



关于持久性有机污染物的 斯德哥尔摩公约

Chinese
Original: English

持久性有机污染物审查委员会

第十二次会议

2016年9月19日至23日，罗马

持久性有机污染物审查委员会第十二次会议工作报告

增编

三氯杀螨醇风险简介

持久性有机污染物审查委员会第十二次会议在 POPRC-12/1 号决定中，以秘书处说明（UNEP/POPS/POPRC.12/2）中所载并经会议期间修订的草案为基础，通过了三氯杀螨醇风险简介。所通过的风险简介案文载于本增编附件，未经正式编辑。

附件

三氯杀螨醇

风险简介

2016年9月

目录

执行摘要	4
1. 导 言	6
1.1 化学特性	7
1.2 审查委员会就附件 D 资料得出的结论	11
1.3 数据来源	12
1.4 国际公约下的化学品状况	12
2. 与风险简介有关的资料概述	13
2.1 来源	13
2.1.1 生产、贸易、库存	13
2.1.2 用途	14
2.1.3 向环境释放	15
2.2 环境归宿	16
2.2.1 持久性	16
非生物降解	16
生物降解	17
监测数据	19
持久性总结	20
2.2.2 生物累积性	20
基于物理化学特性的筛选评估	20
对水生生物的生物浓缩和生物累积研究	21
毒理作用及代谢研究	21
评估生物浓缩和生物放大模型及监测数据	22
生物累积性总结	23
2.2.3 远距离环境迁移潜力	23
2.3 接触情况	25
2.3.1 环境监测数据	25
2.3.2 人类接触情况	28
2.4 关注终点的危险评估	30
对水生生物的不利影响	30
对陆生生物的不利影响	31
生态毒性影响总结	32
对人类健康的不利影响	32
流行病学研究	35
对人类的神经毒性	36
免疫毒性	36
内分泌干扰	36
3. 信息综述	38
4. 结论综述	41
5. 参考文献	42

执行摘要

1. 三氯杀螨醇是一种有机氯农药，由两种异构体（*p,p'*-三氯杀螨醇和*o,p'*-三氯杀螨醇）组成。三氯杀螨醇原药由 80-85%的*p,p'*-三氯杀螨醇、15-20%的*o,p'*-三氯杀螨醇及不定含量的滴滴涕和其他杂质组成。若干国家对商用三氯杀螨醇中的 Σ 滴滴涕含量作出了相关规定。粮农组织/世卫组织的 123/TC/S/F规定（1992年）要求 Σ 滴滴涕含量少于 0.1%。澳大利亚、巴西、加拿大、日本、欧盟和美国的这一限量为 0.1%。三氯杀螨醇自 20 世纪中叶作为杀螨农药销售以来，主要用于东亚和东南亚、地中海海岸以及北美洲和中美洲。许多国家限制或禁止使用三氯杀螨醇，过去十年中用量大幅减少（从 2000 年到 2012 年下降约 80%）。

2. 尽管实验数据显示，三氯杀螨醇在 pH 值呈中性和碱性条件下较快发生水解，在这些条件下，三氯杀螨醇不会持久存在于水或沉积物中，但三氯杀螨醇被认为在酸性条件下具有持久性，原因是 *p,p'*-三氯杀螨醇（主要异构体，占 80-85%）在 pH 值为 5 的无菌水中满足持久性标准（环境署，2014 年）。根据提供的证据，三氯杀螨醇可能为自然酸性条件的水体带来担忧。并且，有多个土壤模拟测试的证据显示其在土壤中具有持久性，某些测试的结果表明半衰期超过 180 天。佛罗里达州和加利福尼亚州的田间土壤消散研究报告称，三氯杀螨醇的消散半衰期为 7 至 113 天（美国环保局，1998 年）。实验证据表明，非生物和生物降解都取决于受纳环境空间的 pH 值，且在酸性条件下降解半衰期较长。若干实验室研究报告称，三氯杀螨醇具有低矿化作用（美国环保局，2009 年）。最近的监测数据表明三氯杀螨醇具有足够持久性可沿河排入公海，而且在几十年前的深层沉积物中检测到了三氯杀螨醇。一项研究在偏远地区监测到了三氯杀螨醇（Zhong 等人，2012 年）。

3. 根据《远距离越境空气污染公约》设立的联合国欧洲经委会持久性有机污染物工作队总结称，风险简介提供的信息足以证明三氯杀螨醇根据执行机构第 1998/2 号决定的基于在 pH 值为 5 或以下水中半衰期的参考值具有持久性。联合国欧洲经委会工作队得出结论，“依据来自北极的持久性、生物累积性、毒性和空气监测数据，有足够的资料表明，该物质很可能由于远距离大气迁移对人类健康和（或）环境造成显著的不良影响”。该结论还包含一位专家的反对意见。因此可得出结论，三氯杀螨醇具有足够持久性，因而足以有理由考虑将其列入该《公约》适用范围。

4. 据称三氯杀螨醇辛醇-水分配系数对数值为 3.5 至 6.06。实验数据已证实，三氯杀螨醇在水生生物中具有生物浓缩潜力。据称蓝鳃太阳鱼和鲤鱼的生物浓缩系数为 6,100 至 10,000。如果考虑到稳态因素，蓝鳃太阳鱼的生物浓缩系数为 25,000。在对于黑头呆鱼的一次完整生命周期测试中，观察到的最高生物浓缩系数值为 43,000。鱼组织中的三氯杀螨醇排出缓慢，半衰期为 33 天，这也体现出生物浓缩系稳态数值较高。模拟估计表明，三氯杀螨醇能够以模拟生物浓缩系数大于 5,000 升/千克湿重的速度在水生物种中累积。在持久性有机污染物筛选评估中，辛醇/水分配系数、辛醇/空气分配系数是衡量陆生动物潜在生物累积性的指标，这些系数表明若不考虑到代谢因素，可能在陆生物种中发生生物累积。据称哺乳动物的半衰期约为 14 天。

5. 三氯杀螨醇风险简介将降解产物纳入考虑。持久性高于三氯杀螨醇的主要三氯杀螨醇降解产物包括 DCBP（二氯苯甲酮）、FW-152（2,2-二氯-1,1-双（4-氯苯基）乙醇）、DCBH（二氯二苯甲醇）、OH-DCBP（3-羟基-二氯苯甲酮）以及 DCBA（二氯苯甲酸）。在一份有关水/沉积物的研究中，DCBP、

FW-152 和DCBH发生累积，因此可列为在沉积物中具有持久性。美国环保局（2009年）认为，*p,p'*-三氯杀螨醇及其主要降解物在土壤中的半衰期为 313 天，而*p,p'*-三氯杀螨醇在微碱性条件下的半衰期为 32 天。代谢物的模拟辛醇/水分配系数对数值低于筛分值（5）。美国环保局（2009年）引用的三氯杀螨醇代谢物（DCBP、FW-152、DCBH和OH-DCBP）估计辛醇/水分配系数对数值为 3.96 到 4.89（EPISuite4.0 版本软件）。Kelly等人（2007年）指出，三氯杀螨醇在陆地食物链中的生物放大作用特别相关，因为三氯杀螨醇有很高的辛醇/空气分配系数对数值。Kelly等人（2007年）和欧洲化学品管理局（2008年）认为，代谢物的辛醇/水分配系数对数值以及辛醇/空气分配系数对数值所处范围表明，陆生生物体的生物累积潜力很高。在缺乏实验数据的情况下，代谢物*o,p'*-FW-152 的在一个定量构效关系模型下的估计生物浓缩潜能值较高（鱼类的生物浓缩系数为 5 888 升/千克）。虹鳟鱼中*p,p'*-DCBP和*p,p'*-FW-152 的急性半数致死浓度毒性值大于 2.29 毫克/升，而 0.24 毫克/升就表示*p,p'*-FW-152 对鱼类有剧毒。代谢物*p,p'*-DCBP在体外测试中表现出强效抗雄激素活性。在代谢物的总体持久性、远距离迁移潜力、典型迁移距离和转移效率方面，可得出如下结论：尽管代谢物的总体持久性低于*p,p'*-滴滴涕、艾氏剂和狄氏剂，代谢物的远距离迁移潜力估算值与以上已知的持久性有机污染物相当或更高。值得注意的是代谢物FW-152 满足附件D中持久性、生物累积性、毒性污染物标准，而三氯杀螨醇的残留（包括FW-152）可能满足远距离迁移标准。

6. 物理化学资料中的筛选资料、在空气中的估计降解半衰期、远距离迁移模型的应用以及偏远地区的监测资料已证实三氯杀螨醇远距离迁移的可能性。通过羟基自由基进行大气氧化是一种清除大气中三氯杀螨醇的潜在途径。半衰期取决于羟基自由基浓缩情况，范围为 3.1 至 4.7 天。

7. 远距离迁移模型的结果显示，三氯杀螨醇能迁移至偏远地区，并产生中度影响。模拟显示，在北极环境中具有较高的富集能力。尽管来自偏远地区的监测资料有限，利用远距离迁移模型可观察到其通过空气和海水迁移至高纬度北极地区，这说明可在远离排放源的地区检测到三氯杀螨醇。文献中没有关于偏远地区生物群的测量数据，由此及其他原因，对三氯杀螨醇进行适当分析存在困难。

8. 在近期大部分环境监测研究中，并非直接测量三氯杀螨醇含量，但测量出的滴滴涕异构体比率（*o,p'*-滴滴涕/ *p,p'*-滴滴涕）表明施用了三氯杀螨醇，因而可得出结论，三氯杀螨醇是目前滴滴涕污染的一大来源，至少在使用三氯杀螨醇的地区如此。然而，利用异构体比率决定三氯杀螨醇是否为滴滴涕环境负荷的来源时，应考虑到这些异构体的环境归宿特征。使用异构体比率来确定滴滴涕来源（滴滴涕原药或三氯杀螨醇）受到两种异构体在各种媒介和不同水溶性和蒸气压下异构体不同降解的影响。因此，以比率来确定滴滴涕来源应谨慎使用。

9. 根据《全球统一制度》对环境危害的分类，三氯杀螨醇为对水生生物有剧毒(H400)，而且对水生生物有剧毒并具有长期持续影响(H410)。已观察到，对不同鱼类的最低急性（96 小时半数致死浓度）和慢性（95 天无观测效应浓度）影响分别为 0.012 和 0.0044 毫克/升。

10. 三氯杀螨醇已表现出生殖效应，如蛋壳薄化和鸟类的雄性胚胎雌性化。鸟蛋中检测到的三氯杀螨醇、DCBP和FW-152 表明，三氯杀螨醇可母源性传递给后代。已在多种环境空间和生物群中检测到三氯杀螨醇。关于三氯杀螨醇的

急慢性影响，实验室得出的三氯杀螨醇效应浓度（如，无观测效应浓度_{鱼类}为 0.0044 毫克/升），在三氯杀螨醇使用地区的水体中检测到的环境浓度（0.0009 – 0.0058 毫克/升，Bishnu 等人，2009 年）表明，有可能对地方和区域层面的野生生物产生不利影响。

11. 研究了三氯杀螨醇在实验室啮齿动物体内的代谢作用。吸收后，三氯杀螨醇优先分布在脂肪组织，但也分布在肌肉、肺、睾丸、肝脏、肾脏、大脑和心脏，主要通过粪便排出。研究表明，三氯杀螨醇在雌性啮齿动物体内更多分布在脂肪组织中。在人体中，已在母乳、血液、初乳和脂肪组织中检测到三氯杀螨醇或降解产物，含量较低，以纳克/克和纳克/毫升计。（Haraguchi 等人，2009 年；Lessenger 和 Riley，1991 年；Wang 等人，2011 年；Lucardo 等人，2013 年b；Wang 等人，2014 年）。检测到脂肪组织中浓度最高，为 559 纳克/克（Wang 等人，2011 年）。

12. 三氯杀螨醇对哺乳动物具有中度急性毒性；常见中毒迹象包括自发活动减少；共济失调；怠惰；嗜睡；虚脱以及阵发性震颤。慢性毒性影响涉及肝脏、甲状腺、肾上腺、大脑、心脏和睾丸。近期一些体外研究表明，三氯杀螨醇与内分泌系统、蛋白结合活性、酶诱导存在相互作用，并与其他化学物质相互干扰。欧洲制定了内分泌干扰物质的优先清单，以协助对最高优先度的此类物质采取行动。被考虑的子类别包括：类别 1（在采用未经阉割的动物进行试验时，有证据表明至少对一种动物产生了内分泌干扰作用）、类别 2（至少可根据一些生物活性体外证据，证明存在内分泌干扰）或类别 3（无内分泌干扰作用的证据或没有已知数据）。根据对现有证据的审查，三氯杀螨醇针对野生动物被列为类别 2，针对人类被列为类别 3（DHI，2007 年）。后来，Kortenkamp 等人（2012 年）也对三氯杀螨醇在欧洲更广泛的潜在内分泌干扰物质的评估中作为例子研究，该研究也提到了 Roberts（2007 年）关于三氯杀螨醇在儿童中通过内分泌干扰机制导致发育神经毒性的一项研究。

13. 若干证据证实其神经毒性、免疫效应和生殖效应。国际癌症研究机构（1998 年）有关三氯杀螨醇的评估发现，无法对三氯杀螨醇的诱变性做出整体评估；有限证据表明，三氯杀螨醇对实验动物具有致癌性，但评估其对人类致癌性的数据不足。近期流行病学研究表明，前列腺癌发病率上升与接触三氯杀螨醇有关。若干流行病学研究指出，三氯杀螨醇接触与男性前列腺癌及儿童白血病、何杰金氏病和自闭症之间存在关联。这些研究存在局限性，无法得出明确的因果关系。这些流行病学研究表明存在以下担忧：人类接触三氯杀螨醇也可能产生相关不利影响。消费者风险评估已清楚表明，超出可接受的接触限量几个数量级（欧盟食品安全局，2011 年）。

14. 根据其固有特性，三氯杀螨醇在其远距离环境迁移中可能会对环境产生不利影响并可能导致对人类健康的重大不利影响，因此有必要采取全球行动。

1. 引言

15. 2013 年 5 月，欧洲共同体及其成员国提交了一份关于将三氯杀螨醇列入《斯德哥尔摩公约》附件 A、B 和（或）C 的提案，2013 年 10 月和 2014 年分别举行的持久性有机污染物审查委员会第九次和第十次会议审议了该提案。

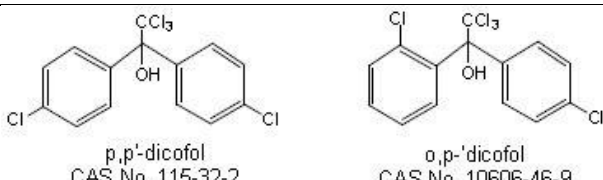
16. 三氯杀螨醇是一种有机氯化杀螨农药，1955 年开始用作商业用途（世卫组织，1996 年）。该物质主要用于东亚和东南亚、地中海海岸以及北美和中美洲（Li 等人，2014 年a）。三氯杀螨醇的预期用途包括水果、蔬菜、观赏植物、

大田作物、棉花、圣诞树种植园以及非农业室外建筑（美国环保局，1998年；Li等人，2014年a）。关于在目标生物中的作用方式，世界卫生组织（1996年）报告称，三氯杀螨醇刺激神经信号的轴突传导，并认为这与中枢神经系统中的ATP酶抑制有关。中毒迹象与中枢神经系统抑郁相吻合。然而，杀虫剂抗药性行动委员会将关于三氯杀螨醇效力的作用方式划分为未知或不确定（杀虫剂抗药性行动委员会，2008年；美国环保局转引，2009年）。Sanchez等人（2010年）报告称，三氯杀螨醇是一种线粒体电子传递抑制剂。

1.1 化学特性

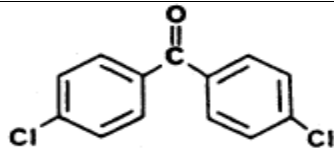
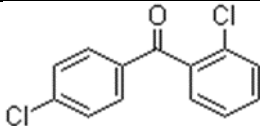
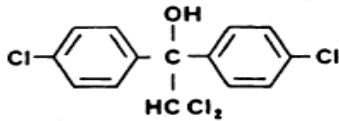
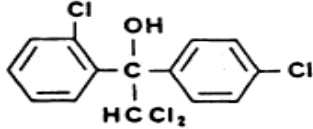
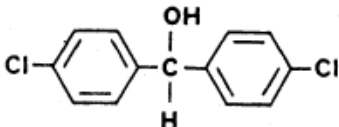
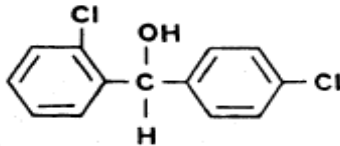
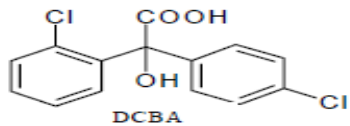
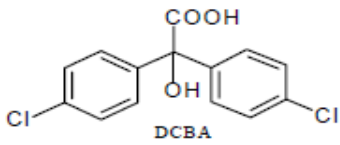
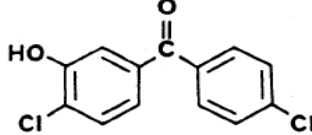
17. 三氯杀螨醇由以下两种异构体组成：*p,p'*-三氯杀螨醇和*o,p'*-三氯杀螨醇。原药产品（纯度95%）是一种棕色的粘性油，由80-85%的*p,p'*-三氯杀螨醇和15-20%的*o,p'*-三氯杀螨醇组成，据称含有多达18种杂质。纯度更高的种类通常含有95%以上的三氯杀螨醇，不超过0.1%的滴滴涕和相关化合物（ Σ 滴滴涕，即滴滴涕、滴滴伊和滴滴滴）（世界卫生组织，1996年）。三氯杀螨醇的化学特性和降解产物请见表1.1-1和1.1-2。UNEP/POPS/POPRC.11/INF/15号资料文件表2也提供了关于三氯杀螨醇代谢物的更多资料。

表 1.1-1. 三氯杀螨醇的化学特性

通用名 国际理论化学与应用化学协会 化学品 化学文摘社 化学品名称	三氯杀螨醇 2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇 Benzenemethanol, 4-chloro- α -(4-chlorophenyl)- α -(trichloromethyl)- (CAS Registry)- (化学文摘社注册) ¹ 4-chloro-alpha-(4-chlorophenyl)- α -(trichloromethyl) benzene-methanol (世卫组织, 1996年) 2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇(UNEP/POPS/POP/RC.9/3)
其他名称	1,1-双(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙醇和 1-(2-氯苯基)-1-(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙醇 (<i>p,p'</i> 和 <i>o,p'</i> 异构体) (美国环保局, 1998年)
化学文摘社编号	115-32-2; 三氯杀螨醇) <i>p,p'</i> -三氯杀螨醇); 10606-46-9(<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇)
商品名	1,1-bis(chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol; 4-chloro- α -(4-chlorophenyl)- α -(trichloromethyl)-; Kelthane; 苯甲醇; Carbox; Cekudifol; CPCA; Decofol; Dicaron; Dichlorokelthane; Dicomite; Difol; DTMC; ENT 23648; FW293; Hilfol; Hilfol 18.5 EC; Kelthane; Kelthanethanol; Kelthane A; Kelthane (DOT); Kelthane Dust Base; Kelthane 35; Milbol; Mitigan; <i>p,p'</i> -三氯杀螨醇; NA2761 (DOT); NCI-C00486 (世卫组织, 1996年)。
分子式	$C_{14}H_9Cl_5O$
分子量	370.49
异构体结构式	 <p><i>p,p'</i>-dicofol CAS No. 115-32-2</p> <p><i>o,p'</i>-dicofol CAS No. 10606-46-9</p>

¹ <http://www.cas.org/content/chemical-substances>

表 1.1-2. 三氯杀螨醇的环境降解产物的化学特性（来源：美国环保局，2009 年；西班牙，2006 年；化学文摘社编号系统，2015 年；Chemspider，2015 年）

化学品 (化学文摘社 编号)	化学品名称	分子量 (克/摩 尔)	结构
<i>p,p'</i> -DCBP (90-98-2)	4,4'-二氯二苯甲酮	251	
<i>o,p'</i> -DCBP (85-29-0)	2,4'-二氯二苯甲酮	251	
<i>p,p'</i> -FW-152	1,1-双(4-氯苯基)-2,2-二氯乙醇	336	
<i>o,p'</i> -FW-152	1-(2-氯苯基)-1-(4'氯苯基)-2,2-二氯乙醇	336	
<i>p,p'</i> -DCBH (90-97-1)	4,4'-二氯二苯甲醇	253	
<i>o,p'</i> -DCBH (43171-49-9)	2,4'-二氯二苯甲醇	253	
<i>o,p'</i> -DCBA	2,4'-二氯苯甲酸	297	
<i>p,p'</i> -DCBA (23851-46-9)	双(4-氯苯基)乙酸 4,4'-二氯苯甲酸	297	
3-OH- <i>p,p'</i> -DCBP	3-羟基-4,4'-二氯二苯酮	267	

物理化学特性

18. 三氯杀螨醇水溶性约为 1 毫克/升，蒸汽压较低。亨利定律常数表明，水和潮湿土壤表层的挥发较少，并不是一个重要的转归过程（有害物质数据库，2015 年）。但报告值差别很大（参见表 1.1-2）。Zhong 等人（2014 年）认为，三氯杀螨醇亨利定律常数值较低，辛醇/空气分配系数对数值较高，因而较易从大气中清除，也易在海水中分配。如果该物质释放到空气中，25℃ 时蒸汽压为

5.3×10^{-5} ，这表明三氯杀螨醇将在大气中以气相和固相形式存在（有害物质数据库，2015年）。三氯杀螨醇吸收大于290纳米的光线（有害物质数据库，2015年）。

表 1.1-3.部分物理和化学特性

特性	结果	来源
熔点（℃）	77.5 78.5-79.5	Mackay等人（2006年） Tomlin（2001年），Rasenberg转引（2003年）
沸点（℃）	180 193 225	0.1 毫米汞柱，Mackay等人（2006年） 360 毫米汞柱，原药，Mackay等人（2006年） 665 帕， UNEP/FAO/RC/CRC.2/14/Add.4
密度（克/立方厘米）	1.45	Tomlin（1994年），Mackay等人转引（2006年）
温度为 25℃时的水溶性（毫克/升）	0.8 1.32	Mackay等人（2006年） 美国环保局（2009年）
温度为 25℃时的蒸汽压（帕）	5.3×10^{-5} 2.5×10^{-4}	Mackay等人（2006年） 植物蛋白质组数据库（2012年）， UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 转引
亨利定律常数	5.66×10^{-5} 帕 立方米/摩尔（25℃） 2.45×10^{-2} 帕 立方米/摩尔（25℃） 1.44×10^{-7} 标准大气压 平方米/摩尔	Mackay等人（2006年） 植物蛋白质组数据库（2012年）， UNEP/POPS/POPRC.8/ INF/13 转引； Saito等人，1993年，Zhong等人转引（2014年） 美国环保局（1998年）
辛醇/水分配系数（对数）	3.5 3.54-4.28 4.08-5.02 5.02 6.06	Kelly等人（2007年） Mackay等人（2006年） Rasenberg（2003年） Li等人（2014年a，辅助资料），EPI SUITE TM推荐的测量值 美国环保局（2009年），测量值
有机碳/水分配系数（对数）	3.8	美国环保局（2009年）
水/空气分配系数（对数）	-5.01	UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13（EPI Suite 4.0 版推荐的测量值）
空气/辛醇分配系数（对数）	8.9 9.3 10.03	Kelly等人（2007年） UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13（估计值，EPI Suite4.0 版） Li等人（2014年a，辅助资料）

