on phagocytic and hematological parameters in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Bull Environ Contam Toxicol.*; 80(3):266-9

- Glover CN, Petri D, Tollefsen KE, Jørum N, Handy RD, Berntssen MH. 2007. Assessing the sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan exposure using tissue biochemistry and histology. *Aquat Toxicol.*; 84(3):346-55
- Gregor, D.J., W. Gummer. 1989. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and PCB in Canadian Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5), 561-565
- Hafner, W. D. and Hites, R. A. 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3764-3773.
- Hageman K.J., Simonich S. L., Campbell D.H. Wilson G.R., and D.H. Landers. 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic use pesticides in snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 3174-3180.
- Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, B. Pastukhov. 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution* 102, 51-62
- Hansen, D.J., G.M. Cripe. Interlaboratory comparison of the Early Life-Stage Test using sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*). In: *Aquatic Toxicity and Risk Assessment*, edited by M.A.
- Harman-Fetcho, J.A., L.L. McConnell, C.P. Rice, and J.E. Baker. 2000. Wet deposition and air–water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34:1462–1468.
- Harris, M.L.; Van den Heuvel, M.R.; Rouse, J.; Martin, P.A.; Struger, J.; Bishop, C.A.; Takacs, P. Pesticides in Ontario: 2000. A Critical Assessment of Potential Toxicity of Agricultural Products to Wildlife, with Consideration for Endocrine Disruption. Volume 1: Endosulfan, EBDC fungicides, Dinitroaniline herbicides, 1,3-Dichloropropene, Azinphos-methyl, and pesticide mixtures. Technical Report Series No.340. Canadian Wildlife Service, Ontario Region.
- Hobbs, K.E., D.C.G. Muir, E.W. Born, R. Dietz, T. Haug, T. Metcalfe, C. Metcalfe, N. Øien. 2003. Levels and patterns of persistent organochlorines in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) stocks from the North Atlantic and European Arctic. *Environmental Pollution* 121 (2), 239-252
- Hoh, E.; Hites, R. A. 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4187-4194.
- Hung H, et al. 2009. Atmospheric Monitoring of Organic Pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. *Science of the Total Environment* (accepted for publication)
- Hung H., Halsall C.J., Blanchard P., Li H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ Sci Technol.* 36:862-868
- INIA 1999-2004. Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.) including addenda. Available at <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC4/Convention/tabid/359/Default.aspx>***
- Jantunen L.M. Mannd T.F. Bidleman. 1998. Organochlorine Pesticides and Enantiomers of Chiral Pesticides in the Arctic Ocean Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35 218-228
- Jayashree R, Vasudevan N. 2007. Persistence and distribution of endosulfan under field condition. *Environ Monit Assess.* Aug;131(1-3):475-87
- Jergentz S, Mugni H, Bonetto C, Schulz R. 2004. Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol.*;46(3):345-52
- Jia, H., Li, Y.-F., Wang, D., Cai, D., Yang, M., Ma, J., Hu, J. (2009a) Endosulfan in China 1: gridded usage inventories, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 295–301
- Jia, H., Sun, Y., Li, Y.-F., Tian, C., Wang, D., Yang, M., Ding, Y., Ma, J. (2009b) Endosulfan in China 2: emissions and residues, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 302–311
- Jones W. 2002. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems. Reference: C022921. EU Additional Information Dossier.
- Jones W. 2003. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems (under acid conditions). Reference: C031060. EU Additional Information Dossier.

