



联合国



环境规划署

Distr.: General
21 November 2006

Chinese
Original: English

关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约
持久性有机污染物审查委员会
第二次会议
2006年11月6-10日，日内瓦

持久性有机污染物审查委员会第二次会议工作报告

增编

六溴代二苯风险简介

持久性有机污染物审查委员会在第二次会议上，根据 UNEP/POPS/POPRC.2/9 号文件所载的草案通过了六溴代二苯风险简介。以下是经修正的风险简介案文。已经过正式编辑。

六溴代二苯

风险简介

持久性有机污染物审查委员会第二次会议通过

2006 年 11 月

目 录

执行摘要	4
1 导言	5
1.1 被提案物质的化学品识别	5
1.1.1 名称和登记号	5
1.1.2 结构	6
1.1.3 物理和化学特性	6
1.2 持久性有机污染物审查委员会对附件 D 关于六溴代二苯信息的结论	7
1.3 数据源	8
1.4 这种化学品在国际公约中的地位	8
2 与风险简介有关的简要信息	9
2.1 来源	9
2.1.1 生产	9
2.1.2 贸易和库存	9
2.1.3 用途	10
2.1.4 在环境中的排放	10
2.2 环境后果	11
2.2.1 持久性	11
2.2.2 生物蓄积性	13
2.2.3 远距离环境迁移的潜力	14
2.3 暴露	16
2.3.1 在非生物环境媒介中的浓度	16
2.3.2 在生物群中的浓度	17
2.3.3 在人体组织和母乳中的浓度	18
2.3.4 人体暴露	20
2.4 对引起关注的终点进行的危害评估	21
2.4.1 毒性	21
2.4.2 生态毒性	25
3 综合信息	26
4 结束语	26
附件 A	30
附件 B	37

执行摘要

欧洲共同体及其作为《斯德哥尔摩公约》缔约国的成员国已经提议把六溴代二苯列入《公约》。持久性有机污染物审查委员会在其2005年11月的会议中作出结论：该物质符合《公约》附件D中规定的筛选标准，应编写一份风险简介草案，以供审查委员会进一步审议该项提案。

六溴代二苯属于较广的多溴化联苯(PBB)基。“多溴化联苯”或“聚合溴化联苯”是指由替代氢与联苯中的溴组成的溴化碳氢化合物。这种六价同源物可能有42种异构体存在形式。根据现有资料，大多数国家，如果说不是所有国家都已经停止，但至少是大多数国家已经停止六溴代二苯的生产和使用。尽管如此，可能仍然有一些国家在生产六溴代二苯。

六溴代二苯一直在建筑行业、机壳的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)热塑性塑料和工业及电气产品以及汽车内饰的聚氨酯泡沫体中用作一种阻燃剂。由于这些化合物的稳定性很强，因而所生产的这种物质中的很大一部分可能迟早会进入环境之中。

根据现有资料，六溴代二苯可被视为在环境中具有高度持久性。有实验室及野外证据表明，六溴代二苯在水、土壤和沉积物中的降解作用很小或没有。

六溴代二苯比目前已被列入《持久性有机污染物名单》的许多物质的挥发性小。但是，大量监测数据表明，已在整个北极野生生物中发现这种物质，说明六溴代二苯具有很强的远距离环境迁移能力。

由于已测的六溴代二苯生物浓缩系数(BCF)加权基值范围在4,700-18,100之间，且水生食物链中的生物浓缩系数超过100，所以它被认为生物蓄积性很高且生物富集能力很强。有几位作者已经证明这些特性与多氯联苯的特性(一种PCB化合物)类似，后者的生物蓄积性已得到充分证明。