表 1.1-4. 降解产物的部分物理和化学特性

名称	水溶性	辛醇/水分配系数对数值	水/空气分配系数
DCBP	25 °C时 3.8 毫克/升 ^b 7.8 毫克/升 ^b	4.44 ^a 4.62 (实验条件) ^b	-5.005 ^a
FW-152	25 °C时 1.6 毫克/升 1.8 毫克/升	4.85 ^a	-4.436 ^a
DCBH	25 °C 时 28.3 ^b 19.2 毫克/升 ^b	4.0 ^a	-6.404 ^a
DCBA	25 °C时 99.7 ^b 306.09 毫克/升 ^b	3.54 ^b	-7.903 ^b
3-OH DCBP	25 °C 时 30.2 毫克/升 (WSKOWv1.42) ^c 235.9 毫克/升 ^c	3.96 ^a 4.15 ^b	-8.343 ^a

^a 美国环保局 (2009 年), 在 EPISuite 中得到的最大值

^b Chemspider (2015 年)

^c EPISUITE (2015 年)

分析方法

19. 有关三氯杀螨醇的分析受到若干困难影响, 在评估研究结果可靠性时应加以考虑: 分析认为, 三氯杀螨醇经历了热破坏, 能够降解成 *p,p'*-二氯苯甲酮 (DCBP), 如果只检测到 DCBP 则无法与其他 DCBP 来源进行区分, 注意到 *p,p'*-DCBP 也是乙酯杀螨醇、丙酯杀螨醇和滴滴涕的降解物 (美国环保局, 2009 年)。DCBP 也可在高 pH 值下降解 (欧洲参考实验室-特定风险物质, 2013 年)。如果三氯杀螨醇的分析在研究里未纳入对 DCBP 的测算, 该分析可能会得出低估其中三氯杀螨醇浓度的结果。对三氯杀螨醇而言, 液相色谱-质谱法敏感度太低, 因此通常采用气相色谱法 (如采用电子捕获检测器、质量选择检测器或质量分析计) 对其化合物进行分析。然而, 由于三氯杀螨醇在热的气相色谱仪入口中不易重复分解, 且存在完全分解的风险, 气相色谱法分析颇具挑战。消除上述所有误差源的最高效方法是, 将同位素标记的三氯杀螨醇 (如三氯杀螨醇-D8) 用作内部标准 (欧洲参考实验室-特定风险物质, 2013 年)。一项由 Eng 等人 (2016) 开展的研究旨在通过使用一种新方法解决该空气检测问题, 该方法使用被动式空气采样, 即采用让三氯杀螨醇完全转化为 DCBP 的方法, 从而得出了可靠的三氯杀螨醇测量结果。

20. 同样, 使用水和乙腈等其他溶剂的萃取和清理流程可能导致三氯杀螨醇发生降解 (西班牙, 2006 年)。协助在环境监测中评估三氯杀螨醇的一种替代方法与使用滴滴涕异构体相关。尽管滴滴涕异构体在滴滴涕原药 (*o,p'*-DDT / *p,p'*-DDT) 和在三氯杀螨醇中的比率不同, 可以利用对滴滴涕异构体的监测来推断与三氯杀螨醇相关的释放量。但是由于土壤、沉积物和水中的降解路径根据具体环境条件可能有所不同, 应注意方法和对结果的解读 (见第 2.3.1 节)。

1.2 审查委员会就附件 D 资料得出的结论

21. 持久性有机污染物审查委员会在其于罗马举行的第九次和第十次会议上根据《斯德哥尔摩公约》附件 D 的要求对有关三氯杀螨醇的提案 (UNEP/POPS/POPRC.9/3) 进行了评估。委员会在第 POPRC-10/3 号决定中得出结论, 三氯杀螨醇符合附件 D 规定的筛选标准。委员会还决定设立一个特设工作组, 以进一步审查该提案, 并根据《公约》附件 E 编制一份风险简介草案。持久性有机污染物审查委员会第十一次会议上讨论了风险简介草案, 在

POPRC-11/2 号决定中商定将关于三氯杀螨醇风险简介草案的决定推迟至委员会第十二次会议。

1.3 数据来源

22. 风险简介草案依据以下数据来源：

a) 欧洲共同体及其作为《公约》缔约方的成员国提交的提案 (UNEP/POPS/POPRC.9/3, UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3), 2013 年；

b) 持久性有机污染物审查委员会 POPRC-10/3 号决定, 2014 年；

c) 三氯杀螨醇简介, UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 (<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC8/POPRC7WorkingDocuments/tabid/2801/Default.aspx>, 2015-01-15)；

d) 下列缔约方和观察员根据《公约》附件E提交的资料：中国、阿尔巴尼亚、厄瓜多尔、日本、肯尼亚、马里、荷兰、塞尔维亚、瑞典、美利坚合众国、国际消除持久性有机污染物网络以及农药行动网络；因努伊特人北极圈会议；

(e) 该资料可从《公约》网站上获取 ([http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol\(AnnexEinformation\)/tabid/4293/Default.aspx](http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx), 2015-01-15)；

(f) 国际化学品安全方案, 三氯杀螨醇, 世卫组织/粮农组织的第 81 号农药数据表, 世界卫生组织, 日内瓦, 1996 年 7 月 (http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest81_e.htm, 2015-01-15)；

(g) 奥斯巴委员会, 2002 年, 有害物质系列, 三氯杀螨醇。 (http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00150, 2015-01-15)；

(h) 美国环保局, 1998 年, 重新登记资格决定, 三氯杀螨醇 (http://envirocancer.cornell.edu/turf/pdf/dicofol_red.pdf, 2015-01-15)；

(i) 美国环保局, 2009 年, 使用三氯杀螨醇对于联邦政府列为濒危的加州红腿蛙 (*Rana aurora draytonii*) 产生的风险 (<http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/redleg-frog/dicofol/analysis.pdf>, 2015-01-15)。

除这些资料来源外, 还对公共数据库进行了一次文献检索, 重点关注近期的科学文献。包括下列数据库：生态毒理学数据库、欧盟植物保护数据库、欧洲食品安全局农药数据库、美国医学文献检索系统、SYRAUSE 环境归宿数据库、经合组织 eChemPortal、毒理学文献和事实数据库、致癌潜力数据库、NITE 基因组分析数据库、德国 GESTIS 数据库、世卫组织图书馆和知识信息网络数据库、国际化学品安全方案 Inchem 数据库、生物催化/生物降解数据库、PAN 农药数据库、谷歌科学检索、U:search (高校搜索引擎, 所有电子期刊)。

1.4 国际公约下的化学品状况

23. 三氯杀螨醇受少数国际条约和公约管制：

a) 2009 年 12 月, 建议将三氯杀螨醇列入《远距离越境空气污染公约》下的《关于持久性有机污染物的奥胡斯议定书》附件一 (禁止生产和使用) 中。持久性有机污染物工作队 (除一个专家外) 得出结论, 三氯杀螨醇达到执行机构第 1998/2 号决定中的参考数值。然而, 未根据《远距离越境空气污染公约》框架下的持久性有机污染物议定书针对三氯杀螨醇采取最终行动, 有待《斯德

哥尔摩公约》进一步审议。2013年12月,《远距离越境空气污染公约》执行机构决定将有关三氯杀螨醇的任何讨论推迟至2015年召开斯德哥尔摩公约缔约方大会第七次会议之后²(美国2015年提交的附件E资料);

b) 奥斯巴委员会将三氯杀螨醇列入《优先行动化学品清单》(2004年之前)。若需更多资料,可访问<http://www.ospar.org/>;

c) 2012年,《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》化学审查委员会决定,由于其他《鹿特丹公约》地区尚未就三氯杀螨醇提交通知,因此目前不建议将三氯杀螨醇列入《公约》附件三中;

d) 自2009年以来,《斯德哥尔摩公约》附件B所列的针对三氯杀螨醇生产过程中间产物滴滴涕的特定豁免已经过期,且不得就上述豁免进行新的注册。然而,在通知秘书处之后,可允许将滴滴涕作为有限场地封闭系统内中间体生产和使用,其化学成分在生产其他化学品的过程中转变,所生产出的化学品按附件D第1款中的标准衡量,不表现持久性有机污染物的特征。

2. 与风险简介有关的资料概述

2.1 来源

2.1.1 生产、贸易、库存

24. 三氯杀螨醇是通过将滴滴涕原药中的滴滴涕进行羟基化制成的(van de Plassche等人,2003年)。若干国家对商用三氯杀螨醇中的 Σ 滴滴涕含量作了规定。粮农组织/世卫组织的第123/TC/S/F号规定(1992年)要求 Σ 滴滴涕含量少于0.1%。澳大利亚、巴西、加拿大、日本、欧盟和美国的这一限量为0.1%(van de Plassche等人,2003年)。Qiu等人(2005年)提到,根据中国法律要求,到2003年,三氯杀螨醇原药的滴滴涕杂质含量不得超过0.5%,三氯杀螨醇制剂的滴滴涕杂质含量不得超过0.1%。然而,即使在2003年之后,中国市场上依然存在 Σ 滴滴涕杂质含量高于上述标准的三氯杀螨醇产品。若干作者称,23种现有商用三氯杀螨醇制剂中 o,p' -滴滴涕、 p,p' -Cl-滴滴涕、 o,p' -滴滴伊和 p,p' -滴滴涕的含量分别为11.4%、6.9%、4.4%和1.7%。这相当于 Σ 滴滴涕含量为24.4%。Turgut(2009年)还调查了土耳其市场上的三氯杀螨醇制剂。三氯杀螨醇制剂的 Σ 滴滴涕含量在0.3%至14.3%之间。据称印度生产的三氯杀螨醇 Σ 滴滴涕含量为3.5%(van de Plassche等人,2003年)。

25. 2000至2007年间,三氯杀螨醇全球产量约为5,500吨/年;1999至2004年间,美国的产量约为160吨/年(Hoferkamp等人,2010年)。西班牙产量约为1500吨/年(在意大利配制),据报道2000年的用量为100至150吨(van de Plassche等人,2003年)。直到2006年,西班牙仍是欧洲主要的三氯杀螨醇生产国和消费国(2006年为90吨)(奥斯巴委员会,2008年)。巴西2010年生产大约90吨,但在随后几年产量下降,到2013年降至18吨,并在巴西政府与生产商达成协议后于2014年完全停产。巴西的剩余库存有望到2015年完全使用/销毁(巴西,2016年)。

26. 在向《斯德哥尔摩公约》注册三氯杀螨醇在封闭场所中的有限生产或使用方面提交了以下通知(环境署,2015年³)。在巴西,三氯杀螨醇由Nortox公司

² http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2013/air/eb/ECE_EB.AIR_122_E.pdf

³ <http://chm.pops.int/Implementation/Exemptions/RegisterofSpecificExemptions/tabid/1133/>

生产（产能为 0.2 吨/天），但 2003 和 2004 年停止由该公司生产，转而采用封闭系统场所内有限生产。印度提交通知之日（2006 年 10 月 27 日）三氯杀螨醇的生产和使用量为 150 吨，生产方式为在封闭系统内分批生产。基于印度于 2014 年 3 月 10 日向秘书处提交的通知，将生产和使用滴滴涕作为生产三氯杀螨醇的有限场地封闭系统内的中间体的届满日延长至 2024 年 5 月 15 日 (UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1)。中国提交通知之日（2005 年 2 月 2 日）三氯杀螨醇的生产和使用量为 3,000 至 4,000 吨。大约 80% 的滴滴涕用作生产三氯杀螨醇的中间体。中国共有六家企业有能力生产三氯杀螨醇（环境署，2015 年）。

27. 中国曾是滴滴涕和三氯杀螨醇原药的主要生产国之一，1988 至 2002 年间滴滴涕原药的产量达到 97,000 吨左右。其中一半以上（约 54,000 吨）用于生产三氯杀螨醇（40,000 吨）（Qiu 等人，2005 年）。中国注册生产三氯杀螨醇原药及其制剂的企业分布于 13 个省和直辖市。2013 年，中国最后一家三氯杀螨醇原药生产商停止生产三氯杀螨醇原药。2014 年，该厂关闭了三氯杀螨醇原药生产线。中国在日期为 2014 年 2 月 28 日的信函中通知秘书处，将于 2014 年 5 月撤销使用滴滴涕作为封闭系统有限场地内的中间体，从 2014 年 6 月起实行 (UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1-Corr.1)。

28. 在印度，印度国有企业“Hindustan Insecticides 有限公司”是目前唯一已知的三氯杀螨醇生产商，产能为 150 吨/年（公司主页⁴），并且仍在生产三氯杀螨醇，年均产量约为 50 吨（Li 等人，2014 年 a）。文献中尚无其他潜在生产商的目前产量数据，如 Dow AgroSciences 有限公司和 Adama Agricultural Solutions 有限公司（前身为 Makhteshim Agan Industries 有限公司）。

29. 2011 年，美国环保局根据某注册者（Makhteshim Agan of North America 股份有限公司）要求，发布了促进自愿消除三氯杀螨醇的命令。该注册者可对现有库存供应进行成分调整，制成最终用途产品，在 2013 年之前销售。2013 年之前，允许其他注册者进行销售及分销。一项撤销三氯杀螨醇最大允许残留量的最终规则于 2012 年发布。保持了茶叶的进口允许量，待今后决策（附件 E 资料，美国，2015 年）。

2.1.2 用途

30. 三氯杀螨醇在全球许多国家用作杀螨农药，据报道用于食品、饲料以及苹果、柑橘、荔枝、龙眼、梨、叶菜、茶叶和棉花等经济作物（Li 等人，2014 年 a）。三氯杀螨醇还用于兰花等观赏植物。在塞内加尔，三氯杀螨醇用于洋葱、西瓜、土豆和甘椒等作物（Jepson 等人，2014 年）。在墨西哥，三氯杀螨醇有 17 种注册用途，获准用于茄子、辣椒、草莓、柠檬、苹果、桔子、梨、西瓜、柑橘、葡萄柚、葡萄树、柑橘类水果、观赏灌木、观赏植物以及苗圃（摘自墨西哥 2015 年 5 月就持久性有机污染物审查委员会的三氯杀螨醇风险简介草案提出的评论意见）。在巴西，三氯杀螨醇曾用作棉花、柑橘和苹果作物的杀螨剂，但是该用途在三氯杀螨醇作为农药的登记用途 2015 年撤销后禁止（巴西，2016 年）。据报道大多数发达国家都限制或禁止三氯杀螨醇。加拿大自 2011 年起不允许使用三氯杀螨醇，美国 2016 年后也将不允许使用（Li 等人，2014 年 a；附件 E 资料，美国，2015 年）。贝宁、科特迪瓦、欧洲联盟、几内亚、伊拉克、印度尼西亚、日本、毛里塔尼亚、阿曼、沙特阿拉伯和瑞士禁止使用三氯杀螨醇（附件 E 资料，2015 年，摘自伊拉克和科特迪瓦 2015 年 5 月就持久性有机污

⁴ <http://www.hil.gov.in/DICOFOL%20.html>

染物审查委员会的三氯杀螨醇风险简介草案提出的评论意见以及印度尼西亚在持久性有机污染物审查委员会第十一次会议期间提出的评论意见)。

31. Li等人(2014年a)在综合各项文献调查、实地调查和个人通讯的基础上估计,2000至2012年期间全球各地使用的三氯杀螨醇共计28,200吨,主要集中在亚洲(21,719吨),其次是北美(1,817吨)、欧洲(1,745吨)、拉美(1,538吨)、非洲(1,434吨)以及大洋洲(13吨)。2012年各洲的估计用量为亚洲619吨(主要集中在中国(530吨)和印度(43吨))、北美(美国)33吨、拉丁美洲38吨、非洲36吨以及大洋洲约1吨。2000至2012年期间,亚洲的使用量估计占76.8%,主要集中在中国(占总用量的69.1%)。然而,2000至2012年间,中国的三氯杀螨醇估计用量下降了75%(从2,013吨至530吨),印度下降了69%(从145吨至43吨),美国下降了90%(从324吨至33吨),其中大部分用量集中在加利福尼亚州和佛罗里达州。全球用量估计从2000年(3,350吨)至2012年(730吨)下降了约80%。美国、欧洲和中国的平均施用率分别为1.3千克/公顷、0.44千克/公顷和0.31-0.45千克/公顷(Li等人,2014年a)。

32. 欧洲三氯杀螨醇用量估计从2000年的317吨下降至2009年的32吨(Li等人,2015年)。根据van der Gon等人(2007年)发布的估计排放数据,2000年的主要消费国为西班牙、意大利、土耳其、罗马尼亚和法国。根据欧盟委员会第2008/764/EC⁵号决定,欧盟国家须最晚于2010年停止将三氯杀螨醇用于植物保护产品。此外,根据生物杀灭剂产品法规((EC)528/2012号法规⁶),禁止所有非农业用途。2010年,第2000/60/EC号水务框架令向欧盟成员国发出了关于三氯杀螨醇的问卷。法国报告2008年的销售量为2.8吨,2009年为2.3吨。意大利2008年销售量为6.8吨(Entec UK Limited,2011年)。

33. 中国农业部1997年发布的第11号通知禁止在茶树上使用三氯杀螨醇。2002年农业部的第199号公告重申禁止在茶树上使用三氯杀螨醇。目前,在中国注册使用三氯杀螨醇是为了预防棉花、柑橘属植物和苹果树上的红蜘蛛、山楂叶螨和柑桔锈壁虱(附件E资料,中国)。三氯杀螨醇在中国杀螨剂市场上的市场份额从1999年的27%下降至2008年的8%以下(Li等人,2014年a)。

34. 总而言之,Li等人(2014年a)提供的数据以及上述其他文献来源,似乎表明全球三氯杀螨醇用量存在下降趋势,观察研究期间(2000-2012年)结束后这一趋势可能还会继续。因此可以估计,目前的三氯杀螨醇全球用量远低于1000吨/年,很可能更接近目前唯一已知的亚洲50吨/年的产量。

2.1.3 向环境释放

35. 环境中的主要释放来源包括生产过程、专业或私人使用过程及使用所产生的废物。Li等人(2014年a)通过BETR-全球模拟估计了三氯杀螨醇的全球实际释放量,并得出结论称,2000至2012年间估计使用了28,200吨三氯杀螨醇,其中731吨仍存在于环境中。该模式的结果还表明2008年后排放量出现下降趋势,原因是更低的释放量估值,即每年1000吨,该估值更符合目前的生产速度。他们还估计,由于远距离迁移,1.9吨三氯杀螨醇在北极地区沉积,2.2吨在南极地区沉积。这些是模型数据而非现场测得。

⁵ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32008D0764>

⁶ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=OJ:L:2012:167:TOC>

36. 三氯杀螨醇在封闭环境中生产，但可能由于生产做法不当而释放到环境中。Li等人（2014年）称，在中国，在封闭系统内生产三氯杀螨醇的过程中释放了滴滴涕、二恶英和呋喃。由于使用三氯杀螨醇而每年向环境直接释放的 Σ 滴滴涕和 p,p' -滴滴涕总量估计分别为 9,480 千克和 1,080 千克。根据二恶英的分布模式，认为在封闭系统内生产三氯杀螨醇的过程中，形成二恶英的主要途径涉及先驱体合成法，估计这导致特定企业每年向环境中释放的二恶英达到 0.17 克国际毒性当量（毒性等值）（Li等人，2014年）。

2.2 环境归宿

2.2.1 持久性

非生物降解

37. 三氯杀螨醇的两种异构体都易于水解，水解降解率取决于pH值。 o,p' -三氯杀螨醇的水解半衰期为：pH=5，47天；pH=7，8小时；pH=9，9分钟。 p,p' -三氯杀螨醇的水解半衰期为：pH=5，85天；pH=7,64小时；pH=9，26分钟（国际统一化学品信息数据库，Rasenberg转引，2003年；美国环保局，1998年）。这些研究中的主要降解产物——二氯苯甲酮（DCBP）的 o,p' 和 p,p' -异构体似乎能够抵制进一步降解（美国环保局未提供量化数据，1998年）。分离了 p,p' -三氯杀螨醇的其他代谢物，但未进行最终鉴定（美国环保局，1998年）。据Boethling等人（2009年）称，还应评估所有持久性有机污染物形成更持久的降解产物的可能性。

38. 在pH值为5的条件下，三氯杀螨醇主要的 p,p' -异构体的半衰期为85天，达到了在水中持久性维持60天的临界值（UNEP/POPS/POPRC.10/10）。在北欧国家（丹麦、英国、爱尔兰、芬兰、挪威、瑞典、爱沙尼亚）的4,837个流域（即湖泊和河流）中，约680（14%）个流域的最小pH值 ≤ 6 ，139（3%）个流域的pH值 ≤ 5 。这些数据摘自欧洲环境署（2015年）的流域数据库⁷。Pienitz等人（2004年）、Hawes等人（2002年）以及Michelutti等人（2002年）报告称，北极地区的一些湖泊和池塘中除了中性和碱性pH值之外，还出现了酸性pH值。世界多个地区（澳大利亚、亚马逊流域、欧洲、印度尼西亚、奥里诺科河盆地和美国北部和南部地区）发现的“黑水河”的pH值通常在5左右（Alkhatib等人，2007年），但是某些黑水河也可能有更高的pH值（Horbe和da Silvia，2009年；Rousu，1999年）。得出结论，根据提供的证据，三氯杀螨醇可能为自然酸性条件的水体带来担忧。

39. 三氯杀螨醇在pH值为5的条件下进行水中光解的相关实验数据表明， o,p' -三氯杀螨醇光解的降解半衰期为14.8天， p,p' -三氯杀螨醇光解的半衰期为92.5天（美国环保局，1998年）。如果修正对照样本， o,p' -三氯杀螨醇和 p,p' -三氯杀螨醇的降解半衰期分别为27.5和244天（美国环保局，2009年）。美国环保局（2009年）报告称， o,p' -三氯杀螨醇和 p,p' -三氯杀螨醇的土壤光解半衰期分别为56和21天。西班牙（2006年）曾转引在土壤中，两种异构体光解半衰期值为30天。然而，光解研究缺乏光谱和薄层层析图谱方面的资料。检测到 p,p' -滴滴涕和DCBH的应用放射性分别为4.5%和20%（西班牙，2006年）。美国环保局（2009年）得出结论称，光降解不是三氯杀螨醇在环境中消散的重要途径。