- Jonsson, C.M., M.C.F. Toledo. 1993. Bioaccumulation and elimination of endosulfan in the fish Yellow Tetra (*Hypessobrycon bifasciatus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50(4), 572-577.
- Kang HS, Gye MC, Kim MK. 2008. Effects of endosulfan on survival and development of *Bombina orientalis* (Boulenger) embryos. *Bull Environ Contam Toxicol.*; 81(3):262-5
- Kelly BC. 2005. Bioaccumulation potential of organic contaminants in an arctic marine food web. School of resource and environmental Management. PhD thesis, Simon Fraser University, Vancouver BC, pp. 486
- Kelly BC, Gobas FAPC. 2003. An arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 37(13):2966-74.
- Kelly BC, Ikonou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science* 317:236-9.
- Kelly, Barry C., and Frank A. P. C. Gobas. 2003. An Arctic Terrestrial Food-Chain Bioaccumulation Model for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (13), 2966-2974
- Kelly, Barry C., Michael G. Ikonou, Joel D. Blair, Anne E. Morin, Frank A. P. C. Gobas. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, 317, p. 236
- Kishi M. 2002 Acutely Toxic pesticides. Report submitted to IFCS Workgroup. International Forum On Chemical Safety. <http://www.who.int/heli/risks/toxics/bibliographyikishi.pdf>
- Konoplev, A., P. Fellin, H. Li, P. Blanchard, H. Hung, D. Samsonov, G. Stern. 2002. Monitoring of POPs in Arctic Ambient Air: Initial results from Anderma (Russia) and Preliminary Assessment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- Kumar S, Habib K, Fatma T. 2008. Endosulfan induced biochemical changes in nitrogen-fixing cyanobacteria. *Sci Total Environ.*; 403(1-3):130-8. Epub 2008 Jun 26
- LeNoir JS, McConnell LL, Fellers GM, Cahill TM, Seiber JN. 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountain Range, USA. *Environ Toxicol Chem* 18:2715-2722.
- Li J, Zhu T, Wang F, Qiu XH, Lin WL. 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol Environ Saf* 63(1):33-41.
- Li, Y. F. and R. MacDonald, 2005, Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review, *the Science of the Total Environment*, 342, 87-106
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Majewski M.S. and P.D. Capel . 1995. Pesticides in the atmosphere- distribution, Trends, and Governing Factors. Ann Arbor Press, Chelsea, USA.
- McConnell, L.L., J.S. Lenoir, S. Datta, and J.N. Seiber. 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(10), 1908-1916.
- Meakin, S. What's New with POPs Research in the Arctic Northern Perspectives 26 (1), 6-7 (2000)
- Menone ML, Pesce SF, Diaz MP, Moreno VJ, Wunderlin DA. 2008. Endosulfan induces oxidative stress and changes on detoxication enzymes in the aquatic macrophyte *Myriophyllum quitense*. *Phytochemistry*; 69(5):1150-7
- Moon JM, Chun BJ. 2009. Acute endosulfan poisoning: a retrospective study. *Hum Exp Toxicol.* 28:309-16.
- Morris AD, Sturman S, Solomon KR, Teixeira C, Epp J, Wang X. 2008. Current use pesticide bioaccumulation in a Canada Arctic seal (*Phoca hispida*) food web. Presented at the Arctic Change Conference, Québec, Canada
- Morris A.D., D.C.G. Muir, K.R. Solomon, C. Teixeira, J. Epp, A.T. Fisk, R. Letcher, and X. Wang. 2008. Current-use pesticide bioaccumulation in Canadian Arctic ringed seal (*Phoca hispida*) food webs. Presented at Arctic Change 2008, Quebec, Canada, December 2008.
- Muehlberger, B., Lemke, G. 2004. Endosulfan and metabolites, partition coefficient 1-octanol/water (HPLC-method), endosulfan hydroxy carboxylic acid, sodium salt; endosulfan hydroxy ether; endosulfan lactone; endosulfan sulfate; endosulfan ether; beta-endosulfan, alpha-endosulfan. Bayer CropScience, Doc. No. C042001.

- Muir, Derek C.G., Camilla Teixeira, and Frank Wania. 2004. Empirical and modelling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 2421-2432
- Ngabè, B., T.F. Bidleman. 2001. Endosulfan in the Atmosphere, Review and Evaluation. Report for Center of Coastal Environmental Health and Biomolecular Research, National Ocean Service, national Oceanic and Atmospheric Administration, Charleston, SC 29412, U.S.A. (2001)
- NIOH. 2003. Final Report of the Investigation of Unusual Illnesses Allegedly Produced by Endosulfan Exposure In Padre Village of Kasargod District (N Kerala). National Institute of Occupational Health, Indian Council for Medical Research, Ahmedabad
- Palma P, Palma VL, Matos C, Fernandes RM, Bohn A, Soares AM, Barbosa IR. 2009. Effects of atrazine and endosulfan sulfate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*. *Chemosphere.*; 74(5):676-81.
- Patton G.W., Walla M.D. Bidleman T.F. B.T. Hargrave. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian high Arctic. *Tellus* 41 B: 243-255.
- Patton, G.W., D.A. Hinckley, M.D. Walla, T.F. Bidleman. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus*, 41B, 243-255
- Pennington, P.L., DeLorenzo, M.E., Lawton, J.C., Strozier, E.D., Fulton, M.H., and G.I. Scott. 2004. Modular Estuarine Mesocosm Validation: Ecotoxicological Assessment of direct effects with a model compound endosulfan. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 298: 369-387
- Performance of Chemical & Petrochemical Industry at a Glance (2001-2007). Monitoring and Evaluation Division, Department of Chemicals & Petrochemicals, Ministry of Chemicals & Fertilizers, Government of India, New Delhi. <http://www.chemicals.nic.in/stat0107.pdf>.
- Petri D, Glover CN, Ylving S, Kolås K, Fremmersvik G, Waagbø R, Berntssen MH. 2006. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters. *Aquat Toxicol.*; 80(3):207-16
- Raikwar, M. K., Nag, S. K., Tirthankar Banerjee, Shah, N. K.-Persistence behaviour of endosulfan in fodder maize. *Pesticide Research Journal*. Indian Grassland and Fodder Research Institute, Jhansi 284 003, U.P., Society of Pesticide Science India
- Roseneau DG, Becker PR, Vander Pol SS, Day RD, Point D, Simac KS, Moors AJ, Ellisor MB, Pugh RS, York GS. 2008. Expanding the Seabird Tissue Archival and Monitoring Project (STAMP) in the North Pacific: Geographic Patterns in Contaminant Residues in Seabird Eggs Used in Rural Subsistence Diets. North Pacific Research Board Project Final Report (NPRB Project 0534). [http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20\(Mar%202008\)%20\(2\).pdf](http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20(Mar%202008)%20(2).pdf)
- Satar S, Sebe A, Alpay NR, Gumusay U, Guneyel O. 2009. Unintentional endosulfan poisoning. *Bratisl Lek Listy.*;110(5):301-3.
- Schane, 2002. [14C]-Endosulfan formulated as emulsifiable concentrate (352g/l endosulfan): outdoor aquatic microcosm study of the environmental fate and ecological effects. Springborn Laboratories. 500pp.
- Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K., Hungerbuehler, K. (2000), Investigation of the cold condensation of persistent organic chemicals with a global multimedia fate model, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1842-1850
- Schimmel, S.C. et al.1977. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan in estuarine animals. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*, edited by F.L. Mayer, J.L. Hamelink, 1stSymp. ASTM STP 634, Philadelphia (PA), 241-252
- Shen L., F. Wania, F. Lei, Y.D., D.C.G Muir and T. Bidleman. 2005. Atmospheric distribution and long range transport behavior of organochlorine pesticides in north America. *Environ. Sci. and Technol.* 39: 409-420
- Stoker C, Beldoménico PM, Bosquiazzo VL, Zayas MA, Rey F, Rodríguez H, Muñoz-de-Toro M, Luque EH. 2008. Developmental exposure to endocrine disruptor chemicals alters follicular dynamics and steroid levels in *Caiman latirostris*. *Gen Comp Endocrinol.*; 156(3):603-12
- Sun P., Basu I., Blanchard P., Backus S.M., Brice K. L., Hulting M.L., Hites R.A. 2003. temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the great lakes: IADN results through 2003. Environment Canada and the United States Environmental Protection Agency, Chicago IL
- Sun P., P. Blanchard, K. B. Kenneth, and R.A. Hites. 2006. Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: temporal and spatial trends. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 6587-6593