六溴代二苯容易被身体吸引，并且在长期暴露后容易在体内蓄积。尽管六溴代二苯的急性毒性不强，但在长期接受约每天每公斤基本重量0.05毫克暴露剂量的试验动物中已经观察到大量的慢性毒性作用，包括肝中毒，而且在接受约每天每公斤基本重量0.05毫克暴露剂量的老鼠甲状腺中也出现了这种作用。国际癌症研究机构已经将六溴代二苯列为一种可能的人体致癌物(IARC 2B组)。多溴联苯是干扰内分泌的化学品，已发现它对老鼠、水貂和猴子的生殖能力产生影响。已有流行病学证据表明，暴露于多溴联苯的工人可能会出现甲状腺机能减退，暴露于多溴联苯的妇女的乳腺癌发病率增加。关于对实验室哺乳动物以外的其他物种的毒性数据很少，但已经表明六溴代二苯的环境毒性与六氯联苯的毒性类似。

根据现有数据，由于其远距离环境迁移的结果，六溴代二苯可能会对人类健康和环境造成重大不利影响，因此必须采取全球行动消除这一影响。

1 引言

欧洲共同体及其作为《斯德哥尔摩公约》缔约国的成员国已经提议将六溴代二苯列入《公约》附件A。最初的提案载于文件UNEP/POPS/POPRC.1/7中。

持久性有机污染物审查委员会同意对最初提案作进一步审议意味着这种物质的特性符合《公约》附件D中规定的筛选标准。但是，本文件不讨论筛选标准问题。本风险简介草案是在委员会2005年11月第一次会议做出设立一个特设工作组进一步审查提案的决定之后编写的。

本文件中的所有数据都是按照国际单位制（SI）提供，因此，许多数据都是用数据源中的其它单位换算过来的。另外，所有浓度都是以千克或升为单位（如微克/千克或毫升/升）。

1.1 被提案物质的化学品识别

1.1.1 名称和登记号

六溴代二苯属于较广的多溴化联苯（PBB）基。“多溴化联苯”或“聚合溴化联苯”是指由替代氢与联苯中的溴组成的溴化碳氢化合物。这种六价同源物可能有42种异构体存在形式，它们已用化学文摘社（CAS）编号和国际化联（IUPAC）编号列入美国毒物与疾病登记署（US ATSDR）（2004年）和INF 2文件。

化学文摘社化学品名称:	Hexabromo -1,1'- biphenyl,
又名:	六溴代二苯 联苯，六溴 1,1'- 联苯，六溴-HBB
商贸名称:	FireMaster ^(R) BP-6 FireMaster ^(R) FF-1

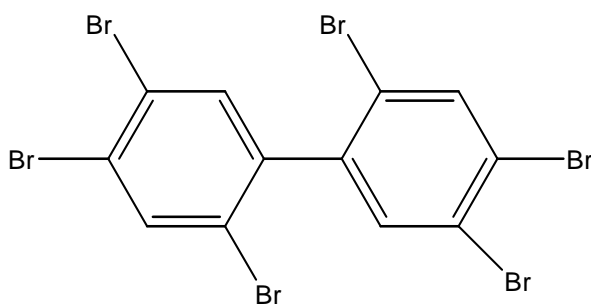
技术级多溴联苯（FireMaster^(R)）含有若干多溴联苯化合物、异构体和同类物，六溴代二苯是主要的成分之一。FireMaster^(R) BP-6的成分随批次不同而变化，但其主要组成部分是2,2',4,4',5,5'六溴代二苯（60-80%）和2,2',3,4,4',5,5'-六溴代二苯（12-25%），加上较低溴化化合物。混合的溴氯联苯和多溴化奈也一直被视为FireMaster^(R)的次要成分（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994年））。FireMaster^(R) FF-1（白色粉末）是将2%的碳酸钙作为抗粘剂（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994年））加入的FireMaster^(R) BP-6（褐色薄片）。

美国毒物与疾病登记署（2004年）登有关于FireMaster^(R) BP-6和FireMaster^(R) FF-1中已确认的多溴联苯同类物成分的其他数据。

化学文摘社登记号： 6355-01-8¹（六溴代二苯同类物通用化学文摘社号码）
 59536-65-1（环境健康标准 192（国际化学品安全方案，1997年））²
 67774-32-7（环境健康标准 192（国际化学品安全方案，1997年））³

如附件 B 所示，美国毒物与疾病登记署（2004 年）为大量的单个六溴代二苯异构体提供了化学文摘社登记号。

1.1.2 结构



2,2',4,4',5,5' - 六溴代二苯的结构（化学文摘社登记号：59080-40-9，多溴联苯同类物号：153）。（分子式资料来源：环境健康标准 192（国际化学品安全方案，1997 年））