⁷ <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-rivers-6>
<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-lakes-10>

40. 如使用AOPWIN (EPISUITE v4.11TM计算机程序⁸)默认的日光时段大气羟基自由基浓度度—— 1.5×10^6 个分子/立方厘米,根据三氯杀螨醇与羟基自由基的反应情况,估计其在大气中的半衰期为3.1天。如使用通常在欧洲联盟相对污染度较低的大气中全天(24小时)使用的较低羟基自由基浓度度—— 5×10^5 个分子/立方厘米(欧盟委员会,2003年),三氯杀螨醇在大气中的半衰期为4.7天。应注意的是,在平均每天日光条件下,羟基自由基反应率会随着空间变化暂时出现差异,而 5×10^5 个分子/立方厘米的浓度度在北纬地区并不具有典型性,因为羟基自由基浓度度会随纬度增加而下降。此外,AOPWIN估计了羟基自由基和化学物质在25℃下的气相反应速率。但根据物理化学特性(参见第1.1节),三氯杀螨醇能够以气相和固相形式存在于空气中。有害物质数据库(2015年)报告称三氯杀螨醇可吸收波长大于290纳米的光线,这表明光解可能是其在大气中的重要降解过程(Chen等人,1984年,有害物质数据库转引,2015年)。Rena等人(2011年)通过密度泛函理论计算研究了三氯杀螨醇的理论光降解机制。这些作者发现羟基自由基腐蚀C7-C8键以及羟基与三氯杀螨醇的C12原子发生加成反应都是有利途径。除了主要反应产物(C₆H₄Cl)₂CO之外,还发现了形成二恶英的前体C₆H₄ClOH(4-CP)。

生物降解

41. 在一份已经根据经合组织301C测试指南开展的生物降解测试中,使用30毫克/升的活性污泥接种体后,三氯杀螨醇(浓度为100毫克/升,水溶性超过1毫克/升)在四周内达到了理论生物需氧量的0%(日本国家产品评价技术基础机构数据库,2015年)⁹。

42. Oliveira等人(2012年)已评估了三氯杀螨醇在污水处理过程中的归宿和行为。这些作者以标记¹⁴C的三氯杀螨醇为对象,特别研究了三氯杀螨醇在污水好氧处理过程中的生物降解以及污泥厌氧生物降解。对三氯杀螨醇残留物以及降解产物DCBP进行了量化,但三氯杀螨醇在污水中的回收率仅为60%左右。在需氧废水处理法进行7天之后,55%-60%的应用放射性与活性污泥有关(三氯杀螨醇占14%、*p,p'*-DCBP占41%),45%与污水有关(5%的应用放射性与三氯杀螨醇有关,40%的应用放射性与未知代谢物有关)。在需氧处理后,三氯杀螨醇只有0.1%的应用放射性实现矿化。在厌氧废水处理法进行18天之后,在污泥中只检测到分别有3%和5%的放射性与三氯杀螨醇和*p,p'*-DCBP有关,其余70%与其他代谢物有关。因此,该研究认为三氯杀螨醇可(在研究系统内)被降解为其他化合物,但不发生矿化作用。然而,污水处理厂预计不会成为三氯杀螨醇的主要接纳空间;这一消除途径可能不是与三氯杀螨醇使用简介最相关的内容。

43. 在使用两种不同的水/沉积物系统(使用第91/414/EEC理事会指令和第95/36/EC号理事会指令详细描述并经核准欧盟方法;环境毒理学与化学学会的环境归趋议定书以及优良实验室规范),测试条件为水pH值为7.1和7.9,温度为20℃的一次实验室水/沉积物测试中,*p,p'*-三氯杀螨醇和*o,p'*-三氯杀螨醇在整个沉积物/水系统中的降解半衰期分别为7至13小时和少于两小时。在100天后的实验末期,主要代谢物的特定异构体在沉积物中的累积速率分别为*p,p'*-DCBP(应用放射性22%)、*p,p'*-DCBA(二氯二苯基糖胶酸,应用放射性

⁸ <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>

⁹ http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/detail.action?request_locale=en&cno=115-32-2&mno=4-0226 (报告:三氯杀螨醇(调查结果))

10%) 和 *o,p'*-DCBH (二氯二苯甲醇, 应用放射性 40%)。研究中检测到的其他应用放射性大于 10% 的主要代谢物为: *o,p'*-DCBP、*p,p'*-DCBH、*p,p'*-FW-152 (2,2-二氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇) 和 *o,p'*-DCBA (UNEP/POPS/POP/RC.8/INF/13, 西班牙, 2006 年)。为评估三氯杀螨醇在水生环境中的归宿, 需在 pH 值小于 7 的条件下开展一项新的水/沉积物研究 (西班牙 2006 年转引自 UNEP/POPS/POP/RC.8/INF/13)。一项由 Wicks (2002 年) 开展的研究 (Rasenberg, 2003 年转引) 表明, 沉积物中 DCBP、DCBH 和 DCBA 的半衰期范围分别为 7 至 13 天、197 至 429 天和 24 至 174 天。Belfroid 等人 (2005 年) 表示 DCBP 降解为相应的酒精或羧酸盐分子 (DCBH 和 DCBA), 这些产物在沉积物中的降解速度不同。DCBA 在沉积物中的半衰期小于 6 个月, 而 DCBH 在沉积物中的半衰期大于 6 个月。但是此结果未引用任何媒介或来源。根据美国 (2015 年) 提交的附件 E 资料, 由于三氯杀螨醇的辛醇/水分配系数对数和有机碳-水分配系数分别为 6.06 和 7,060 毫升/克, 预计其将分配至沉积物中。美国环保局 (2009 年) 表示, 厌氧土壤代谢研究 (pH 值为 7.9) 显示, 相对而言三氯杀螨醇在沉积物中降解较快, 半衰期少于 30 天。Xia (2008 年) 表示, 在一项实验室研究中凤眼兰可加速三氯杀螨醇降解, 但是据了解没有可证实此结果可再现性的进一步研究。

44. 在一项实验室条件下 (20 °C 和 25 °C) 的需氧降解土壤研究中, *o,p'*-三氯杀螨醇的降解速度远高于 *p,p'*-三氯杀螨醇。数据显示, 在 pH 值较高的土壤中降解速度更高。在一项根据欧盟要求 (第 91/414/EEC 号理事会指令附件二第 7.1.1.2.1 点) 开展的优良实验室规范研究中, *o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇在 pH 值为 8.4 的土壤中降解半衰期分别为 18 和 204 天, 温度为 20 °C。在另外两种使用欧洲土壤 (pH 值为 9 和 6.7) 的研究条件下未观测到 *p,p'*-三氯杀螨醇的降解情况。在粘壤土 (pH 值为 6.79) 中 *o,p'*-三氯杀螨醇的降解半衰期为 468 天, 在其他土壤中未观测到降解。矿化程度较低 (西班牙, 2006 年; UNEP/POPS/POP/RC.8/INF/13 转引)。*o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇分别为 8.5 天和 31.5 天的降解半衰期源自美国环保局指导性土壤代谢研究 (粉质壤土, 25 °C, pH 值为 7.5 和 7.8, 优良实验室规范) 根据土壤降解研究结果以及水解研究结果, 三氯杀螨醇的降解与 pH 值相关 (西班牙, 2006 年)。许多地区特别是北欧的土壤 pH 值小于 7 (Böhner 等人, 2008 年)。全球土壤 pH 值数据可参见国际地圈生物圈计划—数据与信息系统 (1998 年)。瑞典 (2015 年) 提交的附件 E 资料提及了 1998 年的一项生态毒性评估, 结论是当时的商用三氯杀螨醇降解缓慢 (降解半衰期为 10 到 205 天), 不会进一步降解从而完全矿化。

45. 美国环保局 (2009 年) 实验室土壤模拟研究中指出, *o,p'*-三氯杀螨醇在壤土中的降解半衰期为 8.5 天, *p,p'*-异构体在粉砂壤土 (pH 值为 7.5 至 7.9) 中的降解半衰期为 32 天。*p,p'*-异构体的主要代谢物包括 *p,p'*-FW-152、*p,p'*-DCBP 以及 3-羟基-4,4'-滴滴涕 (3-OH-*p,p'*-DCBP)。挥发性残留物占 21-22%, 施用的不可提取残留物小于 4%, 其中 12 个月后 *p,p'*-和 *o,p'*-三氯杀螨醇异构体在施用的不可提取残留物中分别占 10-15% 和 57-61% (美国环保局, 1998 年)。在两项针对 *o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇的土壤代谢研究中, 涉及母体及主要降解产物 (包括 DCBP 的 *o,p'* 和 *p,p'* 异构体、FW-152、DCBH 以及 OH-DCBP) 的降解半衰期分别为 104.5 天和 313 天 (pH 值为 7.5 和 7.8) (美国环保局, 2009 年)。确定了 *o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇无氧土壤代谢 (pH 值为 7.9 和 7.8) 的半衰期分别为 6 天和小于 30 天 (美国环保局 2009 年)。

46. 美国环保局（1998 年）指出，在佛罗里达州和加利福尼亚州开展的生态监测研究中，三氯杀螨醇从表层土壤消散的半衰期从 58 天到 113 天不等。在加利福尼亚州开展的一项有关棉花中消散情况的研究表明，一半的三氯杀螨醇残留物会在 7 天以内消散。据在加利福尼亚州开展的另一项有关草莓中消散情况的研究测量，*o,p'*-三氯杀螨醇的消散半衰期为 22 天，*p,p'*-三氯杀螨醇的消散半衰期为 72 天。在加利福尼亚州开展的两项研究中，*o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇的半衰期分别为 29 天和 45 天之间以及 55 天和 132 天之间（美国环保局，2009 年）。Kumari 和 Duhan（2011 年）在印度进行了一项田间试验，评估喷洒结束后三氯杀螨醇残留物在棉花和土壤中的持久性。残留物在 60 天内基本上全部从土壤中消散（消散半衰期为 9 天）。但是，土壤是用氨提取的，这一检测方法并未考虑分析损失。经检测，棉绒和棉籽中均含有三氯杀螨醇残留物。作者并未测量或提示降解产物。据 26 °C 和 pH 值 5.9 条件下的一项田间试验报告，（消散）半衰期为 40-50 天（研究作者 Hofmann，1986 年附件 E 资料，2015 年，瑞典）。但是西班牙（2006 年）指出，从该研究中不能计算出半衰期值。Rasenberg（2003 年）提供的三氯杀螨醇异构体消散半衰期在 3.7 天到 62 天之间。根据对比应用的构成和土壤参数，Rasenberg（2003 年）所引用的研究和西班牙 2006 年评估的研究完全相同。欧洲食品安全局（2014 年）指出，要从实地研究中确认一个可靠的降解率参数存在若干困难，例如，所施用物质最初减少速度快，随后减少速度较慢，该物质消失的原因包括挥发或渗漏、被植物吸收、径流等。然而在佛罗里达州和加利福尼亚州的研究中，转移过程并未对三氯杀螨醇的消失或降解速度产生影响。

47. 美国环保局（2009 年）对三氯杀螨醇的持久期进行估计，其在土壤中的半衰期低于 90 天，并受到具体环境状况的影响。但是，如果三氯杀螨醇及其主要降解物一同考虑，美国环保局（2009 年）提供的保守估计表明三氯杀螨醇及其主要降解物的持久性可长达 313 天（pH 值为 7.8）。美国环保局（2009 年）还指出缺乏充分信息来估计环境中三氯杀螨醇降解物的持久性。

监测数据

48. Weaver 等人（2012 年）调查了澳大利亚纳莫伊谷表层土壤中的有机氯残留物。该项研究旨在对土壤中的过往残留物进行定量分析。一家具备资质的政府分析实验室经测量和检测后发现，一份转化土土壤样本中的三氯杀螨醇含量为 18 纳克/克。该土壤 pH 值为 6.9（氯化钙），且所检测水平可归因于过往用量（T. Weaver，个人通信，2015 年 3 月）。Sabatier 和同事还从法国北部圣安德烈湖多年沉积物岩芯里测量了更深岩层中的三氯杀螨醇。所测量的残留物可追溯至 20 世纪 40 年代的沉积物层，其中最高水平在 20 世纪 70 年代、1992 年和 2000 年。由于三氯杀螨醇 1958 年投放市场，三氯杀螨醇通过土壤浸出可能影响底层的沉积物；但是，作者未提供结论性的证据来界定任何具体机制。虽然并未计算半衰期，但是这一数据显示，三氯杀螨醇能在此环境中持续存在数十年之久（Sabatier 等人，2014 年）。Zhong 等人（2015 年）在渤海和黄河的沿海和近海区域表层沉积物样本中测量出了高水平的三氯杀螨醇。河口、海水（pH 值大于 7）和海水沉积物中三氯杀螨醇的含量表明，三氯杀螨醇的持久性足以使其扩散到海洋。长江和黄河河口附近的三氯杀螨醇平均浓度比其他取样地的平均浓度高出七倍（Zhong 等人，2015 年），这表明越靠近河口排入量越多。尽管偏远地区的数据非常有限，但是在北极环境的海水和空气中已检测出三氯杀螨醇（Zhong 等人，2012 年），这表明三氯杀螨醇具备足够的持久性，

使其能迁移到更高纬度（第 2.3.1 节汇报了排放源区域和更高纬度的三氯杀螨醇水平）。

持久性总结

49. 实验证据表明，三氯杀螨醇的非生物和生物降解取决于三氯杀螨醇受纳环境空间的pH值，酸性条件下降解半衰期更长。在水解研究中，主要的三氯杀螨醇异构体（*p,p'*-三氯杀螨醇）在酸性条件下持续存在。根据可得实验室研究，三氯杀螨醇在pH值大于 7 的水体中会发生降解。三氯杀螨醇在土壤中的实验性初级降解半衰期是可变的。根据在加利福尼亚州和佛罗里达州进行的实地研究，三氯杀螨醇在土壤中并不持久。但是尚无在气候更为寒冷的地区的实地研究和代谢物降解率。据报告，保守估计 *o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇（考虑到涉及母体和主要降解物）在土壤中的持久期可长达 104.5 和 313 天。最新监测数据表明，三氯杀螨醇具有足够持久性可沿河排入公海，并且从深层的沉积物岩层中所检测出的三氯杀螨醇可追溯至几十年前。一项研究测量了偏远地区的三氯杀螨醇。在分析期间，三氯杀螨醇降解成为DCBP，导致难以确定检出的DCBP的来源。此外，很难确定未检出的意义，即未检出不代表三氯杀螨醇不存在。

2.2.2 生物累积性

基于物理化学特性的筛选评估

50. 据报告，三氯杀螨醇 *o,p'*-和 *p,p'*-异构体的辛醇/水分配系数对数值范围为 3.5 到 6.06（见第 1.1 节）。美国环保局（2009 年）用测量到的最大辛醇/水分配系数对数值 6.06 做了模拟估算。Li 等人（2014 年a）报告了下列三氯杀螨醇辛醇/水分配系数对数值：*p,p'*-三氯杀螨醇为 5.02（KOWWIN在EPI suite模型中建议的测量值）和 4.18（所测量值 4.08-4.28 的对数平均值），*o,p'*-三氯杀螨醇为 4.40（所测量值 4.32-4.34 的对数平均值）。美国环保局（2009 年）引用的三氯杀螨醇代谢物（DCBP、FW-152、DCBH和OH-DCBP）估计辛醇/水分配系数对数值为 3.96 到 4.89（EPISuite4.0 版本软件）。这些数值表明，三氯杀螨醇及其降解产物有可能在水生生物中发生生物浓缩，尽管大部分数值低于《斯德哥尔摩公约》的筛选触发值 5。

51. 辛醇/空气分配系数被指出是用于筛选评估持久性有机污染物的陆生动物的生物累积潜力指标。Kelly 等人（2007 年）指出，三氯杀螨醇在陆地食物链中的生物放大作用特别相关，因为三氯杀螨醇有很高的辛醇/空气分配系数对数值。根据两个不同的来源，提出的三氯杀螨醇辛醇/空气分配系数对数值在 8.9 和 10.03 之间（Kelly 等人，2007 年；Li 等人，2014 年a）。鉴于辛醇/水分配系数对数值为 3.5 至 6.06，辛醇/空气分配系数对数值为 8.9 至 10.02，可以预见其在呼吸空气的生物体和水生生物体内都有很高的生物累积潜力（辛醇/水分配系数对数值高于 2，辛醇/空气分配系数对数值高于 5，据欧盟化学品管理局，2008 年）。以KOAWIN EPISuite4.1 版估算降解产物的辛醇/空气分配系数对数值。DCBP的估计辛醇/空气分配系数对数值为 8.799，FW-152 为 12.07，DCBH 为 10.4。Kelly 等人(2007 年)和欧洲化学品管理局（2008 年）认为，代谢物的辛醇/水分配系数对数值以及辛醇/空气分配系数对数值所处范围表明，陆生生物体的生物累积潜力很高。

对水生生物的生物浓缩和生物累积研究

52. 在将蓝鳃太阳鱼暴露于 p,p' -三氯杀螨醇进行为期 28 天的实验室生物浓缩系数研究中，观察到全鱼的生物浓缩系数为 10,000（未达稳态），估计三氯杀螨醇的稳态生物浓缩系数为 25,000（美国环保局，2009 年）。在本项研究中，接触 28 天后，母体三氯杀螨醇占所测放射量的 94% 以上，表明三氯杀螨醇在鱼体内的代谢作用微乎其微。根据美国环保局（2009 年）和 UNEP/FAO/RC/CRC.2/14/Add.4 附件E的资料（荷兰，2015 年），在组织样本中检测出FW-152 和OH-DCBH（各占 4.7% 应用放射性）。

53. UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 说明了鱼类中三氯杀螨醇（ p,p' -异构体）的生物浓缩系数同样为 25,000，清除时间缓慢，估计的净化速率（ CT_{90} ）为 110 天。没有进一步介绍所采用的鱼类物种和生物浓缩系数的具体计算情况。

54. 在对水生无脊椎动物的早期生命阶段测试中，观察到钩虾和黑头呆鱼（呆鲦鱼）的生物浓缩系数值分别为 10,000（ ± 3000 ）和 3,700（ ± 800 ）。由于本研究的期限不足以使受测生物体达到稳态，因此根据美国环保局的预测（2009 年），如果延长研究期限，则可能会观测到更高的生物浓缩系数值。在美国环保局（2009 年）所引用的另一项研究中，黑头呆鱼的整个生命周期测试（美国联邦政府行政法规汇编第 40 号，第 158 部分，第 72-5 号准则，良好实验室规范，连续流动条件）所观测到的生物浓缩系数最高值为 43,000，这一数值出现在接触三氯杀螨醇 296 天之后的 F_0 雌性黑头呆鱼中。本项研究得出的生物浓缩系数（基于所有 ^{14}C 活动，范围为 11,000 至 43,000）表明，三氯杀螨醇可富集于鱼类所有生长阶段的组织中（西班牙，2006 年）。

55. 在根据经合组织测试准则 305 所开展的研究中，接触 0.1 和 1 微克/升三氯杀螨醇的鲤鱼所得出的生物浓缩系数值分别为 8,200 和 6,100（日本NITE数据库，2015 年¹⁰）。一项最新的生物累积试验将斑马鱼刺五加胚胎作为成年个体的替代物，结果显示三氯杀螨醇的生物浓缩系数值高于毒死蜱和阿特拉津。斑马鱼刺五加胚胎（孵化后 72 小时）接触 0.1 和 1 微克/升三氯杀螨醇 48 小时。没有达到稳态。生物浓缩系数对数值为 3.9（=7,943 升/千克），通过两种假设达到稳态的毒理作用模型计算得出（El-Amrani等人，2012 年）。鉴于测量三氯杀螨醇存在分析困难，在上述引用的各项研究中，累积残留物也可能包括降解产物。

毒理作用及代谢研究

56. 世界卫生组织（1992 年）、美国环保局（1998 年）和农药残留联席会议（2011 年）对新陈代谢和毒物动力学做了详细描述。用于雄性小鼠的单剂量为 25 毫克/千克。大约 60% 的所施剂量在 4 天内通过粪便排出。其中 40% 由粪便排泄物排出，20% 通过尿排泄的方式排出。24-48 小时内组织浓度达到了峰值。在脂肪组织中发现了最高放射性标记的化合物浓度，其次，在肝脏、肾脏、肺、心脏、血浆、大脑、全血和脾脏中也发现了该最高浓度。四天内，除脂肪组织外，其余部位的浓度迅速下降（Kaneshima等人，1980 年）。大鼠新陈代谢研究中使用了放射性标记的三氯杀螨醇，其中高（单次施用 50 毫克/千克体重）和低（16 天连续施用 0.5 毫克/千克体重）剂量三氯杀螨醇主要通过粪便排泄，或储存于脂肪组织。三氯杀螨醇的代谢途径有所减少，主要表现为二氯

¹⁰ http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/detail.action?request_locale=en&cno=115-32-2&mno=4-0226（报告：三氯杀螨醇（调查结果））。

三氯杀螨醇的卤化作用减少和二氯苯甲酮、二氯苯甲酸和二氯苯偶酰的氧化。代谢物分析显示，至多有 0.2% 的放射性残渣为滴滴伊，该残渣可能为试验材料中的滴滴涕(0.2%)和滴滴伊(0.01%)所致。数据显示三氯杀螨醇代谢方式与滴滴涕不同，后者代谢为所谓的致癌物质，滴滴伊（美国环保局，1998 年）。在一项大鼠的吸收、扩散、代谢和排泄研究中，三氯杀螨醇更易在脂肪组织中扩散，并主要通过粪便脱除。全部三氯杀螨醇基本上在 8 天内排泄干净（国际化学品安全方案Inchem，1992 年）。在反复接触三氯杀螨醇的情况下，其脱除半衰期估计为 6-14 天（Steigerwalt 等人，1984 年b；国际化学品安全方案Inchem转引，1992 年）。

57. 饲料喂养大鼠 12 周（百万分之 32）已显示，八周后会达到脂肪平衡（雄性平衡点为百万分之 25，雌性为百万分之 70）。12 周后停用三氯杀螨醇，浓度降低，然而 14 周后雄性体内浓度才降为零，而雌性体内仍残留百万分之 6。饲料中三氯杀螨醇的水平无论是较高还是较低，雌性体内的存储率都比雄性高（国际化学品安全方案，1992 年）。

58. 蓝鳃太阳鱼代谢极小，脱除速度缓慢。估计净化半衰期为 33 天（美国环保局，1998 年；美国环保局，2009 年）。Brown 和 Casida（1987 年）提供了关于三氯杀螨醇以及另外滴滴涕作为三氯杀螨醇杂质的一项代谢研究的详情。向小鼠按 30 毫克/千克体重施用制剂，并用制剂浸泡大鼠肝脏。结果显示，三氯杀螨醇脱氯生成二氯苯酰苯，而三氯杀螨醇和二氯苯酰苯均代谢为二氯苯甲酮和二氯二苯甲醇。Brown和Casida（1987 年）显示，三氯杀螨醇的体内代谢途径可能会导致在肝微粒体中吡啉下降（吡啉是健康的代谢功能所需的一种肝酶）。牛和大鼠的体外接触表明，二氯二苯甲酮的形成不依赖于酶活动，而是无机机制作用的结果，主要是通过羟基自由基催化下消除三氯甲基阴离子（Thiel 等人，2011 年）。