Survey of Chemical Contaminants in Fish, Invertebrates, and Plants Collected in the Vicinity of Tyonek, Seldovia, Port Graham, and Nanwalek in Cook Inlet, Alaska. December 2003. Prepared by the U.S. Environmental Protection Agency Region 10 Office of Environmental Assessment (EPA 910-R-01-003).

<http://yosemite.epa.gov/r10/oea.nsf/Risk+Assessment/Cook+Inlet+Seafood+Study>

Tellez-Bañuelos MC, Santerre A, Casas-Solis J, Bravo-Cuellar A, Zaitseva G. 2008. Oxidative stress in macrophages from spleen of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of endosulfan. *Fish Shellfish Immunol.*

UNECE

(2009) <http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg5.2009.7.e.pdf>

UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-A6.English

USEPA, 2007. Appendix 1 to 2007 Addendum: Environmental Fate and Ecological Risk Assessment of Endosulfan. USEPA, 101pp.

Varayoud J, Monje L, Bernhardt T, Muñoz-de-Toro M, Luque EH, Ramos JG. 2008. Endosulfan modulates estrogen-dependent genes like a non-uterotrophic dose of 17beta-estradiol. *Reprod Toxicol.*; 26(2):138-45.

Vig K, Singh DK, Sharma PK. 2006. Endosulfan and quinalphos residues and toxicity to soil microarthropods after repeated applications in a field investigation. *J Environ Sci Health B.*; 41(5):681-92

Vilanova R, Fernández P, Martínez C, Grimalt JO. 2001. Organochlorine pollutants in remote mountain lake waters. *J Environ Qual.* Jul-Aug; 30(4):1286-95. Vorkamp K, Riget F, Glasius M, Pecseli M, Lebeuf M, Muir D. 2004. Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota. *Sci Total Environ* 331(1-3):157-75.

Wania F, Mackay D, 1993a. Global fractionation and cold condensation of low volatile organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10-18

Watson CS, Bulayeva NN, Wozniak AL, Alyea RA. 2007. Xenoestrogens are potent activators of nongenomic estrogenic responses. *Steroids.*; 72(2): 124–134

Weber J, Halsall CJ, Muir DC, Teixeira C, Burniston DA, Strachan WM, Hung H, Mackay N, Arnold D, Kylin H. 2006. Endosulfan and gamma-HCH in the arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange. *Environ Sci Technol.*; 40(24):7570-6

Weber J, Halsall C.J., Muir D., Teixeira C., Small J., Solomon K., Hermanson M., Hung H., Bidleman T. 2009. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ. In press*

Wessel N, Rousseau S, Caisey X, Quiniou F, Akcha F. 2007. Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, 17alpha-ethinylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigas* embryos. *Aquat Toxicol.*; 85(2):133-42

Wesseling C, Corriols M, Bravo V. 2005. Acute pesticide poisoning and pesticide registration in Central America. *Toxicol Appl Pharmacol* 207(2 Suppl 1):697-705