1.1.3 物理和化学特性

六溴代二苯的物理和化学特性在表 1.1 中列出。

表 1.1 六溴代二苯的物理和化学特性

特性	单位	数值	参考
分子式		C ₁₂ H ₄ Br ₆	

¹ 化学文摘社登记号 36355-01-8 在 1988 年欧盟进出口条例和联合国环境规划署《鹿特丹化学品公约》中作为多溴联苯的通用化学文摘号。

² 美国毒物与疾病登记署将 Firemaster^(R) BP-6 列为化学文摘社第 59536-65-1 号。

³ 美国毒物与疾病登记署将 FireMaster^(R) 列为化学文摘社第 67774-32-7 号。

特性	单位	数值	参考
分子重量 ¹	g/mol	627.58	
正常温度和压力下的外观		白色固体	a)
蒸汽压力	Pa	6.9x10 ⁻⁶ (25° C) 7.5x10 ⁻⁴ (液体 liquid, sub-cooled)	Jacobs 等人 (1976 年) ^{a)} Tittlemier 等人 (2002 年) ^{a)}
水溶性	µg/L	11 3	a) Tittlemier 等人 (2002 年) ^{a)}
熔点	°C	72° C	a)
沸点		无数据	
Log K _{ow}		6.39	Doucette 和 Andren (1988 年) ^{a)}
Log K _{oc}		3.33-3.87	Calculated ^{a)}
亨利法则常量	Pa m ³ /mol	3.95x10 ⁻¹ 1.40x10 ⁻¹	Waritz 等人 1977 年 ^{a)} Calculated ^{a)}

a) : 引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年

表 1.1 中列出的一些特性数据可能不可靠, 因为初期调查员得出这些数据时使用的产品纯度值得怀疑。因此, Tittlemier 等人 (2002 年) 所报告的最新六溴代二苯物理和化学特性的数据也被列入表 1.1 中 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年)。

1.2 持久性有机污染物审查委员会对附件 D 关于六溴代二苯信息的结论

持久性有机污染物审查委员会在 2005 年 11 月 7-11 日⁴的第一次会议上运用了《斯德哥尔摩公约》附件 D 中规定的筛选标准, 并根据《公约》第 8 条第 4 (a) 款决定, 它对六溴代二苯已达到筛选标准感到满意。委员会另外决定, 根据《公约》第 8 条第 6 款, 和斯德哥尔摩公约缔约方大会 SC-1/7 号决定第 29 段, 设立一个特设工作组, 负责进一步审查该提案, 并根据《公约》附件 E 编写一份风险简介草案。它请缔约方和观察员根据《公约》第 8 条第 4 (a) 款之规定, 在 2006 年 1 月 27 日之前向秘书处提交《公约》附件 E 中规定的信息。

⁴ 见会议报告, 网页: www.pops.int/documents/meetings/poprc。

1.3 数据来源

本风险简介草案主要是依据以下审查报告的材料：

- 环境健康标准（EHC）152：多溴联苯、国际化学品安全方案、环境规划署、国际劳工组织、世界卫生组织。日内瓦，1994年。可查阅<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>。
- 环境健康标准（EHC）192：阻燃剂一般性介绍、国际化学品安全方案、联合国环境规划署、国际劳工组织、世界卫生组织。日内瓦，1994年。可查阅<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>。
- 美国毒物与疾病登记署关于多溴联苯和多溴联苯醚毒理学简介（PBBs 和 PBDEs）。2004年。可查阅：<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>。

如果引用了上述审查报告，则引用文本（或经修改的引用）包括在最初审查中引用的参考资料。这些参考不单个在参考目录中列出。

在持久性有机污染物审查委员会要求按《公约》附件 E 提供补充信息之后，一些缔约方和观察员提供了关于六溴代二苯的信息。这些信息主要是基于公开文献，或者侧重于多溴联苯醚。