评估生物浓缩和生物放大模型及监测数据

59. 根据政府评估报告（美国环保局，1998 年；美国环保局，2009 年；西班牙，2006 年）和进行的文献检索工作，没有可查阅的三氯杀螨醇生物累积、生物放大和在食物网中营养放大方面的经验信息。

60. 但是，Malik 等人（2011 年）研究了三氯杀螨醇分别在位于巴基斯坦旁遮普地区杰纳布河、拉维河以及拉瓦尔湖水库的三个苍鹭巢中的潜在持久性和生物累积情况。2007 年夏季月份期间，从苍鹭巢中收集了表层沉积物样本（n=15，深度为 3-8 厘米）、被捕食生物（如昆虫、蟾蜍、鱼类）（n=150）以及苍鹭蛋（n=30，每一巢中取一蛋）。杰纳布河和拉维河的沉积物平均浓度分别为 12.5 ± 18.4 和 11.3 ± 16.2 纳克/克。重要结论就是在所有情况下，相比在三个地点的被捕食生物中三氯杀螨醇的浓度（未检测到； 21.6 ± 30.6 纳克/克； 10.3 ± 14.5 纳克/克，平均值），鸟蛋样本中三氯杀螨醇的浓度最高（ 10 ± 21.3 ； 38.4 ± 50.2 ； 48.3 ± 53.3 纳克/克，平均值），这表明三个苍鹭巢中均存在生物累积作用。但是由于该结果并没有排除脂质的影响，因此这些数值有可能不能充分解释是否存在向更高级物种的生物放大作用。

61. 用KABAM模型估算¹¹的三氯杀螨醇的生物浓缩系数范围为 28,000 升/千克（在滤食动物中）至 55,000 升/千克（在浮游植物中）（美国，2015 年提交

¹¹ http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/kabam/kabam_user_guide_appendix_d.html

的附件E资料)。鱼类中FW-152 残留物估计值在代谢物模拟结果中最高(美国环保局, 2009年)。

62. 定量结构活性关系模型使用VEGA¹² 来计算代谢物*p,p'*-DCBP、*p,p'*-DCBP、*p,p'*-FW-152、*o,p'*-FW-152、*p,p'*-DCBH以及*p,p'*-DCBH的估计生物浓缩系数对数值。VEGA作为一个开放资源平台包含三个生物浓缩系数工具, 其中一个交叉参照模型。在这一情况下, 交叉参照指根据结构相关物质的已知数值来估算靶标化合物的未知数值(本情况下为生物浓缩系数对数值)。采用生物浓缩系数交叉参照模型计算出FW-152 异构体的生物浓缩系数对数值为 3.77 (5,904升/千克)。

63. Kelly等人(2007年)(假设辛醇/水分配系数对数值为 3.5)计算了陆生物种的生物放大系数, 该系数范围为 6.1 (在爬行动物中)至 76 (在人类中)。但是, 只有在代谢转化率足够高的情况下, 代谢转化才会减少或消除预计中的生物放大潜力, 在这种情况下, 还应考虑所产生代谢物的生物累积行为。

生物累积性总结

64. 实验所得的鱼类中生物浓缩系数值为 6,100 至 43,000, 实验计算的蓝鳃太阳鱼中净化半衰期为 33 天, 这表明三氯杀螨醇的生物浓缩潜力很高。模拟计算结果表明陆生物种的生物放大系数很高。如不考虑代谢转化作用, 则可能降低。三氯杀螨醇测得的辛醇/水分配系数对数值从 4.08 至 6.06, 估计代谢物的辛醇/水分配系数对数值为 3.54 至 4.89, 以及三氯杀螨醇及其代谢物的辛醇/空气分配系数对数值表明, 根据本筛选信息, 可能出现高生物累积潜力(如不考虑代谢作用)。此外, 通过定量结构活性关系模型计算确认FW-152 具有高生物浓缩潜力。一项监测研究显示苍鹭蛋中出现生物累积, 但其结果未经脂质校正, 因此数值可能不能完全解释是否在食物链中存在生物放大。

2.2.3 远距离环境迁移潜力

筛选物理化学特性

65. 在附件D中, 在大气中的半衰期大于 2 天被认为是鉴定远距离迁移潜力的标准。计算出的气相三氯杀螨醇在 25 °C空气中的半衰期从 3.1 天至 4.7 天不等(参看第 2.2.1 节)。考虑到对流层的温度要低得多, 三氯杀螨醇在实际情况下的半衰期有可能更长。降解速率常数与温度相关(参看Atkinson, 1989年)。根据水气压力以及这一化合物吸着粒子的倾向性(见第 1.1 节), 预期三氯杀螨醇将在大气中分为气相和粒子相。粒子的平均半衰期估计约为 3.5-10 天, 而粒子完全降解估计需要约 5-15 天(Atkinson等人; Rasenberg转引, 2003年)。

远距离环境迁移模型预测

66. 已开发了若干模型来估算候选持久性有机污染物的远距离环境迁移潜力。东部气候综合中心持久性有机污染物多维空间化学迁移模型(Vulykh等人, 2005年)利用基准方法来减轻模型对数值的依赖。苯并(a)芘(B[a]P)在联合国欧洲经委会关于持久性有机污染物的议定书中被列为持久性有机污染物, 由于其迁移距离长达约 2,400 千米, 环境半衰期近 75 天, 因此被选定为基准物质。模型中假设三氯杀螨醇在空气、水和土壤中的半衰期分别为 3、30 和 60 天。模型预测大气中的迁移距离(浓度降至原浓度1/1000 所需的距离)为 1,650 千米, 并预测大气中三氯杀螨醇的环境半衰期为 20 天。三氯杀螨醇和苯并(a)芘

¹² <http://www.vega-qsar.eu/index.php>

在环境半衰期方面的排名表明，三氯杀螨醇持久性不如苯并(a)芘。根据模型对迁移距离的计算，三氯杀螨醇的远距离环境迁移潜力略低于苯并(a)芘。

67. 美国环保局（2009年）使用经合组织的总体持久性和远距离环境迁移潜力筛选工具对三氯杀螨醇及其分解产物的总体持久性和远距离环境迁移潜力进行了估算。总体持久性指标结合了单一媒介半衰期的估计值以及一种化学品的多媒介分离情况，该指标不将单一媒介的半衰期作为持久性标准。总体持久性考虑了化学品有可能从中分离的环境媒介，并权衡了单一媒介半衰期以及该化学品在各媒介中的部分（Wegmann, 2009年）。典型迁移距离显示了化学品在空气或水中的远距离迁移潜力（化学品浓度降至原浓度37%所需的距离）。转移效率是大气迁移潜力以及母体化合物在偏远地区陆生和水生环境中沉降的无量纲指标。经合组织工具要求将具体化学品在土壤、水和空气中的降解半衰期估计值、空气/水分配系数对数值以及辛醇/水分配系数对数值作为其输入参数。为了界定三氯杀螨醇的远距离环境迁移潜力，美国环保局使用了经合组织的总体持久性和远距离环境迁移潜力筛选工具。三种已知通过远距离迁移移动的化学品，滴滴涕、艾氏剂和异狄氏剂，的模拟也用来为三氯杀螨醇估计的远距离环境迁移潜力提供背景。美国环保局（2009年）认为，所选定审议中化学品的环境归趋特性（输入值）存在大量不确定性。结果表明，尽管三氯杀螨醇及其降解产物的总体持久性比其他化学品低，其远距离环境迁移潜力估值与其他化学品相当或更高。*p,p'*-滴滴涕、艾氏剂和狄氏剂的总体持久期分别为1010、225和1556天，典型迁移距离分别为2530、206和515千米，转移效率分别为5.17%、0.003%和0.04%。*o,p'*-三氯杀螨醇和*p,p'*-三氯杀螨醇的总体持久期分别为37和138天，典型迁移距离分别为2142和1467千米，转移效率分别为9.45%和3.39%。根据代谢物模型预测，DCBP、FW-152和DCBH的总体持久期分别为172、516和108天，典型迁移距离分别为1381、504和238千米，转移效率分别为2.24%、2.15%和0.66%。

68. 最新远距离环境迁移潜力由Li等人（2014年a）采用Globo-POP模型进行评估。Li等人（2014年a）总结称，相对于其他北极污染物而言，三氯杀螨醇表现出中度“绝对北极污染潜力”（ $eACP^{air}_{10}$ ）以及最高“相对北极污染潜力”（ $mACP^{air}_{10}$ ），表明三氯杀螨醇能以中等效率从来源地迁移到北极环境中，并且其持久性受气温影响更大，北极的低温导致降解缓慢，产生相对富集，而赤道附近的高温会引起快速降解。根据持续排放十年后处于北极表层媒介的三氯杀螨醇模拟总量（ M_{Arctic} ）， $eACP^{air}_{10}$ 被界定为 M_{Arctic} 占累计全球排放的百分比。 $mACP^{air}_{10}$ 被界定为在第十年末 M_{Arctic} 占整个全球环境中剩余三氯杀螨醇总量的百分比。三氯杀螨醇 $eACP^{air}_{10}$ 为0.06%，与六溴环十二烷（0.05%）和艾氏剂（0.04%）相近。三氯杀螨醇 $mACP^{air}_{10}$ 为3.7%，高于林丹（3.39%）和滴滴涕（2-3%）。北极三氯杀螨醇浓度的模拟下降速率落后于全球使用三氯杀螨醇的下降速率，这表明由于温度影响，降解放缓，造成北极出现模拟中的累积效应（Li等人，2014年a）。

根据在偏远地区的测量结果做出确认

69. Zhong等人（2012年）在从中国东海（33.2°N）至高纬度北极地区航行期间，采集了表层海水和海洋边界层空气数据，这一研究证实了远离排放源的环境媒介中存在三氯杀螨醇。在空气（主要为气相）和海水中都测得了三氯杀螨醇（参看第2.3.1节）。

远距离环境迁移总结

70. 经计算，三氯杀螨醇半衰期为 3.1-4.7 天，是远距离环境迁移的筛选指标。模拟结果表明，三氯杀螨醇及其代谢物能迁移到偏远地区，并表现出与若干已知持久性有机污染物类似的远距离环境迁移特性。已有有限的监测证据，证实偏远地区的环境媒介中存在三氯杀螨醇（两项研究：Zhong 等人，2015 年，东海；Jantunen，2015 年，加拿大境内北极）。

2.3 接触情况

2.3.1 环境监测数据

偏远地区

71. 一项横跨东亚和高纬度北冰洋的大规模研究发现，三氯杀螨醇含量较高，同时也发现了已列入持久性有机污染物的 α -硫丹，其中三氯杀螨醇在空气中的平均含量为 14 ± 29 （标准差）皮克/立方米，在海水中的平均含量为 9 ± 23 （标准差）皮克/升（Zhong 等人，2012 年）。三氯杀螨醇在空气中的浓度从北纬 35° 的 ~ 25 皮克/立方米降低到北纬 66-80° 的 0.9-2.5 皮克/立方米，在海水中的浓度从北纬 35° 的 87 皮克/升降低到北纬 66-80° 的低于 0.2-2 皮克/升。作者使用数据计算每个取样地的空气至水的逸散比率，从而为该化学品可能迁移的最终方向提供参考。研究表明，空气是最主要的迁移方式，三氯杀螨醇被空气从最初排放源携带出来，随后沉积到所有迁移途经地的地表水中，其中在靠近潜在排放源的区域沉积率最高。Zhong 等人（2012 年）从极区抽取样本，采用气相色谱进样（脉冲不分流）技术，以防止三氯杀螨醇发生热分解。此外，他们采用了一项三氯杀螨醇内部标准以及一种同位素标记的替代物（非三氯杀螨醇-D8）。因此，鉴于与专家讨论结果以及作者所作说明（G. Zhong，个人通信，2015 年 4 月），根据所适用的分析方法，该研究结果具有一定可信度。

72. 在 2011-2013 年 ArcticNet 航行期间，三氯杀螨醇和 DCBP（不能单独分析）在加拿大北极群岛空气中的含量为 ~ 2 皮克/立方米（L. Jantunen，加拿大环境部，个人通信，2015 年）。Hoferkamp 等人（2010 年）无法在北极环境媒介中检测三氯杀螨醇。Muir 和 de Wit（2010 年）称，无法直接测量北极的三氯杀螨醇。这一看法的原因包括检测三氯杀螨醇过程中存在分析困难。例如，Kucklick（J. Kucklick，个人通信，2013 年 11 月）提及了检测海豹样本中三氯杀螨醇所存在的困难。

区域和地方层面

73. 中国渤海和黄海的空气与海水经常检测出三氯杀螨醇。气相大气浓度平均值为 3.8 ± 2.3 皮克/立方米，颗粒物浓度相对较低，平均值为 0.68 皮克/立方米（Zhong 等人，2014 年）。溶解在海水中的三氯杀螨醇浓度平均为 63 ± 65 皮克/升，其中浓度最高值近 240 皮克/升。Zhong 等人，（2015 年）分析了在渤海和黄海沿海和近海区域 72 份表层沉积物样本中的三氯杀螨醇，这里邻接区域的农药消费和生产水平很高，若干河流有大量径流和输沙量。经检测，60% 的样本中均含有三氯杀螨醇，并且占了浓度分布的主要部分，其中所报告的浓度中有 90% 高于 0.1 纳克/克（干重），平均浓度为 1.3 ± 2.5 纳克/克（干重），最高浓度为 18 纳克/克（干重）。一般情况下，浓度反映了在空气和水中所测量的情况，越靠近河口浓度越高（Zhong 等人，2015 年），这表明河流持续来源中包括来自地方生产的排放（江苏省和山东省分别是中国农药生产第一和第二大省（2011 年），分别占全国总产量的 29% 和 20%（Zhong 等人，2015 年））。

74. Eng等人（2016年）在印度开展了一项空气监测项目，使用被动式空气采样设备从农村和城市地区提取了23个样本（还有三项空白试验）。然后，样本经气相色谱电子捕获检测器分析，使用与Zhong（2012年）相同的脉冲不分流方法，进一步修改以在分析过程将所有三氯杀螨醇转化为DCBP。据称该方法提供一套完整可靠的数据，而分析过程的三氯杀螨醇损失较少。该结果显示在农村地区的空气浓度为1-2纳克/立方米，在城市地区为2纳克/立方米，在代表自然背景浓度的某个地区为0.4纳克/立方米。

75. 在28份加利福尼亚州中央山谷沉积物受测样本中，75%的样本检测出了高达250纳克/克干重的三氯杀螨醇（Weston等人，2013年）。在早期出版物中（Wang等人，2010年），在加利福尼亚州中央山谷的12份沉积物样本中，有5份检测出了三氯杀螨醇，所报告的浓度为 36 ± 207 （平均值 \pm 标准差）纳克/克（干重）。在长江下游区域，Tang等人（2013年）检测到沉积物中三氯杀螨醇含量为 0.46 ± 1.38 （平均值 \pm 标准差）纳克/克（干重），而地表水中三氯杀螨醇含量低于检测限值（小于0.28纳克/升）。

76. 在一项于法国开展的国家调查中，154个沉积物取样点均未检测出三氯杀螨醇（Vulliet等人，2014年）。这一观测与Tomas等人（2012年）的研究结果一致，即在法国东北部鱼塘的淡水鱼类和沉积物中未检测到三氯杀螨醇。

77. 在法国葡萄园集水区，Sabatier等人（2014年）重建了湖泊沉积物中三氯杀螨醇的长期水平。1970、1992和2000年的含量达到峰值，流量分别为4.5、8.0和6.0纳克/平方厘米/年。在希腊东北部的跨境含水层，37处水井中有一处检测出三氯杀螨醇含量高于欧盟委员会的饮用水质量标准限值0.1微克/升，达到0.153微克/升（Vryzas等人，2012年）。Papadakis等人（2015年）研究了来自希腊主要种植区内6条河流和10个湖泊的416份地表水样本（1999年9月到2001年2月期间采集），并计算出地表水体中三氯杀螨醇的年平均浓度为0.01微克/升，高于欧盟第2013/39/EC号指令中三氯杀螨醇的环境质量标准年均值（0.0013微克/升）。¹³

78. Bishnu等人（2009年）于4月在印度西孟加拉邦杜阿尔斯地区茶园的水体中检测出了三氯杀螨醇，平均水平为3.6（范围：0.9–5.8）微克/升。在南佛罗里达州水管理区的一项研究中，从定期从27处地表水地点1988年到1993年采集的所有样本中均未检测到三氯杀螨醇（检测上限值一般从2到180微克/升）（美国环保局，1998年）。Domagalski（1996年；美国环保局转引，2009年）汇报了对圣华金河（加利福尼亚州）及其支流水样本的分析，所有在1993年3月到6月期间采集的样本均低于检测限值，但是在6月到9月期间有33份样本高于检测限制（0.05微克/升），其中最高浓度为2.5微克/升。从1990年至2006年，加利福尼亚州农药监管部数据库对618份地表水样本中的三氯杀螨醇进行了分析。其中，在11份样本（占1.8%）中检测出了三氯杀螨醇，最高浓度为0.27微克/升（美国环保局，2009年）。地下水农药数据库（美国环保局，1992年；美国环保局转引，2009年）显示，在从包括加利福尼亚州在内的若干州所采集的有限样本中未检测出三氯杀螨醇（于1979至1991年对1,634个水井进行了取样）。

79. Syed和Malik（2011年）从巴基斯坦一个工业区周边表层土壤中采集了36份样本，其中69%检测出了三氯杀螨醇，平均水平为10.75纳克/克，但是还

¹³ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>

不能明确这一水平在多大程度上来自于该地区的工业生产过程（包括废物倾倒）或农业用途。

80. Weaver等人（2012年）在澳大利亚纳莫伊谷表层土壤中检测出了三氯杀螨醇（对一份样本中的三氯杀螨醇进行分析，浓度为18微克/千克）。三氯杀螨醇在西班牙城市空气中的含量达到了53.2皮克/立方米（Coscolla等人，2011年）。

81. 美国环保局（2009年）汇报了在曾经使用三氯杀螨醇的作物区生物群中的三氯杀螨醇水平（最高平均浓度），包括小型哺乳动物（达1.4微克/克，佛罗里达州）、陆生无脊椎动物（达3.9微克/克，加利福尼亚州）和爬行动物/两栖动物（达3.8微克/克，佛罗里达州）。在非作物区，三氯杀螨醇在小型哺乳动物中的最高平均浓度为0.3微克/克，在陆生无脊椎动物中为0.76微克/克，在爬行动物/两栖动物中为0.38微克/克，在鸟类中为0.9微克/克，在鱼类中为0.26微克/克。并无针对水生动物仅接触三氯杀螨醇主要降解产物（DCBP、FW-152、DCBH、OH-DCBP和CBA）的实验数据，及排除接触三氯杀螨醇本身（美国环保局，2009年）。因此，美国环保局（2009年）使用定量构效关系来预测三氯杀螨醇的降解产物对鱼类和无脊椎动物的相对毒性。在纽约的蚯蚓中检测出了三氯杀螨醇，水平为1-2微克/克（美国环保局，2009年）。在从加利福尼亚州、佛罗里达州和纽约所采集的13种鸟类物种的蛋中，三氯杀螨醇、*p,p'*-FW 152和*p,p'*-DCBP的年均水平分别为0.003-0.46、0.002-0.218和0.004-0.165微克/克。Malik等人（2011年）所检测到的三氯杀螨醇在巴基斯坦牛背鹭鸟蛋、被捕食生物样本和沉积物中的水平载于第2.2.2节。从西班牙加那利群岛6种猛禽的肝脏样本中也经常检测出三氯杀螨醇，浓度为0.001至0.0095微克/克（湿重）（Luzardo等人2014年）。

82. 经检测，三氯杀螨醇在印度动物饲料中的平均浓度为0.03至0.34微克/克（Nag和Raikwar，2011年）。经证实，三氯杀螨醇可在奶牛脂肪和牛乳中累积（Shaffer，1987年；未发表）：含有10微克/克三氯杀螨醇的食物经过29天后，脂肪中的*p,p'*-三氯杀螨醇含量为0.5微克/克。据分析，在所有新西兰红嘴海燕样本中均没有检测出三氯杀螨醇（Bekhit等人，2011年）。但是如果未报告DCBP含量，那么三氯杀螨醇的测量结果则有可能被低估，这是因为在样本分析过程中三氯杀螨醇会分解成DCBP。

三氯杀螨醇生产和使用所释放的滴滴涕及相关化合物

83. 受生产方法影响，三氯杀螨醇可能含有滴滴涕及相关化合物（UNEP/POP/POPRC.10/4）。*o,p'*-滴滴涕/*p,p'*-滴滴涕比率能显示滴滴涕来源（使用三氯杀螨醇或滴滴涕）。对于源自技术滴滴涕的 Σ 滴滴涕，通常比率在0.2到0.3之间，而1.3或更高的比率（平均比率为7）则表明来源是技术三氯杀螨醇（Qiu等人，2005年；Qiu和Zhu，2010年）。以下讨论重点关注了与使用技术三氯杀螨醇相关的数据。

84. 文献中使用了*o,p'*-/*p,p'*-滴滴涕比率来区分作为 Σ 滴滴涕来源的滴滴涕和三氯杀螨醇。但要使用异构体比率来估算排放源，还需考虑两种异构体的环境归趋（如从土壤到空气的不同挥发性、土壤中的稳定性、空气水通量以及生物累积作用）。然而，Ricking和Schwarzbauer（2012年）表示，目前为止还不能具备通过异构体组成来精确跟进 Σ 滴滴涕环境归趋的潜力，因此在环境化学领域尚未成熟。在*o,p'*-/*p,p'*-滴滴涕比率方面，出于对环境归趋和在环境中浓度的可能造成的影响，必须考虑*o,p'*-滴滴涕的水溶性比*p,p'*-滴滴涕高4.7倍，蒸气压比*p,p'*-滴滴涕高7.5倍（Ricking和Schwarzbauer，2012年）。有必要对异构体的

半衰期开展进一步研究（Qiu等人，2005年）。据Martin等人报告，*o,p'*-滴滴涕在环境中代谢速度更快（1993年，Li等人转引，2006年），Bidleman等人（2013年）报告，挪威的齐柏林北极站从1994年到2006年空气中*p,p'*-/*o,p'*-滴滴涕比率降低（在加拿大Alert北极站未观测到）。对齐柏林山的发现，作者表示，出现了相对于滴滴涕原药，三氯杀螨醇类型的滴滴涕的大气飘移增加，或者在土壤排放的源媒介中，*p,p'*-滴滴涕降解速度优于*o,p'*-滴滴涕。因此，必须谨慎解释来源的相关性。Eng等人2016年的研究显示，在印度一项研究中的“近区”，发现的滴滴涕异构体源于新使用的滴滴涕而非三氯杀螨醇。而另一方面，不能忽视三氯杀螨醇是现有滴滴涕污染源之一这个事实。

85. Liu等人开展的一项研究专注于中国滴滴涕和三氯杀螨醇产地的土壤污染。在研究的场地收集土芯，并对其进行滴滴涕和三氯杀螨醇分析。三氯杀螨醇产地的滴滴涕土壤浓度为0.6-6071毫克/千克，三氯杀螨醇土壤浓度为0.5-1400毫克/千克。滴滴涕产地的浓度较低，滴滴涕浓度为0.01-664毫克/千克，而三氯杀螨醇浓度为不到0.1毫克/千克。

86. 三氯杀螨醇是 Σ 滴滴涕来源从以下作者的研究中得以证实：对长江河口及周边华东地区的沉积物的研究（Zhou等人，2014年），其中异构体比率为0.26-2.84（算术平均数为1.2）；对巴基斯坦表层沉积物的研究（Syed等人，2014年），其中计算出的异构体比率为1.4；同样，对西班牙东南部一个雕鸮鸟群的样本研究（Gomez-Ramirez等人，2012年）得出异构体比率为1.02、1.3和0.75。在对一个西班牙河口所采集贻贝的研究（Suarez等人，2013年）中，根据36个样本得出异构体比率为0.07-1.58；这包括两个异构体比率高于核心数据集的样本，分别为2.41和10.53。

87. 在以下更为偏远地区监测出了可能源自三氯杀螨醇接触地点的 Σ 滴滴涕：中国青藏高原某一高山的空气中（Zhu等人，2014年），其中结构表明滴滴涕的环境水平来自滴滴涕原药和三氯杀螨醇的使用。位于斯瓦尔巴德的挪威北极监测站对于所测量的有机氯农药浓度拥有一个规模庞大的数据库，对该数据库的分析显示，北极空气中的*o,p'*-滴滴涕/*p,p'*-滴滴涕比率出现了不断上升的趋势，这表明从使用技术滴滴涕向使用三氯杀螨醇转变（Becker等人，2012年）。

88. 与上述结论相反的是，还有一些研究声称，滴滴涕残留物比率表明，来源是技术滴滴涕而非三氯杀螨醇（Qu等人，2015年；Yu等人，2014年；Ding等人，2009年）。来自葡萄牙海岸的监测结果显示，*o,p'*-滴滴涕并未占主导地位，因此Mizukawa等人（2013年）估计三氯杀螨醇在该区域没有引起滴滴涕污染。中国南海海洋鱼类体内的*o,p'*-滴滴涕/*p,p'*-滴滴涕比率小于1，这表明三氯杀螨醇不太可能是滴滴涕的来源（Hao等人，2014年）。对青藏高原东南部的土壤、地衣、针叶林和树皮的监测得出的异构体比率指示滴滴涕原药而非三氯杀螨醇（Yang等人，2013年）；而喀拉海中（俄罗斯北极地区）的样本（可能源自汇入的鄂毕河与叶尼塞河）也仅指示滴滴涕原药（Carroll等人，2008年）。在最近在印度多地的空气中检测三氯杀螨醇（以DCBP的形式）的研究中，Eng等人（2016年）也监测了*o,p'*-滴滴涕/*p,p'*-滴滴涕异构体。作者发现滴滴涕异构体的平均比率为0.3，因此表示样本中测到的滴滴涕来源与三氯杀螨醇的使用无关，而是与滴滴涕原药的持续使用有关（Eng等人，2016年）。

2.3.2 人类接触情况

89. 据测量，三氯杀螨醇在中国母乳中几何平均值为9.63纳克/克（脂重），最高值为64纳克/克，在韩国母乳中的平均值为1.87纳克/克（脂重），最高值

为 2.96 纳克/克，在日本母乳中的平均值为 0.32 纳克/克（脂重），最高值为 2.65 纳克/克（Fujii 等人，2011 年）；在中国 3 个地区 75-95% 受测人群的脂肪组织中的最高值为 559 纳克/克（脂重），平均值分别为 9.06、2.91 和 4.82 纳克/克（脂重）（Wang 等人，2011 年）。接触三氯杀螨醇可能导致了我国母乳中 *o,p'*-滴滴涕/*p,p'*-滴滴涕比率的攀升（Haraguchi 等人，2009 年；Wang 等人，2014 年）。在西班牙的 18 份初乳样本中，有 27.8% 检测出了三氯杀螨醇，浓度范围在 0.12 至 0.59 微克/升之间（中位数为 0.35 微克/升）。但并未从加那利群岛的 13 份主要母乳样品中检测出三氯杀螨醇（Luzardo 等人，2013 年 b）。

90. Chen 等人（2014）分析了在 2010-2011 年之间从匿名捐赠者处采集的 10 份母乳样本以及从美国当地商店购买的 10 份牛乳样本和 10 份婴儿配方奶粉样本。经分析，所有样本中均检测出了 *p,p'*-三氯杀螨醇。经检测，*p,p'*-三氯杀螨醇在牛乳中的浓度在 0.033 和 0.230 纳克/毫升之间（中位数为 0.091 纳克/毫升），在母乳中的浓度在 0.029 和 1.115 纳克/毫升之间（中位数为 0.109 纳克/毫升），在婴儿配方奶粉中的浓度在 0.029 和 0.096 纳克/毫升之间（中位数为 0.047 纳克/毫升）。

91. 测量了巴西南马托格罗索州巴氏杀菌牛乳的有机氯残留物浓度。经分析，在一百份混合样本中，有 14% 检测出了三氯杀螨醇，浓度为 2.75–9.61 纳克/克（脂重），平均浓度为 5.11 纳克/克（脂重）（Avancini 等人，2013 年）。

92. Luzardo 等人（2013 年 a）调查了 2012 年从加那利群岛（西班牙）有机食品超市和商店采集的来自不同生产点（传统、自营和有机；每类样本中 $n=12$ ）的当地所产鸡蛋中的有机氯含量。在使用十亿分之 0.15 或 0.15 微克/千克的检测限值时，经分析所有样本中均含有少量但可量化的有机氯农药。传统生产的鸡蛋中 75% 检出三氯杀螨醇（范围：未检出-8.42 纳克/克（脂肪）；中位数：0.93 纳克/克）；自营生产的鸡蛋中有 41.7% 检出三氯杀螨醇（未检出-1.08 纳克/克（脂肪）；0.57 纳克/克（脂肪）；有机生产的鸡蛋中 58.3% 检出三氯杀螨醇（未检出-2.31 纳克/克（脂肪）；1.07 纳克/克（脂肪））。

93. Wang 等人（2013 年）采用气相色谱电子捕获检测器使用多种残留方法检测出在中国陕西省市场的蔬菜中有 33 种不同农药残留物。青椒和香葱样本中均有 1.05% 检测出了三氯杀螨醇。在孟加拉国，对 2009-2012 年所采集的 8 类蔬菜 210 份样本进行了 19 种农药分析。仅在一份样本（黄瓜）中检测出了三氯杀螨醇，浓度是 0.14 毫克/千克（湿重）（Chowdhury 等人 2013 年）。Yan 等人（2014 年）从韩国保定当地市场的 9 份芹菜样本中检测出有 4 份含有三氯杀螨醇，浓度分别为 3.6、2.5、2.5 以及 3.4 纳克/克（湿重）。

94. 根据欧洲食品安全局 2011 年报告，欠缺检测三氯杀螨醇的适当分析方法，这可能导致不能充分报告残留物。他们建议，例如，测量植物商品中的 *o,p'*-三氯杀螨醇、*p,p'*-三氯杀螨醇及其相应的 DCBP，反刍动物乳汁中的三氯杀螨醇总量（*o,p'*-和 *p,p'*-异构体总量）和 FW-152 总量。欧洲实验室于 2013 年公布了一项新的农药残留物分析方法（欧盟参考实验室-单一残留方法实验室，2013 年）。因此，2011 年以前报告的数据可能敏感性较低，并且在这些研究中结果呈阴性有可能并不表示缺乏接触。在加工商品中，主要降解产物可能是相应的 DCBP，但是不能排除在煮沸和消毒情况下会产生氯仿（欧洲食品安全局，2011 年）。

95. 根据 2013 欧洲食品安全局的欧盟食品农药残留报告，在 0.15% 的样本中检测出了三氯杀螨醇。在柑桔中检测出最高平均浓度，为 0.02 毫克/千克（湿重）。在草莓中检测出了最高浓度，为 0.04 毫克/千克（湿重）（欧洲食品安全局，2015 年）。

96. Lozowicka（2015 年 a）调查了 2005-2013 年之间 696 份波兰苹果样本（182 份样本用于检测农药）。在 4 份样本中检测出了三氯杀螨醇，四份残留水平的中位数（高于定量限值）比最高允许残留水平高出 300%。经测量，最高值为 0.156 毫克/千克（湿重）（欧洲食品安全局，2013 年）。

消费者接触情况和风险评估

97. 2011 年，欧洲食品安全局审查了三氯杀螨醇最高允许残留水平。鉴于三氯杀螨醇不再列入欧盟清单，在计算消费者接触时仅考虑法典限量。假定毒性参考值后计算出的荷兰儿童最高慢性接触量，表明是容许日摄入量的 1379%（容许日摄入量为 0.002 毫克/千克体重）。还针对橙子、葡萄柚、柑橘、鲜食葡萄、柠檬和桃子的现有法典限量做了急性参考剂量（急性参考剂量 0.15 毫克/千克体重）超值鉴定。不考虑这些商品以及不能充分得到数据计算支持的商品的法典限量，最高慢性接触量仍是法国人口容许日摄入量的 258.1%。如果仅考虑茶叶的法典限量（50 毫克/千克），那么最高慢性接触量降至爱尔兰成人容许日摄入量的 95.7%；随后计算了茶叶的最高急性接触量，占急性参考剂量的 30.7%。据报告，进行消费者风险评估所考虑的法典限量实际上是基于欧洲使用三氯杀螨醇的情况，而欧洲除用于茶叶外，不再授权使用三氯杀螨醇，对于这一情况通告人提出了具体请求（欧洲食品安全局，2011 年）。在巴西，巴西政府（POF/IGBE，2009 年——巴西地理和统计研究所）编写的消费者简介表明人口的接触中值为容许日摄入量的 249%，其中奥格兰德州的接触值最高，为容许日摄入量的 397%（巴西，2016 年）。

98. Diop 等人（2016 年）提供了对塞内加尔新鲜水果和蔬菜取样项目的具体信息，在使用包括三氯杀螨醇在内的农药的农场里采集了 175 个样本。结果表明三氯杀螨醇是检出的最常见农药之一，在全部样本的 35% 中检出。但 Diop 等人（2016 年）质疑农民是否采用了农药的最佳使用做法。另一项 Lozowicka 等人（2015 年 b）开展的研究根据 82 个样本，评估哈萨克斯坦黄瓜和西红柿中的农药残留情况，发现三氯杀螨醇的浓度在 0.06 到 0.08 毫克/千克之间。

人类接触概述

99. 由于三氯杀螨醇在溶液中的化学不稳定性和分析方法的局限性，报告了三氯杀螨醇度量值可能出现少报情况。然而，牛奶、婴儿配方奶粉、鸡蛋、水果、蔬菜、母乳、初乳和血液中已发现了三氯杀螨醇和（或）其代谢物。基于食典限量的暴露量计算显示，暴露量最多的人群超过耐受日摄入量限值达 1379%。

2.4 关注终点的危险评估

对水生生物的不利影响

100. 根据《全球化学品统一分类和标签制度》(UNEP/POPS/POP/RC.10/10) 中的定义，三氯杀螨醇对水生动物具有剧毒。在欧盟《物质和混合物分类、标签和包装法规》（（欧盟委员会）第 1272/2008 号法规）中，它被归类于水生急性和慢性类别 1。根据《奥斯巴公约》（2002 年），鱼类的最低半数致死浓度为 0.012 毫克/升；甲壳类动物的最低半数致死浓度为 0.08 毫克/升，且对鱼类进行 300 天慢性暴露后的无观测效应浓度为 0.0045 毫克/升。美国环保局

(1998年)指出,浓度低至0.0055毫克/升的三氯杀螨醇即可对黑头呆鱼的生殖生理产生影响。

101. 在急性接触的条件下,三氯杀螨醇的急性毒性范围为剧毒(对淡水鱼类)到高毒(对无脊椎动物)(附件E资料,美国,2015年)。7种鱼类半数致死浓度值范围为约0.05至0.6毫克/升,然而,据观察,对无脊椎动物(大型溞)的半最大效应浓度为0.14毫克/升(美国环保局,2009年)。淡水动物慢性接触三氯杀螨醇导致对多种鱼类的生长和繁殖产生不利影响,其无观测不良效应浓度约为0.004毫克/升(95天无观测效应浓度=0.0044毫克/升),且对片脚类动物的存活产生不利影响,其无观测不良效应浓度为0.019毫克/升(美国环保局,2009年)。对轮虫类生长率的11天无观测效应浓度为0.2毫克/升,最大轮虫密度与食物密度之间的联系分别为0.1毫克/升(少量食物)和0.2毫克/升(大量食物)(Xu等人,2014年)。

102. 在鱼类和小鼠红细胞微核测定的比较分析(Grisolia,2002年)中,注射三氯杀螨醇制剂Kelthane 480CE造成了黑边慈鲷鱼(从25毫克/千克)微核率的显著上升,但对小鼠(至200毫克/千克)则无此作用。

103. 关于三氯杀螨醇代谢物的急性毒性值,虹鳟 p,p' -DCBP和 p,p' -FW-152的96小时半数致死浓度值分别为大于2.29和0.24毫克/升(西班牙,2006年)。 p,p' -FW-152的96小时半数致死浓度值在各项已报告的三氯杀螨醇浓度范围内。

对陆生生物的不利影响

104. 在陆生物种中,三氯杀螨醇造成了慢性影响。对大鼠(通过饮食)完成的研究确认了损伤精子活性并对激素水平带来影响,而且带来了形成卵泡的问题,无观测不良效应水平为0.4毫克/千克体重/天(国际化学品安全方案Inchem数据库(1992年))。Jadaramkunti(1999年)发现当大白鼠口服三氯杀螨醇配方制剂超过30毫克/千克体重/天时,对其发情周期产生影响。三氯杀螨醇被列为对急性接触的成年蜜蜂(LD50大于0.05毫克/每只)几乎无毒(美国环保局,2009年)。但已观察到当蜜蜂接触亚致死浓度的三氯杀螨醇时会对基于任务的学习造成行为影响。(Stone等人,1997年)。对蚯蚓而言,报告为半数致死浓度大于354毫克/千克干重(UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13)。

105. Wiemeyer等人(2001年)提供了一项关于美洲红隼(*Falco Sparverius*)的研究细节,该研究使用商用Kelthane。含有1微克、3微克、10微克和30微克/克(湿重)的饮食饲喂给试验的鸟,然后分析其蛋和尸体。尸体和蛋中的三氯杀螨醇和DCBP浓度随着剂量浓度的增长而增长。观测到的最低蛋壳变薄饮食影响浓度为3微克/克(湿重),而无观测不良效应浓度为1微克/克(湿重)。MacLellan等人(1996年)进行的 o,p' -三氯杀螨醇对被猎获美国红隼的生殖和形态影响的两代研究表明,在雌性接触5毫克/千克体重和20毫克/千克体重三氯杀螨醇的情况下,在20毫克/千克体重剂量下所育蛋壳明显较薄。服食5毫克/千克和20毫克/千克体重 o,p' -三氯杀螨醇的雌性鸡所育雄性胚胎的生殖腺与对照组鸡明显不同($p<0.05$),这表明原始生殖细胞可使其雌性化。美国环保局(2009年)开展了对多种鸟类物种的三氯杀螨醇影响评估,包括美洲红隼(*Falco Sparverius*)、东部鸣角鸮(*Otus Asio*)、野鸭(*Anas Platyrhynchos*)、环鸽(*Streptopelia Risor*)和北美山齿鹑(*Colinus Virginianus*)。其中,山齿鹑除外,剩下的鸟类都观测到了影响,而美洲红隼是最敏感的终点。根据该研究,美国环保局(2009年)根据蛋壳厚度降低的情况,报告了红隼的最低观测不良效应浓度为3毫克/千克饲料,无观测不良效应浓度为1毫克/千克饲料。根据《奥斯

巴公约》有关三氯杀螨醇的文件（奥斯巴公约，2002年），三氯杀螨醇（0.0334毫克/克， $<0.1\% \Sigma$ 滴滴涕）造成蛋壳薄化的作用模式和影响程度与观测到的 p,p' -滴滴涕造成的作用模式和影响程度相似。Schwarzbach等人（1988年，引自《奥斯巴公约》2002年）的研究表明，三氯杀螨醇在环鸽体内不会代谢为滴滴涕，这表明不利影响（蛋壳随暴露时间的增加而越来越薄）是由三氯杀螨醇本身引起的。与上述结果相对，Frank等人1986年（美国环保局1998年援引）报告称在一项一代研究（19周接触）中，山齿鹤通过饮食接触三氯杀螨醇浓度为30和120毫克/千克，三氯杀螨醇未对产蛋数量、裂纹蛋、蛋壳厚度、孵蛋数量、活胎、孵化幼鸟和14天后成活幼鸟产生显著影响。而且，鉴于研究在1986年开展，所使用的三氯杀螨醇制剂与后来的制剂相比可能所含的滴滴涕杂质更高。西班牙（2006年）得出结论，在两项使用山齿鹤和野鸭的一代生殖研究中，野鸭是最敏感物种，而对蛋壳质量的影响是最敏感参数。因此，野鸭接触三氯杀螨醇的无观测不良效应浓度为2.5毫克活性物质/千克饲料，等于每日膳食剂量0.26毫克活性物质/千克体重/天（西班牙，2006年）。

106. 在家鸡胚胎的肝脏中，施用三氯杀螨醇制剂(Colonel-S® 18.5%)在第0天和第4天浸泡鸡蛋60分钟，分别在浓度为250、500和1,000毫克/升的溶液中培养，引起了生物化学和组织上的剧烈变化（例如：细胞广泛变性和坏死，伴随着血窦扩张、细胞质液泡化和白细胞渗透以及中央静脉阻塞或扩张，蛋白质、糖原和谷胱甘肽总量的减少和碱性磷酸酶活性的增加）（Bhaskar等人，2014年）。施用三氯杀螨醇制剂(18.5%乳油)的浓度为250、500和1,000毫克/升时（Nitu等人，2012年），鸡胚胎的存活率有所下降，并出现了发育畸形的情况。两项研究的制剂浓度均与用于植物保护做法的产品的建议施用率（500毫克/升）一致，并表明了鸡蛋短时间接触三氯杀螨醇的不利影响，虽然该接触行为（浸泡于三氯杀螨醇溶液达60分钟）在农田直接喷洒中发生的可能性较小。卵内接触 o,p' -三氯杀螨醇可破坏日本鹌鹑繁殖，主要通过蛋壳薄化使其接触剂量为0.0003、0.001和0.003毫克/克的三氯杀螨醇（Kamata等人，2010年）。

107. 根据美国环保局（2009年）对使用三氯杀螨醇的风险评估，已查明该物质对水生无脊椎动物、鱼类、处于水生阶段的两栖动物、处于陆生阶段的两栖动物和哺乳动物具有危险性。已被联邦政府列为濒危动物的加州红腿蛙已确定出现了由基于生境影响而引起间接风险。

生态毒性影响总结

108. 三氯杀螨醇对水生动物具有剧毒性（鱼类无观测效应浓度=0.0044毫克/升），[并能够严重影响鸟类生殖（例如：蛋壳薄化和雄性胚胎雌性化）]。三氯杀螨醇代谢物 p,p' -DCBP和 p,p' -FW-152显示对鱼类有毒或有剧毒（鱼类96小时-半数致死浓度分别为大于等于2.29和0.24毫克/升）。通过进行各种不同动物物种的试验，已观察到了与内分泌相关的影响。

对人类健康的不利影响

109. 三氯杀螨醇的毒性由以下机构评估：世卫组织，1996年、2009年；环保局，1998年；国际癌症研究机构，1998年；欧盟植保产品中活性物质评估框架，2006年；农药残留联席会议，2011年。已得出0.002毫克/千克的容许日摄入量（农药残留联席会议，2011年）。环保局设定了0.0004毫克/千克体重/天的慢性参考剂量美国环保局（1998年）。西班牙根据大鼠神经毒性，设定了0.15毫克/千克急性参考剂量（西班牙，2006年，欧洲食品安全局，2011年）。环保局设定了0.05毫克/千克体重的急性参考剂量（环保局，1998年）。若干

三氯杀螨醇的毒性研究已于 1980 年之前发表，三氯杀螨醇纯度相比较低（低于 95%，含有大于 0.1% 滴滴涕相关杂质），因此，目前不能再在市场上出售（世卫组织，1996 年）。然而，正如第 2.1.1 节所示，这可能也不适用于所有国家。滴滴涕污染物本应为之前研究中影响的原因。

110. 分类和标签：根据《全球统一制度》，三氯杀螨醇因其对人类健康的危害而被列为第 4 类急性毒性—H302（吞食有害）、第 4 类急性毒性—H332（吸入有害）；第 2 类皮肤刺激—H315（造成皮肤刺激）及第 1 类皮肤敏化作用—H317（可能导致皮肤过敏反应）（欧盟委员会，2015 年）。

111. 短期内对实验室啮齿动物的饲料研究观察到的主要不利影响主要集中在肝脏、肾上腺和甲状腺上。大鼠的无观测不良效应水平为 0.07 毫克/千克体重/天，小鼠为 1.6 毫克/千克体重/天。对狗而言，三氯杀螨醇毒性的靶器官为肾上腺、肝脏、心脏和睾丸。在对狗的为期三个月的研究中，无观测不良效应水平为 0.29 毫克/千克体重/天。皮质醇对肾上腺皮质激素的作用有所减弱；这些影响的最低可观测不良效应水平（皮质醇释放和低聚糖精子减少）为 3.3 毫克/千克体重/天（世卫组织，1996 年）。对狗进行了一项为期一年的饲料研究，通过抑制促肾上腺皮质激素模拟释放皮质醇 0.82 毫克/千克体重/天，报告了无观测不良效应水平为 0.12/0.13 毫克/千克体重/天（雄性/雌性）。对兔子皮肤的短期试验（4 周/6 小时/天，5 天/周）显示无观测不良效应水平为 4 毫克/千克体重/天（根据体重减少情况）和大鼠（13 周/6 小时/天，5 天/周）为 4 毫克/千克（根据肝脏肥大情况）（美国环保局，1998 年）。