查找较新信息的途径包括通过丹麦技术大学图书馆和 FINDit 数据库进行文献检索（检索项：HBB，六溴代二苯、溴化联苯）以及公共数据库的数据库检索。数据库包括“Ecotox”（美国国家环保署，网址<http://www.epa.gov/ecotox/>），“NITE”（日本国家技术和评价协会，网址<http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>），BUA 报告（网址<http://www.gdch.de/taetigkeiten/bua/berichte.htm>）以及环境后果数据库（网址<http://esc.syrres.com/efdb.htm>）。本检索是基于以下检索项：六溴代二苯和化学文摘社登记号 77607091、36355018、82865892、82865905、59261084、84303479、120991482、82865916、67888997、84303480 和 60044260。除此之外，还咨询过北极监测与评估计划。⁵

1.4 这种化学品在国际公约中的地位

六溴代二苯被列入《远距离越境空气污染公约持久性有机污染物议定书》附件 A 中。《议定书》的条款责成各缔约方（目前为 25 个）逐步淘汰对六溴代二苯的一切生产与使用。六溴代二苯同其他多溴化联苯一道，还被列入联合国环境规划署/联合国粮农组织《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》。

⁵ 见网页 <http://www.amap.no/>。

2 与风险简介有关的简要信息

2.1 来源

2.1.1 生产

多溴联苯（PBB）的商业生产通常涉及联苯的溴化，这个过程涉及到更具体的反应，并且产生少于氯化过程的产品混合物（Sundstrom 等人，1976 年 a）。（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

生产多溴联苯的过程是由 Friedel-Crafts 类反应组成，在此反应中，联苯和溴在氯化物有机溶剂中产生反应，用氯化铝、溴化铝或铁作为催化剂。（Brinkman 和 de Kok，1980 年）。（引自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。

2.1.2 贸易和库存

多溴联苯的商业生产始于 1970 年。从 1970 年至 1976 年美国生产了约 6 百万公斤的多溴联苯。生产的商业多溴联苯只有三种（如六溴代二苯、八溴联苯和十溴联苯），这三种产品都是基于有限数量的同类物。（Hardy，2002 年 b）。六溴代二苯占约 540 万公斤（约 88%），八溴联苯和十溴联苯共占总量中的约 68 万公斤（Neufeld 等人，1977 年）。美国唯一一家六溴代二苯生产商密歇根州圣路易斯的密歇根化学品公司在 1975 年停止生产这种多溴联苯（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。以后的多溴联苯生产似乎只限于八溴联苯和十溴联苯。

美国八溴联苯和十溴联苯的生产一直持续到 1979 年（IARC，1986 年；Neufeld 等人，1977 年）。在密歇根州 1973-1974 年农业污染事件发生后不久，美国多溴联苯的生产被自愿中止（Hardy，2000 年）；美国不再生产多溴联苯（SRI，2001 年）。重新启动多溴联苯生产需要美国环保署的批准（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

据报称，两家英国公司在英国销售或生产技术级十溴联苯。1977 年，英国停止生产多溴联苯。德国直到 1985 年中期还在生产高溴化多溴联苯（Bromkal，80-9D），而这时关于溴基阻燃剂的活动已转移到美国。荷兰国内没有发现生产商。在 19 世纪早期，一个在荷兰开有两个溴工厂的以色列公司否认生产多溴联苯（修改自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。目前还没有得到有关俄罗斯可能使用和生六溴代二苯的信息。

直到 2000 年，用于商业生产的唯一多溴联苯是十溴联苯，这是由法国一家公司（Atochem）生产的（Hardy，2000 年）。（修改自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。一位作者（Darnerud，2003 年）指出，随着法国中止十溴联苯生产，世界上停止了对多溴联苯的生产。

在美国，除了实验室用途外，多溴联苯在进出口业务中已不再有名。除了成品外，美国不再从其他国家进口多溴联苯（Neufeld 等人，1977 年）。（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

1976 年（80.5 万磅）和 1978 年期间，在美国生产八溴联苯和十溴联苯的两家公司将其所有产品都出口到欧洲（Neufeld 等人，1977 年）。（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