112. Jadaramkunti 等人（2002 年）报告了按照 400 毫克/千克剂量填喂大鼠三氯杀螨醇制剂 30 天后对睾丸和附件生殖器官的毒性。Chan 等人（2009 年）检测了三氯杀螨醇诱导细胞色素 P450 及影响苯巴比妥引起的睡眠时间的效力，为期四天向 6 周大雄性维斯塔大鼠腹腔施用 1、10 和 25 毫克/千克三氯杀螨醇。因此，研究结果表明，随着剂量加大，三氯杀螨醇可诱导大鼠肝脏中出现 CYP1A1、CYP2B、CYP2E1 和 CYP3A，并在剂量为 10 和 25 毫克/千克体重时，可增加大鼠的苯巴比妥代谢和 CCl₄ 毒性。

113. 通过一系列体外和体内测试试验了三氯杀螨醇的遗传毒性。虽然基因突变测定中结果呈阴性，但由于阳性对照组也出现阴性结果以及据报告的测试物质纯度问题，存在一些局限性。三氯杀螨醇在体外和体内染色体畸变和不定期 DNA 合成试验中也呈阴性（世卫组织，1996 年、2006 年）。根据三氯杀螨醇美国国家毒物学计划测试信息，在测试为周期两年的含三氯杀螨醇饲喂中，小鼠淋巴瘤试验中检测结果为阳性（美国国家毒物学计划，2015 年）。

114. 浓度为 10^{-4} 至 10^{-6} M（摩尔质量）的三氯杀螨醇对人类淋巴样细胞具有细胞毒性。在一组三氯杀螨醇含量为 10^{-4} M 的培养细胞中，M1 中期分裂细胞高达 13%，而对照组的含量低于 1%，表明三氯杀螨醇会对细胞周期动力机制产生影响。接触浓度为 10^{-5} 和 10^{-6} M 三氯杀螨醇的细胞，其姐妹染色单体互换频率数量出现显著增加（Sobti 等人，1983 年）。

115. 欧洲、美国和国际癌症研究机构的报告赞同有关三氯杀螨醇饲料致癌性的研究，该研究发现三氯杀螨醇在最高剂量时大鼠呈阴性而对雄性小鼠呈阳性（西班牙，2006 年；美国环保局，1998 年；国际癌症研究机构，1998 年）。美国国家癌症研究所对可能致癌性进行了生物测定，报告显示雄性小鼠的肝细胞癌变数据显著上升，该研究所总结认为三氯杀螨醇对雄性小鼠是致癌的（美国国家毒理学计划，1978 年）。在对雄性小鼠连续 45 周施用 39.6 和 79.2 毫克/

千克体重/天的剂量时，观察到腺瘤和癌变。在对雌性施用 18.3 或 36.5 毫克/千克/天的剂量时则未观察到肿瘤存在（美国国家毒理学计划，1978 年，美国环保局，1998 年）。到目前为止，三氯杀螨醇尚未因此被列入欧盟的《全球统一制度》分类，被归为美国 C 组、可能的人类致癌物质，且国际癌症研究机构总结称，可用数据不足以充分评估三氯杀螨醇对人类的致癌性。对大鼠的长期研究显示，对雄性设定了与 0.22 毫克/千克体重/天的剂量对应的百万分之 5 的无观测不良效应水平，对雌性设定了 0.26 毫克/千克是根据在第 12 个月或之前观察到的食物消耗减少、身体增重减少、甘油三酯水平降低和肝脏多功能氧化酶的活性增加。在肝脏（小叶中心肝细胞肥大、空泡变性、坏死区出现在百万分之 50 和 250 的雄性和雌性中）和肾上腺（皮层细胞空泡变性出现在百万分之 250 的雄性和雌性中）观察到组织学变化（美国环保局，1998 年）。评估了大鼠和兔子的生殖毒性。在一项大鼠的两代生殖研究中，根据雄性/雌性在 1.9/2.1 毫克/千克/天剂量下卵巢空泡形成的 F1 代，设定了 0.4 毫克/千克/天的无观测不良效应水平；根据雄性/雌性在 9.5/10.5 毫克/千克体重剂量下降低的存活能力，设定了后代的 1.9 毫克/千克体重/天的无观测不良效应水平。生育期毒性的无观测不良效应水平为 0.4 毫克/千克/天；根据两代大鼠的肝脏肥大情况，雄性/雌性的最低可观测不良效应水平为 1.9/2.1 毫克/千克/天。在一项大鼠一代出生后毒性研究中，根据雄性/雌性 8.7/9.8 毫克/千克体重/天的最低可观测不良效应水平发现的肝脏病理，推断出母体和后代雄性/雌性的无观测不良效应水平为 1.7/2.0 毫克/千克体重/天。在一项对兔子的研究中，根据因剂量而增加的意外流产情况观察到无观测不良效应水平为 4 毫克/千克体重/天的生育期和发育期毒性；最低可观测不良效应水平为 40 毫克/千克/天。一项有关大鼠的发育毒性研究设定了母体无观测不良效应水平为 0.25 毫克/千克体重/天，2.5 毫克/千克体重/天时检测到母体影响，无发育毒性的最高剂量为 25 毫克/千克体重/天（美国环保局，1998 年）。母体无毒剂量水平下未观察到对后代的毒性影响，这可显示其生殖毒性。连续 8 周接触剂量为 2.5 毫克/千克的三氯杀螨醇可导致雄性 Lewis 大鼠精子活力明显下降。精子形态、每日精子生成量、精子通过附睾的时间、荷尔蒙水平以及睾丸与附睾的病理学检查则无显著差异。三氯杀螨醇和其他农药的混合物在其无观测效应水平下也可改变精子活力（Perobelli 等人，2010 年）。

116. Shahani 等人（2013 年）调查了 Colonel-S 杀虫剂对瑞士白化病小鼠的致畸性，该商品制剂中含有 18.5% 的三氯杀螨醇。通过喂食方式对怀孕雌性小鼠在整个妊娠期（5-14 天）施用低剂量和高剂量（分别导致三氯杀螨醇浓度为 4 和 16 毫克/千克体重）该杀虫剂制剂。小鼠检查出子宫畸变，在妊娠期的第 18 天死亡。实验结果显示出母体毒性（母体体重增长减少证明了这一点）。实验结果还显示了与产活仔数下降和胎儿再吸收比例上升有关的剂量（低剂量：52.48%，高剂量 40.74%）。在高剂量组中，活体胎儿的比例大量下降。然而，低剂量组的小鼠则未显示出显著变化。作者总结称，受试制剂是具有剂量依赖性的发育毒物。

117. Liu 等人（2012 年 b）研究了三氯杀螨醇与球状蛋白质胰岛素在水介质中的相互作用。显示出三氯杀螨醇主要通过带有一个结合部位的氢键与胰岛素自发形成化合物。证明了胰岛素的构象变化。结果显示，三氯杀螨醇对胰岛素的结构和活性存在潜在影响，并随着三氯杀螨醇浓度的上升（浓度在 $2 \cdot 10 \times 10^{-5}$ 摩尔/升范围内）而增强。结果表明，三氯杀螨醇对蛋白质框架构象具有毒性作用，并会干扰其体外生理功能。

118. Liu等人（2012年a）检测了三氯杀螨醇和血清蛋白酶 α -糜蛋白酶在水介质中的相互作用。调查了三方面的变化，包括构象变化、相互作用机制变化和功能变化。三氯杀螨醇与 α -糜蛋白酶结合，形成了一个稳定的复合物，能展开蛋白质结构并增加在内部疏水区域对载色基团的接触。因此，接触三氯杀螨醇可造成 α -糜蛋白酶的构象变化，使酶功能和活性受到干扰。这些影响随DCF浓度的增加（浓度在 $1-5 \times 10^{-5}$ 摩尔/升范围内）而增强。

119. 非基因毒性致癌物确定三氯杀螨醇作为化合物可在缺乏钙元素的情况下显著刺激依赖磷脂的蛋白激酶C，浓度为100至1000微摩尔。依赖磷脂的蛋白激酶C在细胞信号传导途径中发挥核心作用，因此被用作潜在标记，可通过非基因毒性模式被致癌物所影响（Rotenberg, 1991年）。体外测定中，发现三氯杀螨醇强力抑制细胞间隙连接通讯（Flodström, 1990年）。根据世卫组织研究，三氯杀螨醇可诱导大鼠肝脏混合功能氧化酶活性，仅次于七氯、滴滴涕杀螨酯和狄氏剂（世卫组织，1996年）。

120. 在大鼠的急性和亚慢性研究中，对神经毒性做了评估。在急性研究中，设定了15毫克/千克体重的无观测不良效应水平和75毫克/千克/天的最低可观测不良效应水平（根据体重和进食量的减少情况）。在观察到的最高剂量——350毫克/千克时，雌性大鼠运动失调和着陆不稳的发生率有所上升。在亚慢性研究中，根据降低的肌动活动和上升的肝脏重量，设定无观测不良效应水平为0.3毫克/千克体重/天，最低可观测不良效应水平为5.6毫克/千克体重/天。在剂量为27.8毫克/千克体重/天时，雄性脑部重量明显降低（美国环保局，1998年）。

流行病学研究

121. Settini等人（2003年）在一项病例对照研究中调查了不同类型的农药和前列腺癌之间的联系。调查记录了接触有机氯杀虫剂和杀螨剂（优势率=2.5，95%CI=1.4-4.2）的农民所增加的风险，特别是经常接触当代使用的滴滴涕化合物（优势率=2.1，95%CI=1.2-3.8）和含有四氯杀螨砒的三氯杀螨醇（优势率=2.8，95%CI=1.5-5.0）的风险，各影响之间有着密切联系。总体优势比大于1时通常表示对应的接触与更高成果几率有关。直到其他与以往接触滴滴涕和三氯杀螨醇相关的前列腺癌研究确认前，目前的结果可被认为是多种比较中得出的人为数据。然而，这些种类的接触可能导致过多的农民罹患前列腺癌，这一点经常得到报道，特别是在一些有关滴滴涕特殊行动机制的报告中会提到。

122. Reynolds等人（2005年a）开展了一项以人群为基础的病例对照研究，对加利福尼亚州1990至1997年间出生的0-4岁儿童进行儿童早期癌症研究，这些儿童的母亲在分娩时住在农药施用地区附近。通过比较三氯杀螨醇含量最高和最低的组别发现，两种受调查农药都与白血病患者风险上升有关：第1-49百分位数的比值比为0.75（置信区间为0.36-1.55）；第50百分位数及以上的比值比为1.83（置信区间为1.05-3.22）。虽然他们观察到，在使用三氯杀螨醇最多的地区，白血病患者风险较高，但也描述了该研究的一些局限性。例如，该研究所涉及的大多数儿童住在不使用农药或农药用量很低的地区，因此，接触量最高组别的比值比是根据少量样本得出的。

123. Reynolds等人（2005年b）还开展了一项病例对照研究，以美国加利福尼亚州大量使用农药地区的儿童为对象，评估了农药使用与淋巴组织增生性恶性肿瘤发病率之间的关联。分别对三氯杀螨醇等七种毒性最强、使用最多的农药进行了分析。受调查研究的人群中，在使用三氯杀螨醇最多的地区，患有何杰

金氏病的儿童（样本数为 258）略有增多：第 1-74 百分位数的比值为 0.77（置信区间为 0.41–1.45）；而第 74 百分位数及以上的比值为 1.43（置信区间为 0.70–2.95）。作者也描述了一些局限性。例如，将距离作为接触指标不一定合适，而且病例数量较少，这些都可能导致这种关联不具有统计学意义。

124. Roberts等人（2007 年）开展了一项针对儿童的病例对照研究，其中对母亲在妊娠关键期住在农药施用地区附近与其孩子患上自闭症谱系障碍之间存在关联的假设进行了评估。通过多变量后验模型，对母亲住在离使用非零最高四分位数的有机氯化合物（硫丹和三氯杀螨醇）的施药现场 500 米范围内的孩子与母亲不住在施药现场附近的孩子进行比较，发现患上自闭症谱系障碍的比值为 6.1（95%置信区间为 2.4-15.3）。患上自闭症谱系障碍的风险随着有机氯农药施用比例的增加而上升，随着与施药现场距离的增加而下降。该研究的作者指出，这一发现不具有统计学意义，是根据相对较少的病例得出的。还指出白血病的相对风险并未上升。虽然考虑到在本研究界定的关注期内，住在农药施用地区附近的母亲比例较小，但妊娠期接触三氯杀螨醇与孩子患上自闭症谱系障碍的可能关联也应引起关注。

125. 一项近期的审查显示，自闭症谱系障碍的病因可能涉及（至少在部分儿童中）遗传因素与某些环境毒物（包括有机氯农药）之间的复杂交互作用，其可能在神经发育的关键时期协同或各自单独发挥作用，提高发生自闭症谱系障碍的可能性（Rossignol等人，2014 年）。

对人类的神经毒性

126. 多份关于三氯杀螨醇意外接触的病例报告描述了恶心、头晕、虚弱和呕吐症状。曾公布一个 12 岁男孩中毒的病例，他因掉进未经稀释的三氯杀螨醇制剂溢漏形成的坑内，而意外接触三氯杀螨醇。初期症状为恶心、头晕、定向障碍、局促不安、嗜睡及头痛。患者表现出水平性眼球震颤及平衡障碍。这些症状在三周内消失。接触发生八个月后，患者表现出某些认知功能障碍，包括听觉注意力障碍、瞬时记忆障碍、选择性抑制不适当反应的能力障碍（Lessenger和Riley，1991 年）。

免疫毒性

127. Ohnishi等人（2008 年）以小鼠巨噬细胞株为研究对象，对三氯杀螨醇的商用制剂Kelthane进行了调查，以评估其对巨噬细胞天然免疫功能的影响。可以证明 β 型干扰素促进剂的脂多糖诱导激活受到了抑制。这表明三氯杀螨醇可影响传染病的发展。

内分泌干扰

128. 至少可根据一些生物活性体外证据，确定三氯杀螨醇与内分泌干扰有关（欧盟委员会，2015 年）。在对大鼠的两代研究中，在 2.1 毫克/千克/天的剂量下，检测出对大鼠卵巢空泡形成有影响（美国环保局，1998 年）。在对多个物种的不同细胞株进行的一系列体外测定中，同样检测到内分泌干扰作用。根据世卫组织的数据，内分泌干扰作用与内分泌系统有关，不一定随物种不同而改变。如果人类在易受影响的时间，接触可导致内分泌调节发生改变的一定浓度的内分泌干扰物，也可能与野生生物或实验动物一样受到影响。应特别关注对人类和野生生物早期发育的影响，因为这些影响往往是不可逆转的，而且可能直到晚年才会比较明显（世卫组织，2012 年）。

129. 在讨论是否有必要研究三氯杀螨醇的产后发育神经毒性时，美国环保局在其重新登记资格决定（1998年）中指出“数据库中随处可见内分泌毒性（肾上腺和甲状腺）”。2009年发布了针对三氯杀螨醇的内分泌干扰物筛查计划一级筛查实验指令；然而，登记者最终选择了取消技术登记。内分泌干扰物筛查计划实验指令是根据接触可能性发布的，并不暗示任何有关潜在在内分泌相互作用的结论（美国2015年提交的附件E资料）。

130. 1998年，奥斯巴委员会将三氯杀螨醇列为潜在的内分泌干扰物。该委员会（2002年）指出：“多项证据表明，三氯杀螨醇具有毒性以及内分泌干扰物作用”。奥斯巴委员会指出，如果淡水中存在三氯杀螨醇，即使量非常少，也会对大部分生长季节产生影响，对水生生物造成内分泌干扰。

131. 证明内分泌干扰的一个例子是，佛罗里达州的阿波普卡湖发生的Kelthane（三氯杀螨醇）泄漏事件，其中含有浓度高达15%的滴滴涕，以及滴滴涕的代谢物滴滴涕、滴滴伊及氯化滴滴涕。对阿波普卡湖进行持续二十年的研究发现，与污染较轻的参照点相比，对阿波普卡湖短吻鳄生殖发育产生了一些内分泌干扰作用。对短吻鳄的观察结果显示，胚胎和新生儿的死亡率较高，而且新生儿的雌二醇与睾酮的比值也较高，这会导致生殖腺的组织学差异。不能将这些影响仅归咎于三氯杀螨醇，确切地说，这与混合物有关（Guillette等人，1994年；美国环保局，1998年）。对在阿波普卡湖发现的三氯杀螨醇及其他化学品开展的一项后续研究证实，滴滴涕、滴滴涕降解产物与三氯杀螨醇的混合物将与短吻鳄雌激素受体的结合率降低了40%。仅在三氯杀螨醇的作用下，与短吻鳄孕酮受体的结合率降低了40%，这说明三氯杀螨醇可能单独或结合湖中的其他化学品，通过一些途径产生在阿波普卡湖中观察到的内分泌干扰作用（Vonier等人，1996年）。

132. 在大鼠和狗的体内也发现了内分泌毒性；这会影响到其肾上腺、甲状腺及卵巢（美国环保局，1998年；Jadarmkunti和Kaliwal，1999年）。Zhao等人（2000年）报告称，小鼠子宫重量增加，在人乳腺癌细胞株MCF7中也发生了扩散（Du和Xu，2001年）。

133. 三氯杀螨醇对鲤鱼肝微粒体中的睾酮葡萄糖醛酸化具有显著的抑制作用（Lavado等人，2004年）。此外，研究表明，三氯杀螨醇影响鱼微粒体中的性激素合成（Thibaut和Porte，2004年）。

134. 对不同来源（例如，人类、仓鼠、短吻鳄、青蛙、鱼、鸡）的酵母或细胞株进行的一系列体外研究表明，三氯杀螨醇能与各物种的雌激素受体结合，增强转录活性。三氯杀螨醇的代谢物DCBP显示出强效抗雄激素特性（Thiel等人，2011年）。在一次竞争性结合测定中，*p,p'*-三氯杀螨醇从短吻鳄雌激素受体 α 中置换出高达83%的 17β -雌二醇，但它对人雌激素受体 α 的结合作用并不确定，最多可置换出58%的 17β -雌二醇（Rider等人，2010年）。多项研究表明，三氯杀螨醇还可同甲状腺激素受体发生相互作用，产生相关影响。三氯杀螨醇是质膜上3,5,3'-三碘甲腺原氨酸(T3)摄取体系的高效抑制剂，可抑制80%以上的饱和初始摄取，并可显著抑制T3的反应（Shimada和Yamauchi，2004年）。三氯杀螨醇对甲状腺激素与甲状腺素运载蛋白结合显示出双相、非单调影响，并抑制T3的结合（Ishihara等人，2003年）。三氯杀螨醇具有很强的T3拮抗活性（Sugiyama等人，2005年），并对甲状腺素运载蛋白的T4结合部位表现出较强的干扰作用（van den Berg等人，1991年）。有关内分泌相关影响的综述，可参见风险简介的一份资料文件（见cf POPRC.11/INF.15）。

对人类健康的不利影响总结

135. 根据《全球统一制度》，三氯杀螨醇因其对人类健康的危害而被列为第 4 类急性毒性—H302（吞咽有害）、第 4 类急性毒性—H332（吸入有害）、第 2 类皮肤刺激—H315（造成皮肤刺激）及第 1 类皮肤敏化作用—H317（可能导致皮肤过敏反应）。肝脏、肾上腺、甲状腺、心脏、睾丸和神经系统都是短期毒性试验的靶器官。虽然在 39.6 和 79.2 毫克/千克体重/天的较高剂量水平下，在雄性小鼠体内观察到了肿瘤。三氯杀螨醇被归为美国 C 组、可能的人类致癌物质，且国际癌症研究机构总结称，可用数据不足以充分评估三氯杀螨醇对人类的致癌性。体外研究中发现内分泌干扰，在体内研究中发现内分泌毒性，意味着适用第 3 类（在对人类致癌性方面无法归类）。在母体毒性剂量水平下，观察到了生殖毒性和发育影响。根据在一项为期两年的大鼠毒性和致癌性研究中观察到的神经毒性作用，无观测不良效应水平被确定为 0.22 毫克/千克体重，农药残留联席会议据此得出容许日摄入量为 0.002 毫克/千克。根据对两种性别的狗肾上腺皮质促进激素刺激皮质醇释放的抑制情况，得出狗的无观测不良效应水平为 0.12 毫克/千克，美国环保局据此确定慢性参考剂量为 0.0004 毫克/千克体重/天。体外测定表明，三氯杀螨醇会干扰蛋白质的构象和功能等，并会抑制细胞间隙连接通讯和免疫反应。多项流行病学研究指出，三氯杀螨醇接触与男性前列腺癌及儿童白血病、何杰金氏病和自闭症之间存在关联。虽然这些研究存在局限性，无法得出上述因果关系，但表明存在以下担忧：人类接触三氯杀螨醇也可能产生相关不利影响。三氯杀螨醇与其他有机氯化化合物的混合物毒性更强，可能值得关注。

3. 信息综述

136. 三氯杀螨醇的全球估计用量从 2000 年的 3,350 吨减少至 2012 年的 730 吨。在此期间，全球估计共消费 28,200 吨三氯杀螨醇。亚洲的消费量最大，占 76.8%（21,700 吨）。在此期间，中国作为迄今为止最大的消费国（19,500 吨），国内年用量从 2000 年至 2012 年减少了 75% 左右。2013 年，中国最后一家三氯杀螨醇原药生产商停止生产三氯杀螨醇原药。在此期间，印度的三氯杀螨醇年消费量从 145 吨减少至 45 吨。一家印度国有企业仍在生产三氯杀螨醇，年均产量为 50 吨左右。有证据表明，虽然三氯杀螨醇的生产是在封闭系统中进行的，但不当的生产做法仍可造成滴滴涕直接排放到环境中，正如三氯杀螨醇中的滴滴涕可造成污染一样。三氯杀螨醇的持续生产和使用会导致多氯二苯并对二恶英/多氯二苯并呋喃污染（见第 2.1.3 节）。

137. 实验数据表明，*o,p'*-三氯杀螨醇和 *p,p'*-三氯杀螨醇在 pH 值呈中性和碱性条件下的水解速度相对较快。但是，主要异构体（*p,p'*-三氯杀螨醇）的半衰期在 pH 值为 5 时为 85 天，在酸性条件下具有持久性。尽管实验室条件下得出有用的数据，但是必须认识到自然环境很复杂，可能改变结果。三氯杀螨醇在实验室条件下 pH 值为 5 时的水解稳定性并不一定代表其在自然环境中具有持久性，原因是可能会发生其他过程，如环境媒介中的微生物导致的生物降解。但是同样，欧洲化学品管理局称，仅凭在实验室环境碱性 pH 值条件水解速率快这一结果不能得出某一物质不具有持久性的结论。这也是由于其他环境过程，如水体中的微粒为水解提供屏蔽（2014 年）。

138. 预计光降解不是三氯杀螨醇在环境中分解的重要途径。三氯杀螨醇不易在酸性条件发生生物降解。三氯杀螨醇在 pH 值大于 7 的水/沉积物系统中快速降解。没有关于 pH 值小于 7 的水/沉积物系统的数据。实验证据表明，该物质