EXIDIM 是欧洲根据《鹿特丹公约》建立的进出口危险化学品数据库，它在 2003-2006 年期间共登记了 6 次多溴联苯（但不包括六溴代二苯）出口申请（2003 年和 2004 年各 1 次，2005 年和 2006 年各两次）。本阶段没有关于欧盟进口多溴联苯的登记。

由于《斯德哥尔摩公约》缔约方和观察员要求提供信息，故在 2006 年 1 月 27 日之前收到的信息包括巴西、澳大利亚、日本、黎巴嫩共和国和美国做出的回复，所有回复都说它们没有生产或使用六溴代二苯。

总之，根据现有信息，大部分国家都已停止生产和使用六溴代二苯，如果不是所有国家。但是，一些发展中国家或处于经济过渡期的国家可能仍在生产六溴代二苯。

2.1.3 用途

在美国和加拿大，六溴代二苯（FireMaster^(R)）是主要的多溴联苯产品。它在三种主要商业产品中用作阻燃剂：建筑行业机壳和工业产品（如发动机壳）及电气产品（如收音机和电视零件）的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）的热塑性塑料；作为涂层和油漆中的一种阻燃剂以及用于汽车内饰的聚氨酯泡沫塑料。（Neufeld 等人，1977 年）（修改自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年）和美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

1970 年至 1976 年在美国生产了大约 500 万吨 HBB；98% 用作 FireMaster BP-6，其余的用作 FireMaster FF-1（Hesse 和 Powers，1978 年）。在 1974 年生产的估计 2,200 吨六溴代二苯中（IARC，1978 年），约有 900 吨（Mumma 和 Wallace，1975 年；Neufeld 等人，1977 年；IARC，1978 年）用于丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物塑料产品，用于线缆涂料的就甚至更多（Mumma 和 Wallace，1975 年；Neufeld 等人，1977 年；IARC，1978 年）。用于汽车内饰聚氨酯泡沫塑料的 FireMaster^(R) 准确数量没有公布。因为多溴联苯在最后焚烧废弃汽车中不会分解（Neufeld 等人，1977 年），故两个较大的消费者停止使用六溴代二苯（其中一个是在 1972 年）（引自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。

环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年）指出，当时没有发现六溴代二苯的用户（Neufeld 等人，1977 年；Di Carlo 等人，1978 年；Brinkman 和 de Kok，1980 年）。（引自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。

2.1.4 在环境中的排放

只有美国公布了在正常生产期间排放到环境中的损耗数据。下列信息参照了 Neufeld 等人（1977 年）和 Di Carlo 等人（1978 年）的审查结果。在生产场所，每生产 1,000 千克产品可能会有高达 51 千克损耗多溴联苯被排入环境。这些损耗可能通过以下途径发生：

1) 排放到空气中：

1977 年，在生产场所以微粒物质造成的最大空气损耗估计为每生产 1,000 公斤多溴联苯就有 1.1 公斤多溴联苯空气损耗。

- 2) *废水中的损耗*，在多溴联苯从反应堆中回收时因淬火和洗涤产生的废水损耗。1977 年，在生产场所多溴联苯排到下水道的损耗估计为每千克产品损耗 4.6 微克。
- 3) *排放到垃圾中的固体损耗*，因烘干、搬运、装运和运输产生的排放到垃圾中的固体损耗。多溴联苯作为固体废弃物排放到垃圾中有害物质估计为每公斤 50 克。
- 4) *排放到土壤中的损耗*

密歇根化学品公司的包装和装卸区的土壤样品含有多溴联苯的浓度分别是每千克 3,500 毫克和 2,500 毫克。

(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))

1973 年，密歇根州发生一次多溴联苯排放事故 (在环境健康标准 152 中简称为“密歇根灾难”，当时密歇根州化学品公司生产的两种产品无意中被混淆，有 250-500 公斤 (Di Carlo 等人, 1978 年) FireMaster^(R) 而非 NutriMaster^(R) (一种氧化镁牛饲料添加剂) 被加入动物饲料并分发到州内的各家农场。据信这种化合物是 FireMaster^(R) FF-1 (例如, Fries, 1985 年 b)，虽然有些出版物把它称为 FireMaster^(R) BP-6 (例如, Neufeld 等人, 1977 年; Di Carlo 等人, 1978 年)。这次意外的混淆导致多溴联苯的大面积污染。Carter (1976 年)、Getty 等人 (1977 年)、Kay (1977 年)、Di Carlo 等人 (1978 年)、Damstra 等人 (1982 年)、Zabik (1982 年) 和 Fries (1985 年 b) 先后对这次多溴联苯灾难进行了报告或调查。(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))。