的非生物以及生物降解取决于受纳环境的pH值，且在酸性条件下降解半衰期较长。若干实验室研究报告称，三氯杀螨醇具有低矿化作用。在实验室土壤模拟测试中，部分土壤样本的降解半衰期值为大于 180 天(n=3)，然而*o,p'*-和*p,p'*-三氯杀螨醇的降解半衰期为 8.5 天和 32 天，这表明预计三氯杀螨醇不会持久存在于土壤中。在佛罗里达州和加利福尼亚州进行的田间试验表明，在特定环境条件下，消散半衰期从几天到 72 天不等，其中一个试验的半衰期为 113 天。根据理化指标数据，三氯杀螨醇的挥发性和浸出潜力被认为较低。没有其他地点或气候较冷地区的田间研究可供参考。

139. 据一家监管机构报告，保守估计*p,p'*-三氯杀螨醇及其主要降解物的持久性可长达 313 天,相比较而言，仅有*p,p'*-异构体这一种物质时，其在土壤（pH 值为 7.8）中的降解期为 32 天。联合国欧洲经委会持久性有机污染物工作队得出结论，三氯杀螨醇在 pH 值等于或小于 5 的水中具有持久性，且符合执行机构第 1998/2 号决定中的持久性参考数值（联合国欧洲经委会，2009 年）。在 pH 值小于 6 的水生生态系统中，可以预料的是，三氯杀螨醇和（或）其降解产物在这些生态系统中的持久性更长。近期监测数据表明，三氯杀螨醇具有足够持久性可沿河排入公海，有两项研究已检测了偏远地区的三氯杀螨醇。模拟数据表明，三氯杀螨醇在环境中的持久性低于或近似于基准物质和已知持久性有机污染物。

140. 报告中三氯杀螨醇的辛醇/水分配系数对数值在 3.5 到 6.06 之间。根据生物累积潜力的筛选方法，鉴于辛醇/水分配系数对数值在 3.5 到 6.06 之间并且辛醇/空气分配系数对数值在 8.9 到 10.02 之间，三氯杀螨醇在呼吸空气的生物和水生生物体内具有高生物累积潜力。

141. 在三项针对蓝鳃太阳鱼和普通鲤鱼生物浓缩系数的实验室研究中，生物浓缩系数值分别为 6,100、8,200 和 10,000（稳态计算的生物浓缩系数为 25,000）。蓝鳃太阳鱼对三氯杀螨醇的新陈代谢最低，估计其消除半衰期约为 33 天。在一项完整生命周期测试中，检测到的最高生物浓缩系数值为 43,000。无脊椎动物暴露于该物质 28 天后的实验证据表明，该物质具有高生物累积性（生物浓缩系数为 10,000）。根据鱼类实验研究，三氯杀螨醇具有高生物累积潜力（生物浓缩系数大于 5,000）。三氯杀螨醇的模型预测虽然并未考虑代谢转化，但也表明该物质在陆生生物体内具有生物放大性。对苍鹭蛋的近期监测数据显示，相比被捕食生物，该物质在苍鹭蛋中的含量较高，但是由于这一数值并没有排除脂质的影响，因而并不能得出任何关于生物放大性的结论。

142. 如果该物质被释放到空气中，其蒸汽压和分配系数表明三氯杀螨醇能在大气中以蒸汽和颗粒的形式存在。通过羟基自由基进行大气氧化是一种清除大气中三氯杀螨醇的潜在途径，其半衰期为 3.1 到 4.7 天。有关三氯杀螨醇远距离迁移的模拟结果取决于所用模型。东方气象综合中心的持久性有机污染物模式表明与基准化学物苯并(a)芘相比，该物质的迁移距离较近，环境持久性较低；而经合组织的总体持久性和远距离迁移工具表明，该物质的典型迁移距离和转移效率同已查明的持久性有机污染物相似。最新的模拟评估显示，三氯杀螨醇对北极的污染潜力和已知持久性有机污染物相似：三氯杀螨醇转移至偏远地区后会产生中度影响，而据计算在北极环境中表现出高富集度的结果。尽管三氯杀螨醇在偏远地区的监测信息有限，但有两项研究表明该物质能通过空气（主要通过气相，但也通过空气悬浮颗粒）和海水转移至高纬度北极地区。没有来自偏远地区生物群的监测数据。应该注意的是，对十氯铜（列入《斯德哥尔摩公约》的物质）的远距离迁移评估以其理化性质和建模数据为基础

(UNEP/POPS/POPRC.2-17 Add.2)。通过分析确定三氯杀螨醇由于分析过程中三氯杀螨醇热分解为DCBP。这也为偏远地区的监控数据更为有限提供了一种可能的解释。但是，区域范围（使用地区）的可用数据的确存在，可能反映出偏远地区（如北极）监控数据有限的同时，环境浓度较低。

143. 降解产物可在三氯杀螨醇的危害特征中加以考虑。这在联合国环境署持久性有机污染物对五氯苯酚和十溴二苯醚评估中加以应用。持久性比三氯杀螨醇高的主要降解产物包括DCBP、FW-152、DCBH、OH-DCBP和DCBA。研究表明，DCBP、FW-152和DCBH在水/沉积物研究中可以累积，因此这些物质被列为在沉积物中具有持久性。代谢物的模拟辛醇/水分配系数对数值低于筛选数值5，但根据其高辛醇/空气分配系数对数值，代谢物会在陆生生物体中出现高生物累积性（不考虑代谢作用）。代谢物FW-152的估计生物累积潜力表明其在鱼类中的生物浓缩系数大于5,000。*p,p'*-DCBP和*p,p'*-FW-152对虹鳟鱼的急性半数致死浓度毒性剂量分别为2.29毫克/升以上和0.24毫克/升，后者表现出对鱼类具有较高毒性。代谢物*p,p'*-DCBP在体外测试中表现出强效抗雄激素活性。

144. 根据《全球统一制度》，三氯杀螨醇被划分为对水生环境存在危害的一类：急性水生毒性H400（对水生生物有剧毒）以及慢性水生毒性H410（对水生生物有剧毒并具有长期影响）。三氯杀螨醇、*p,p'*-DCBP和*p,p'*-FW-152对虹鳟鱼（96小时半数致死浓度）的急性毒性剂量分别为0.053毫克/升、2.29毫克/升以上和0.24毫克/升。三氯杀螨醇（95天无观测效应浓度）对鱼类的最低慢性效应浓度为0.0044毫克/升。在陆生生物中，三氯杀螨醇对鸟类具有慢性效应，其无观测不良效应浓度为1毫克/千克体重/天，对哺乳动物的无观测不良效应水平为0.4毫克/千克体重/天。

145. 已在各种环境空间（如海水、地表水、空气、沉积物和土壤）中和各类生物群（包括鱼类、软体动物、牛和鸟类）体内检测出三氯杀螨醇。但在检测三氯杀螨醇的过程中存在分析困难（例如，分析过程中发生热分解；降解为DCBP，且在只有DCBP被检测到的情况下无法区分DCBP的其他来源；以及在pH值较高的条件下发生降解），在未能有效解决这些问题时，需要对结果认真评估并在更多可得数据的背景下加以审查。在若干研究中，借助*o,p'*-或*p,p'*-滴滴涕的比例间接检测了三氯杀螨醇，但特别是在没有使用三氯杀螨醇的地区或偏远地区，需要谨慎使用借助异构体比例来估算其排放源这一方法。

146. 据报告，对于作物区生物体内的三氯杀螨醇水平，小型哺乳动物最高为1.4毫克/千克，陆生无脊椎动物最高为3.9毫克/千克，爬行动物/两栖动物最高为3.8毫克/千克。而在非作物区，蚯蚓中检测数值最高为2毫克/千克，鱼类为0.26毫克/千克，鸟类为0.9毫克/千克，蛋类年平均值为0.03-0.46毫克/千克。鱼类体内已检测到的三氯杀螨醇水平远高于实验室所得急性和慢性效应水平。根据美国环保局（2009年）对使用三氯杀螨醇的风险评估，已查明该物质对水生无脊椎动物、鱼类、处于水生阶段的两栖动物、处于陆生阶段的两栖动物以及哺乳动物具有危险性。

147. 在众多各类测试和测试系统中，现有数据证明该物质会与内分泌系统产生相互作用，包括干扰和毒性。动物实验的结论表明，该物质还会对内分泌器官产生不利影响，并导致激素失衡。通过食物给老鼠服用处于无观测不良效应水平和最低可观测不良效应水平的杀虫剂混合物（包括三氯杀螨醇），导致其精子活力受损（Perobelli等人，2010年）。尽管对口服三氯杀螨醇和（或）三氯杀螨醇制剂的其他研究也显示其对发情周期（Jadaramkunti等人，1999年）、

激素水平以及卵泡发育（卵巢间质细胞细胞质中空泡的体积和（或）个数的增加）产生了影响（美国环保局，1998年）。Kelthane是一种三氯杀螨醇制剂，其中含有浓度高达15%的滴滴涕，以及滴滴涕的代谢物滴滴涕、滴滴伊和氯化滴滴涕。一次Kelthane事故性溢漏导致受污染湖泊中的短吻鳄出现生殖腺的组织学差异，以及胚胎和新生儿的高死亡率，从而证实了其混合物毒性。在此次溢漏后的几年中，观测到短吻鳄数量大幅下降。因此，三氯杀螨醇的毒性和 Σ 滴滴涕在商用三氯杀螨醇中的浓度可能引起对人类和野生动物的担忧。

148. 对三氯杀螨醇的亚慢性及慢性毒性研究表明，低浓度（无观测不良效应水平为0.22毫升/千克）的三氯杀螨醇会对哺乳动物的靶器官（肝脏、甲状腺、肾上腺、大脑、心脏、睾丸）产生毒性影响。急性和亚慢性研究证明了该物质具有神经毒性。一系列关于内分泌干扰、酶诱导细胞间通讯、信号传导和蛋白结合的体外机理研究支持该物质具有不利影响的证据，表明该物质可能会促进肿瘤生长。对消费者在新鲜水果和蔬菜方面的风险评估详述了多项研究，其中容许日摄入量超标（欧洲食品安全局，2011年；Diop等人，2016年；Lozowicka等人，2015年a和2015年b）。若干流行病学研究注意到，三氯杀螨醇暴露与男性前列腺癌及儿童白血病、何杰金氏病和自闭症障碍之间存在关联。尽管这些研究的局限性阻碍了因果联系的发现，但是这些研究表明，与三氯杀螨醇暴露相关的不利影响也会发生在人类身上。

4. 结论综述

149. 三氯杀螨醇在许多国家受限或被禁，且在最近十年中，将其作为杀虫剂的情况普遍明显减少，其使用量到2012年已减至1,000吨以下。

150. 根据环境模型和有限的监测数据，三氯杀螨醇及(或)其转化产品能通过大气迁移至远离本地排放源的地区，包括北极和亚北极地区。由于三氯杀螨醇在溶剂中不稳定的化学性质，以及分析方法的局限性，三氯杀螨醇检测报告可能并不充分。三氯杀螨醇在环境中具有持久性，且（在酸性条件下）符合附件D中的持久性标准。其转化产物同样也表现出符合附件D中某些持久性、生物累积性、毒性和远距离迁移的标准。三氯杀螨醇符合附录D中基于水生物种高生物浓缩系数的生物累积性标准。

151. 三氯杀螨醇对鸟类繁殖存在毒性，并且三氯杀螨醇及其代谢物，特别是FW-152，对水生环境有剧毒。已确定三氯杀螨醇对哺乳动物具有神经毒性，还会影响其甲状腺、肝脏和肾上腺。有证据表明其在人类组织中存在，因而产生对人类造成不利影响的担忧。一系列体外测定报告了对内分泌的干扰影响和毒性。动物实验结论表明，该物质还会对内分泌器官和生殖发育产生不利影响，并导致激素失衡。一项基于不同国家接触该物质情况的初步风险评估指出，这些接触情况使消费者面临风险（容许日摄入量高达1379%）。此外，三氯杀螨醇、滴滴涕和其他有机氯杀虫剂混合物的毒性可能会对人类和野生动物产生影响。

152. 根据其固有特性，三氯杀螨醇在其远距离环境迁移中可能会对环境产生不利影响并可能导致对人类健康的重大不利影响，因此有必要采取全球行动。

5. 参考文献

- Alkhatib, M, Jennerjahn, TC, Samiaji, J (2007): Biogeochemistry of the Dumai River estuary, Sumatra, Indonesia, a tropical black-water river. *Limnol. Oceanogr.*, 52(6): 2410–2417.
- Aktinson, R (1989): Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*.
- Avancini, RM, Silva, IS, Rosa, ACS, de Novaes Sarcinelli, P, de Mesquita, SA (2013): Organochloride compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul – Brazil. *Chemosphere*, 90: 2408-2413.
- Bhaskar N, Shahania L, Bhatnagara P (2014): Biochemical and histological alterations induced by a formulation of dicofol in the embryonic liver of *Gallus domesticus*, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.950267>.
- Becker S, Halsall CJ, Tych W, Kallenborn R, Schlabach M, Mano S. (2012). Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12:4033–4044.
- Bekhit LC, Al-Amer S, El-Din A, Mason SL, Gooneratne R, Osman KA Clucas L (2011): Concentrations of trace elementals and organochlorines in Muttonbird (*Puffinus griseus*), *Ecotoxicology & Environmental Safety* 74 (2011) 1742–1746.
- Belfroid A, H. Blok H, Balk F (2005): Addendum to the risk profile of Dicofol, 2 December 2005, Final Report 9R5744.01. (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2008/Dicofol_Addendum%20to%20RA%20dossier_proposal%20for%20submission%20to%20UNECE%20POP%20protocol.pdf, 2015-01-16)
- Bidleman TF, Kurt-Karakus PH, Wong F, Alegria HA, Jantunen L, Hung H (2013): Is There Still “New” DDT in North America? An Investigation Using Proportions of DDT Compounds. Chapter 8, pp 153–181. In: L.L. McConnell, J. Dachs, C.J. Haperman (eds) *Occurrence, Fate and Impact of Atmospheric Pollutants on Environmental and Human Health*. ACS Symposium Series, 1149.
- Bishnu A, Chakrabarti K, Chakraborty A, Saha T (2009): Pesticide residues in tea ecosystems of Hill and Doars regions of West Bengal, India. *Environ Monit Assess* 149:457-64.
- Boethling R, Fenner K, Howard P, Klecka G, Madsen T, Snape, JR Whelan MJ (2009): Environmental Persistence of Organic Pollutants: Guidance for Development and Review of POP Risk Profiles, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5: 4 pp. 539–556.
- Böhner J, Blaschke T, Montanarella L. (Eds.) (2008): *SAGA – Seconds Out*. Hamburger Beiträge zur Physischen Geographie und Landschaftsökologie, Vol.19, 113pp
- Brazil (2016) Further information on dicofol provided by the Brazilian government following the requirements of Annex E request for information.

- Brown and Casida, (1987): Metabolism of a dicofol impurity alpha-chloro-DDT, but not dicofol or dechlorodicofof, to DDE in mice and a liver microsomal system. *Xenobiotica*. 1987;17(10):1169-74.
- Chan W-H, Liao J-W, Chou C-P, Chan P-K, Wei C-F, Ueng T-. (2009): Induction of CYP1A1, 2B, 2E1 and 3A in rat liver by organochlorine pesticide dicofol. *Toxicology Letters* 190, 150-155.
- CAS REGISTRY (2015): Chemical Abstracts Service. (Assessed via http://www.stn-international.de/fileadmin/be_user/STN/pdf/database_details/STN_Database_Clusters.pdf, 2015-10-29)
- Chen X, Panuwet P, Hunter RE, Riederer AM, Bernoudy GC, Barr DB, Ryan PB (2014): Method for the quantification of current use and persistent pesticides in cow milk, human milk and baby formula using gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 970, 121-130
- Chemspider (2015): ChemSpider database (Assessed, <http://www.chemspider.com/About.aspx> 2016-01-10)
- Chowdhury MA, Fakhruddin ANM, Islam MN, Moniruzzaman M, Gan SH, Alam MK (2013): Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. *Food Control* 34, 457-465.
- Coscollà C, Castillo M, Pastor A, Yusà V (2011): Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 693:72–81.
- Ding, X; Wang XM, Wang QY, Xie ZQ, Xiang CH, Mai BX, Sun LG.(2009): Atmospheric DDTs over the North Pacific Ocean and the adjacent Arctic region: spatial distribution, congener patterns and source implication. *Atmos Environment* 43:4319–4326.
- Diop A, Diop YM, Thiare DD, Cazier F, Sarr SO, Kasprowiak A, Landy D, Delattre F (2016) Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal, *Chemosphere* 144:1715-1721.
- DHI (2007) Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. DHI Water and Environment. Revised report to DG Environment. (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/final_report_2007.pdf)
- Ding X, Wang XM, Wang QY, Xie ZQ, Xiang CH, Mai BX, Sun LG (2009): Atmospheric DDTs over the North Pacific Ocean and the adjacent Arctic region: spatial distribution, congener patterns and source implication. *Atmos Environment* 43:4319–4326.
- Du K, Xu X (2001): Dicofol stimulation of cell proliferation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 67(6):0795–99.
- FAO/WHO (1992): Dicofol. In: Pesticide residues in food: 1992 evaluations. Part II — Toxicology. Geneva, Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization (WHO/PCS/93.34; <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v92pr08.htm>).

ECHA (2008): Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.7c: Endpoint specific guidance, European Chemicals Agency. (http://echa.europa.eu/documents/10162/17224/information_requirements_r7c_en.pdf, 2015-01-22)

ECHA (2014): Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.11: PBT Assessment, European Chemicals Agency. (<http://echa.europa.eu/de/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>, 2015-01-22)

EFSA (2011): Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for dicofol according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/20051. European Food Safety Authority Reasoned opinion. EFSA Journal 2011;9(8):2337.

EFSA (2013): The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. Scientific report of EFSA. European Food Safety Authority. EFSA Journal 2013;11(3):3130.

EFSA (2014): EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil, European Food Safety Authority, EFSA Journal 2014;12(5):3662 (<http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/3662.pdf>, 2015-03-12)

EFSA (2015): The 2013 European Union Report on Pesticide Residues in Food. Scientific report of EFSA. European Food Safety Authority. EFSA Journal 2015;13(3):4038.

El-Amrani S, Pena-Abaurrea M, Sanz-Landaluze J, Ramos L, Guinea J, Camara C. (2012): Bioconcentration of pesticides in zebrafish eleutheroembryos (*Danio rerio*). *Sci Total Environ.* 2012 May 15; 425:184-90.

Eng et al (2016): Assessing Dicofol concentrations in Air: Retrospective analysis of global atmospheric passive sampling network samples from agricultural sites in India, *Environmental Science and Technology Letters*, Vol 3, pp150-155.

Entec UK Limited (2011): Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC. Substance Assessment: Dicofol. Report for European Commission Unit D.1 Water

(https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/Dicofol.pdf; Assessed 2016.01.07)

EPISUITE (2015): Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

European Commission (2003a): Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, European Commission

European Commission (2003b): Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, Part III, European Commission, 2003.

- European Commission (2015): CLP Inventory, ECHA.
(<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/cl-inventory/view-notification-summary/110026>, 2015-04-12)
- EU – European Union (2002): European Commission DG ENV Endocrine Disrupting Substances (man-made chemicals) B4-3040/2001/325850/MAR/C2. RPS BKH Project number: M0355037 Report: Endocrine disrupters: study on gathering information on 435 substances with insufficient data. Final report by BKH consulting engineers.
- EU – European Union (2015): Endocrine Disrupters: Database.
(http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/being_en.htm;
Assessed: 2015.03.13)
- EURL –SRM (2013): Analysis of dicofol via QuECHERS - use of isotope labelled dicofol to improve precision. EU Reference Laboratory for Pesticides Requiring Single Residue Methods, CVUA Stuttgart, Germany, Version 1 (last update: 23.04.2013). (http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EurlSrm_Observations_dicofol.pdf)
- Finger JW, Gogal RM (2013): Endocrine-disrupting chemical exposure and the American alligator: a review of the potential role of environmental estrogens on the immune system of a top trophic carnivore. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 65(4):704-714.
- Flodström S, Hemming H, Wängård L, Ahlborg UG. 1990. Promotion of altered hepatic foci development in rat liver, cytochrome P450 enzyme induction and inhibition of cell-cell communication by DDT and some structurally related organohalogen pesticides. *Carcinogenesis* 11(8):1413-1417.
- Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, Hitomi T, Inoue K, Itoh Y, Watanabe T (2011): Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere* 82(1):25–31.
- Gómez-Ramírez P, Martínez-López E, García-Fernández AJ, Zweers AJ, van den Brink NW (2012): Organohalogen exposure in a Eurasian Eagle owl (*Bubo bubo*) population from Southeastern Spain: temporal–spatial trends and risk assessment. *Chemosphere*;88: 903–11.
- Grisolia CK (2002): A comparison between mouse and fish micronucleus test using cyclophosphamide, mitomycin C and various pesticides. *Mutation Research* 518:145–150.
- Guillette LJ, Gross TS, Masson GR, Matter JM, Percival HF, Woodward AR (1994): "Developmental Abnormalities of the Reproductive System of Alligators (*Alligator mississippiensis*) from Contaminated and Control Lakes in Florida." *Env. Health Perspectives*, 102 (8): 680-688.
- Hao Q, Sun YX, Xu XR, Yao ZW, Wang YS, Zhang ZW, Luo XJ, Mai BX (2014): Occurrence of persistent organic pollutants in marine fish from the Natuna Island, South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 85(1): 274-9.
- Haraguchi K, Koizumi A, Inoue K, Harada KH, Hitomi T, Minata M, Tanabe M, Kato Y, Nishimura E, Yamamoto Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Nguyen Ngoc Hung NN. (2009): Levels and regional trends of persistent organochlorines and polybrominated diphenyl ethers in Asian breast milk demonstrate POPs signatures unique to individual countries. *Environment International* 35:1072-1079.

- Hawes I, Andersen DT, Pollard WH (2002): Submerged Aquatic Bryophytes in Colour Lake, a Naturally Acidic Polar Lake with Occasional Year-Round Ice-Cover. *Arctic*, 55,(4): 380–388.
- Hindustan Insecticide Ltd. Annual Report on the business and operations of the Hindustan Insecticide Ltd.; 2006–2012. (www.hil.gov.in).
- Hoferkamp L, Hermanson MH, Muir DC. (2010): Current use pesticides in Arctic media; 2000-2007. *Science of the Total Environment* 408(15):2985-94.
- Horbe MC, da Silva AG. (2009): Chemical composition of black-watered rivers in the western Amazon Region (Brazil) *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (6): 1119-1126 (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532009000600018, 2016-01-07)
- HSDB (2015): U.S. National Library of Medicine: Hazardous Substance Database (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)
- Ishihara A, Sawatsubashi S, Yamauchi K. (2003): Endocrine disrupting chemicals: interference of thyroid hormone binding to transthyretins and to thyroid hormone receptors. *Molecular and Cellular Endocrinology* 199(1-2):105-17.
- IGBP-DIS (1998): SoilData(V.0) A program for creating global soil-property databases, IGBP Global Soils Data Task, France. (<http://www.sage.wisc.edu/atlas/maps.php?datasetid=20&includerelatedlinks=1&dataset=20> od. <http://www.isric.org/content/data>)
- IPCS Inchem (1992): International Programme of Chemical Safety Dicofol (Pesticide residues in food: 1992 evaluations Part II Toxicology) (<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v92pr08.htm>)
- Jadaramkunti UC, Kaliwal BB (1999): Effect of dicofol formulation on estrous cycle and follicular dynamics in albino rats. *Journal of Basic Clinical Physiology and Pharmacology* 10(4):305-14.
- Jadaramkunti UC, Kaliwal BB (2002): Dicofol formulation induced toxicity on testes and accessory reproductive organs in albino rats. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 69(5):741-8.
- Japanese NITE database (2015) (<http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>, 2015-01-016)
- JMPR (2011) Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues: (2011) Pesticide residues in food. FAO Plant protection paper. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Geneva, Switzerland, 20–29 September 2011.
- Kamata R, Shiraishi F, Nakajima D, Takahashi S, Shimizu A (2010): Evaluation of the impact of in-ovo exposure to dicofol on avian reproduction. *Environ Toxicol Chem.* 2010 Oct;29(10):2316-22.
- Kelly BC, Ikonomou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC (2007): Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science* 317:236-9.
- Kortenkamp A, Evans R, Olwenn M, McKinlay R, Orton F, Rosivatz E: (2012) State of the art assessment of endocrine disrupters. Summary of the state of the science. Final Report. Annex 1

- (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/annex1_summary_state_of_science.pdf)
- Kumari B, Duhan, A (2011): Persistence of dicofol residues in cotton lint seed, and soil. *Environ Monit Assess* (2011) 182:129–132.
- Lavado R, Thibaut R, Raldu'a D, Marti'n R, Porte C (2004): First evidence of endocrine disruption in feral carp from the Ebro River. *Toxicology and Applied Pharmacology* 196, 247– 257.
- Lessenger JE & Riley N (1991): Neurotoxicities and behavioural changes in a 12-year-old male exposed to dicofol, an organochlorin pesticide. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 33: 255-26.
- Li J, Zhang G, Qi S, Li X, Peng X (2006): Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, south China. *Science of the Total Environment*, 372: 215-224.
- Li L, Liu J, Hu J (2014a): Global inventory, long-range transport and environmental distribution of dicofol. *Environmental Science and Technology*, 49, 212-222.
- Li S, Tian Y, Ding Q, Liu W (2014b): The release of persistent organic pollutants from a closed system dicofol production process. *Chemosphere* 94:164-168.
- Liu Y, Liu R (2012a): The interaction of α -chymotrypsin with one persistent organic pollutant (dicofol): Spectroscopy and molecular modelling identification. *Food and Chemical Toxicology* 50, 3298-3305.
- Liu Y, Cao R, Qin P, Liu R (2012b): Assessing the potential toxic effect of one persistent organic pollutant: Non-covalent interaction of dicofol with the enzyme trypsin. *Spectrochimica Acta Part A* 89, 210-215.
- Liu L, Bai L, Man C, Liang W, Li F, Meng X (2015) DDT vertical migration and formation of accumulation layer in pesticide-producing sites, *Environ Sci Technol* 49:9084-9091.
- Lozowicka B (2015a): Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue. *Science of the Total Environment* 502, 184-198.
- Lozowicka B, Abzeitova E, Sagitov A, Kacznski P, Toleubayev K, Li A (2015b) Study of pesticide residues in tomatoes and cucumbers from Kazzkhstan and the associated health risks, *Environ Monit Assess* 187:609.
- Luzardo OP, Rodríguez-Hernández A, Quesada-Tacoronte Y, Ruiz-Suárez N, Almeida-González M, Henríquez-Hernández LA, Zumbado M, Boada L. (2013a): Influence of the method of production of eggs on the daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine contaminants: An independent study on the Canary Islands (Spain). *Food and Chemical Toxicology* 60, 455-462.
- Luzardo OP, Ruiz-Suárez N, Almeida-González M, Henríquez-Hernández LA, Zumbado M, Boada LD (2013b): Multi-residue method for the determination of 57 Persistent Organic Pollutants in human milk and colostrum using a QuEChERS-based extraction procedure. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 9523-9536.
- Luzardo OP, Ruiz-Suárez N, Henríquez-Hernández LA, Valerón PF, Camacho M, Zumbado M, Boada LD (2014): Assessment of the exposure to organochlorine pesticides, PCBs and PAHs in six species of predatory birds of the Canary Islands, Spain. *Sci Total Environ*. 2014 Feb 15;472:146-53.

- MacLellan KNM, Bird DM, Fry DM, Cowles JL (1996): Reproductive and morphological effects of *o,p'*-dicofol on two generations of captive American kestrels. *Arch Environ. Contam. Toxicol.*, 30: 364–372.
- Mackay, Donald (2006). *Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. CRC Press. ISBN 1-56670-687-4.
- Malik RN, Rauf S, Mohammad A, Shah Eqani Syed-Ali-Musstjab-Akber, Ahad K (2011): Organochlorine residual concentrations in cattle egret from the Punjab Province, Pakistan, Published in *Environmental Monitoring Assessment* (2011) volume 173 pages :325–341.
- Michelutti et al. (2002): Limnological Characteristics of 38 Lakes and Ponds on Axel Heiberg Island, High Arctic Canada. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 87(4), 385–399.
- Mizukawa K, Takada H, Ito M, Geok YB, Hosoda J, Yamashita R, Saha M, Suzuki S, Miguez C, Frias J, Antunes JC, Sobral P, Santos I, Micaelo C, Ferreira AM. (2013): Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. *Mar Pollut Bull.* 2013 May 15;70(1-2):296-302.
- Muir DCG, de Wit CA (2010): Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusion, and recommendations. *Science of Total Environment*, 408: 3044-3051.
- Nag SK, Raikwar MK (2011): Persistent organochloride pesticide residues in animal feed. *Environmental Monitoring and Assessment* 174, 327-335.
- Netherlands (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention. ([http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol\(AnnexEinformation\)/tabid/4293/Default.aspx](http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx)).
- Nitu K, Shahani L, Taparia N and Bhatnagar P (2012): Teratogenic and biochemical effects of a formulation containing dicofol in the chick embryo. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 94 (7), 1411-1421.
- NTP National Toxicology Programme (1978): Bioassay of dicofol for possible carcinogenicity. CAS Nr 115-32-2. NCI-CG-TR-90. US Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service. National Institutes of Health.
- NTP National Toxicology Programme (2015): Dicofol. V10835 NCI-CG-TR-90. US Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service. National Institutes of Health. (<http://ntp.niehs.nih.gov/testing/status/agents/ts-10835-v.html>; May,2015).
- Okubo T, Yokoyama Y, Kano K, Soya Y, Kano I. (2004): Estimation of estrogenic and antiestrogenic activities of selected pesticides by MCF-7 cell proliferation assay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 46(4):445-453.
- Ohnishi T, Yoshida T, Igarashi A, Muroi M, Tanamoto K (2008): Effects of possible endocrine disruptors on MyD88-independent TLR4 signaling. *FEMS Immunology and Medical Microbiology* 52(2):293-295.
- Oliveira J da M, Silva D, Martins E, Langenbach T, Dezotti M (2012): Biodegradation of C-14-dicofol in wastewater aerobic treatment and sludge anaerobic biodigestion. *Environmental Technology*, 33, 695-701.
- OSPAR (2002): Ospar Commission, 2002. Hazardous Substances Series, Dicofol. (http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00150, 2015-01-15)

- OSPAR (2008): Towards the cessation target: Emissions, discharges and losses of OSPAR chemicals identified for priority action, available at: www.ospar.org.
- Papadakis, EM, Vryzas Z, Kintzikoglou K, Makris KC, Papadopoulou-Mourkidou E (2015): A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental safety*, 116: 1-9.
- Pienitz R, Douglas MSV, Smol JP (éd.) (2004): Long-term environmental change in Arctic and Antarctic lakes. *Developments in Paleoenvironmental Research (DPER)*, vol. 8, Springer Publishers, 562 p.
- Perobelli JE, Martinez MF, da Silva A, Franchi C, Dal Bianco Fernandez, C, Viana de Camargo J, De Grava Kempinas W (2010): Decreased Sperm Motility in Rats Orally Exposed to Single or Mixed Pesticides. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A* 73, 991-1002.
- Qiu X, Zhu T, Yao B, Hu J, Hu S (2005): Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ Sci Technol*. 2005 Jun 15;39(12):4385-90.
- Qiu, X, Zhu, T (2010): Using the *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT ratio to identify DDT sources in China. *Chemosphere*, 81: 1033-1038.
- Qu C, Qi S, Yang D, Huang H, Zhang J, Chen W, Yohannes HK, Sandy EH, Yang J and Xing X (2015): Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China. *Journal of Geochemical Exploration* 149 43–51.
- Rasenbergh MHC (2003): Risk Profile and Summary Report for Dicofol, Dossier prepared for the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution's Expert Group on POPs, Ministry of VROM/DGM, (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2008/Dicofol_RA%20dossier_proposal%20for%20submission%20to%20UNECE%20POP%20protocol.pdf, 2015-01-16)
- Rossignol DA, Genuis SJ Frye RE (2014) Environmental toxicants and autism spectrum disorders: a systematic review *Translational Psychiatry* 4, e360; doi:10.1038/tp.2014.4.
- Rousu R. (1999): Comparison of water quality in the Blackwater River & Henderson creek of south Florida (<http://keckgeology.org/files/pdf/symvol/13th/Florida/rousu.pdf>, 2016-01-07)
- REGULATION (EC) No 1272/2008 of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.
- Ren X, Sun Y, Zhu L, Cuia Z, (2011): Theoretical studies on the OH-initiated photodegradation mechanism of dicofol, *Computational and Theoretical Chemistry*, Volume 963, Issues 2–3, February 2011, Pages 365–370.
- Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Harnly M, Hertz A (2005a): Agricultural Pesticide Use and Childhood Cancer in California. *Epidemiology* 16:1, 93-100.
- Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Harnly M, Hertz A (2005b): Agricultural pesticides and lymphoproliferative childhood cancer in California. *Scand J Work Environ Health* 31, 46-54.

- Ricking M, Schwarzbauer J (2012): DDT isomers and metabolites in the environment: an overview. *Environ Chem Lett*, 10: 317-323.
- Rider CV, Hartig PC, Cardon MC, Lambright CR, Bobseine KL, Guillette Jr LJ, Gray Jr LE, Wilson VS (2010): Differences in Sensitivity but not Selectivity of Xenoestrogen Binding to Alligator Versus Human Estrogen Receptor Alpha. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29:9, 2064-2071.
- Roberts EM, English PB, Grether JK, Windham GC, Somberg L, Wolff C (2007): Maternal Residence Near Agricultural Pesticide Applications and Autism Spectrum Disorders among Children in the California Central Valley. *Environmental Health Perspectives* 115, 1482-1489.
- Sánchez AI, Hernando DM, Vaquero J (2010): Hazard Assessment of Alternatives to Dicofol, *Journal of Environmental Protection*, (1), 231-241.
- Shaffer, S. R. 1987. Residue analysis of dairy cow milk and tissues for dicofol and its metabolites. Supplement to MRID No. 40042030. Rohm and Haas Report No. 34C-88-19. Unpublished. In JMPR Evaluation (026), Dicofol.
- (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation94/dicofol.pdf).
- Sweden (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention, ([http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol\(AnnexEinformation\)/tabid/4293/Default.aspx](http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx)).
- Sabatier P, Poulenard J, Fanget B, Reyss J-L, Develle A-L, Wilhelm B, Ployon E, Pignol C, Naffrechoux E, Dorioz J-M, Montuelle B, and Arnaud F (2014): Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard. *Proc. Nat. Ac. Sci. USA (PNAS)*, 111(44): 15647-15652.
- Settimi L, Masina A, Andrion A, Axelson O (2003): Prostate Cancer and Exposure to Pesticides in Agricultural Settings. *International Journal of Cancer* 104, 458-461.
- Shahani L, Patel T, Bhaskar N (2013): Developmental Toxicity of Dicofol Containing Formulation Colonel-S in Swiss Albino Mice. *International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research* 4(4), 102-109.
- Shimada N, Yamauchi K (2004): Characteristics of 3,5,3'-triiodothyronine (T3)-uptake system of tadpole red blood cells: effect of endocrine-disrupting chemicals on cellular T3 response. *Journal of Endocrinology* 183:627-637.
- Sobti RC, Krishan A, Davies J (1983): Cytokinetic and cytogenic effect of agricultural chemicals on human lymphoid cells in vitro. II Organochlorine pesticides. *Archives of Toxicology* 52:221-231.
- Spain (2006): Draft Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC, July 2006.
- Stone JC, Abramson CI, Price JM (1997): Task-dependent effects of dicofol (Kelthane) on learning in the honey bee (*Apis mellifera*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 58: 177-183.
- Suárez P, Ruiz Y, Alonso A, San Juan F (2013): Organochlorine compounds in mussels cultured in the Ría of Vigo: accumulation and origin. *Chemosphere*. 2013 Jan;90(1):7-19.

- Sugiyama S, Shimada N, Miyoshi H, Yamauchi K (2005): Detection of Thyroid System-Disrupting Chemicals Using in Vitro and in Vivo Screening Assays in *Xenopus laevis*. *Toxicological Sciences* 88:2, 367-374.
- Syed JH, Malik RN (2011): Occurrence and source identification of organochlorine pesticides in the surrounding surface soils of the Ittehad Chemical Industries Kalashah Kaku, Pakistan, *Environ Earth Sci*, 62: 1311–1321.
- Syed JH, Malik RN, Li J, Chaemfa C, Zhang G, Jones KC (2014): Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. *Sci Total Environ.*, 472: 204-211.
- Tang Z, Huang Q, Yang Y, Zhu X, Fu H. (2013): Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: occurrence, ecological risk and temporal trends. *Ecotoxicol Environ Saf.*, 87: 89-97.
- Thibaut R, Porte C (2004): Effects of endocrine disrupters on sex steroid synthesis and metabolism pathways in fish. *J. Steroid Biochem Mol Biol.* 92(5):485-94.
- Thiel A, Guth S, Böhm S, Eisenbrand G (2011): Dicofol degradation to *p,p'*-dichlorobenzophenone – A potential antiandrogen. *Toxicology* 282, 88-93.
- Thomas M, Lazartigues A, Banas D, Brun-Bellut J, Feidt C (2012): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2012 Mar;77:35-44.
- Turgut C, Gokbulut C, Cutright T (2009): Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 214-217.
- UN ECE (2009): Report by the Co-chairs of the Task Force on Persistent Organic Pollutants, ECE/EB.AIR/WG.5/2009/7, (<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg.5.2009.7.e.pdf> 2012-04-16).
- UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1 (2015): Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Seventh meeting, Geneva, 4–15 May 2015, Specific exemptions and acceptable purposes under the Stockholm Convention. Note by the Secretariat, 11 March 2015.
- UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1-Corr.1 (2015): Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Seventh meeting, Geneva, 4–15 May 2015, Specific exemptions and acceptable purposes under the Stockholm Convention. Note by the Secretariat. Corrigendum, 29 May 2015.
- UNEP/POPS/POPRC.3/INF/8 (2007): Additional information related to assessment of bioaccumulation data under Annex D of the Convention, POPR .3, 2007.
- UNEP/POPS/POPRC.10/10 (2014): Report of the Persistent Organic Pollutant Review Committee on the work of its tenth meeting. Annex to POPRC-10/3, POPRC 10, 2014.
- UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 (2012): Fact sheets on chemical alternatives to endosulfan and DDT, POPRC 8, 2012.
- UNEP/POPS/POPRC.2-17 Add.2 (2006): Risk profile on chlordecone, POPRC 2, 2006.

- UNEP (2015): The Register of Specific Exemptions (<http://chm.pops.int/Implementation/Exemptions/RegisterofSpecificExemptions/tabid/1133/>).
- USA (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention, ([http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol\(AnnexEinformation\)/tabid/4293/Default.aspx](http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx)).
- US EPA (1998) RED: Reregistration Eligibility Decision Dicofol (<http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/0021red.pdf>, 2012-04-16).
- US EPA (2009): Risks of Dicofol Use to Federally Threatened California Red-legged Frog (*Rana aurora draytonii*), Pesticide Effects Determination Environmental Fate and Effects Division Office of Pesticide Programs Washington, D.C. 20460, June 15, 2009 (<http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/redleg-frog/dicofol/analysis.pdf>, 2012-04-16).
- Van den Berg KJ, van Raaij JA, Bragt PC, Notten WR (1991): Interactions of halogenated industrial chemicals with transthyretin and effects on thyroid hormone levels in vivo. *Archives of Toxicology* 65(1):15-19.
- Van de Plassche EJ, Schwegler M, Rasenberg M, Schouten G (2003): DDT in Dicofol. UN-ECE report. (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/ddt_in_dicofol.pdf, 2015-02-18)
- Van der Gon HD, Bolscher M, Visschedijk A, Zandveld A (2007): Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE–Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 9245–9261.
- Vonier PM, Crain DA, McLachlan JA, Guillette LJ, Arnold SF. (1996): Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator. *Environmental Health Perspectives* 104(12):1318–1322.
- Vulliet E, Berlioz-Barbier A, Lafay F, Baudot R, Wiest L, Vauchez A, Lestremau F, Botta F, Cren-Olivé C (2014): A national reconnaissance for selected organic micropollutants in sediments on French territory. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014 Oct;21(19):11370-9.
- Vryzas Z, Papadakis EN, Vassiliou G, Papadopoulou-Mourkidou E (2012): Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. *Sci Total Environ.* 2012 Dec 15;441:41-8.
- Vulykh N, Dutchak S, Mantseva E, Shatalov V (2005): EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. Meteorological Synthesizing Centre – East 2005.
- Wang D, Weston DP, Ding Y, Lydy MJ (2010): Development of a sample preparation method for the analysis of current-use pesticides in sediment using gas chromatography. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58: 255–267.
- Wang N, Shi L, Kong D, Cai D, Cao Y, Liu Y, Pang G, Yu R (2011): Accumulation levels and characteristics of some pesticides in human adipose tissue samples from Southeast China. *Chemosphere* 84, 964-971.

- Wang S, Wang Z, Zhang Y, Wang J, Guo R (2013): Pesticide residues in market foods in Shaanxi Province of China in 2010. *Food Chemistry* 138, 2016-2025.
- Wang J, Yu X, Fang L (2014): Organochlorine pesticide content and distribution in coastal seafoods in Zhoushan, Zhejiang Province. *Marine Pollution Bulletin* 80: 288–292.
- Wang YQ, Wang Y, Huo X, Zhu Y (2015): Why some restricted pesticides are still chosen by some farmers in China? Empirical evidence from a survey of vegetable and apple growers. *Food Control* doi: 51:417-24.
- Weaver TB, Ghadiri H, Hulugalle NR, Harden S (2012): Organochlorine pesticides in soil under irrigated cotton farming systems in Vertisols of the Namoi Valley, north-western New South Wales, Australia. *Chemosphere*, 88: 336–343.
- Wegmann F (2009): The OECD POV and LRTP Screening Tool, Version 2.21 (<http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/oecdповandlrtpscreeningtool.htm>, 2015-02-4)
- Weston DP, Ding Y, Zhang M, Lydy MJ (2013): Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. *Chemosphere*, 90: 958-964.
- WHO (1992): The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1992–1993. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (WHO/PCS/92.14).
- WHO (1996): International Programme on Chemical Safety, Dicofol, WHO/FAO Data Sheets on Pesticides No. 81 World Health Organization. Geneva, July 1996 (http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest81_e.htm, 2015-01-15).
- WHO (2012): State of the science of endocrine disrupting chemicals – 2012 An assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme (UNEP) and WHO (World Health Organisation). ISBN: 978 92 4 150503 1.
- Wiemeyer SN, Clark DR J, Spann JW, Belisle AA, Bunck CM (2001): Dicofol residues in eggs and carcasses of captive American kestrels. *Environ Toxicol Chem.*, 20(12): 2848-51.
- Wicks RJ (2002): Degradation and fate of dicofol in two water-sediment systems. Huntingdon Life Sciences Ltd. Study Sponsor: Dow AgroSciences. Study Report: DOS/259.
- Xia H (2008): Enhanced disappearance of dicofol by water hyacinth in water. *Environmental Technology*, 29(3), 297-302.
- Xu XP, Xi YL, Chu ZX, Xiang XL. (2014): Effects of DDT and dicofol on population growth of *Brachionus calyciflorus* under different algal (*Scenedesmus obliquus*) densities. *J Environ Biol.* 35(5): 907-16.
- Yan H, Yang C, Sun Y, Row KH (2014): Ionic liquid molecularly imprinted polymers for application in pipette-tip solid-phase extraction coupled with gas chromatography for rapid screening of dicofol in celery. *Journal of Chromatography A* 1361, 53-59.
- Yang R, Zhang, S, Li A, Jiang G, Jing C (2013): Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the southeast Tibetan Plateau: implications for sources and environmental cycling. *Environmental science and technology* 47(22): 12736-43.

- Zhao BS, Zou JC, Chu SG, Xu XB, Du KJ (2000): Bioassay of estrogenic effect of dicofol using uterine weight method in mice. *Environmental Science. Acta Scientiae Circumstantiae* 20:244-248. In Chinese, Cited in Du et al 2001.
- Zhou S, Yang H, Zhang A, Li YF, Liu W (2014): Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: implication of transport, sources and trends. *Chemosphere*, 114: 26-34.
- Zhong GC, Xie ZY, Cai M H, Möller A, Sturm R, Tang JH, Zhang G, He JF, Ebinghaus R (2012): Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (CUPs) from East Asia to the high Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 46(1), 259–267.
- Zhong G, Tang J, Xie Z, Möller A, Zhao Z, Sturm R, Chen Y, Tian C, Pan X., Qin W, Zhang G, Ebinghaus R (2014): Selected current-use and historic use pesticides in air and seawater of the Bohai and Yellow Seas, China. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 1073-1086.
- Zhong, G., Tang, J., Xie, Z., Mi, W., Chen, Y., Möller, A., Sturm, R., Zhang, G. and Ebinghaus, R. (2015): Selected current-use pesticides (CUPs) in coastal and offshore sediments of Bohai and Yellow seas. *Environ. Sci. Pollut. Res Environ Sci Pollut Res*, 22:1653–1661.
- Zhu N, Schramm KW, Wang T, Henkelmann B, Zheng X, Fu J, Gao Y, Wang Y, Jiang G (2014): Environmental fate and behavior of persistent organic pollutants in Shergyla Mountain, southeast of the Tibetan Plateau of China. *Environ Pollut.* 2014 Aug;191:166-74.
-