在美国，约有 5,350 吨六溴代二苯用于商业和消费品，大多数用于生产塑料产品，估计使用寿命是 5 至 10 年 (Neufeld 等人, 1977 年)。自从停止生产以来，所有这些产品 (例如电视柜和商用机壳) 预计都要进行垃圾填埋或焚烧处理 (Neufeld 等人, 1977 年)。(引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年)。

六溴代二苯能够通过广泛使用的阻燃产品进入环境。因为这些化合物稳定性很强，所以生产的这种物质中很大一部分可能会迟早进入环境之中。而且，这些化学品在燃烧过程中会形成有毒的多溴代二苯呋喃。

2.2 环境后果

2.2.1 持久性

环境健康标准审查 (1994 年) 得出的结论认为，多溴联苯在环境中具有稳定性和持久性。纯粹的非生物化学反应不可能引起多溴联苯发生降解 (但不包括光化反应)。

在空气中，可引起多溴联苯产生重大降解或转化的两个过程是由羟（OH）基光致氧化和直接的光解作用。根据结构与活度关系来估计羟基与有机化合物的气相反应半衰期（Atkinson, 1987 年 b），由于与羟（OH）基反应而导致的六溴代二苯的估计半衰期为 182 天。因为缺乏资料，多溴联苯在空气中的降解或转化在太阳光照射条件下的光化反应的重要性无法评估。（节自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

环境健康标准 152(国际化学品安全方案,1994 年)提到甲醇的实验室试验,表明 2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯的快速光化降解(9 分钟后 90%降解),并产生主要是低溴化的多溴联苯。尽管如此,美国毒物与疾病登记署(2004 年)对由于缺少活性基团是否会在水中发生光解作用提出质疑。因此,六溴代二苯是否能够在空中迅速降解值得怀疑。

虽然替代联二苯可能会在有氧水和水垢中发生生物降解的降解率越低(Kong 和 Sayler, 1983 年; Sugiura, 1992 年; Yagi 和 Sudo, 1980 年),替代联二苯抵有氧生物的降解能力就越强,但在有氧水中的生物降解率仍然很低(Kawasaki, 1980 年; Sasaki, 1978 年; Shelton 和 Tiedje, 1981 年)(引自美国毒物与疾病登记署,2004 年)。以下事实进一步证实了这一点:为期四周的简便生物降解性试验(OECD TG 301C)测量到的六溴代二苯生物降解量可以忽略不计,导致气相色谱仪测量总浓度降低 4%(日本的政府数据库 INTE, 2006 年),因而六溴代二苯在水中的推断半衰期大于两个月。

在有氧条件下,事实表明从居民区获得的河流沉积物中的微生物能够使包括 FireMaster 化合物(Morris 等人, 1992 年)在内的含量较高的替代多溴联苯发生生物降解,形成含量较低的溴化产品(引自美国毒物与疾病登记署,2004 年)。但是,偏远地区沉积物微生物区系生物降解的可能性还没有调查,所以还不能评价有氧脱溴是不是有氧环境下生物降解的重要原因。

据报告,多溴联苯在野外条件下具有持久性。关于多溴联苯在土壤中的最终结果方面的资料非常有限。在事故性排放发生几年之后,对从原来的一个多溴联苯加工地的土壤样品进行分析发现其中仍然含有多溴联苯。但是,同类物成分不同于原先的多溴联苯化合物,这表明了土壤样品内的多溴联苯遗留物的一部分已经降解。根据 1994 年环境健康标准审查,在停止生产多溴联苯后进行的三年期的跟踪调查表明,河流内沉积物的多溴联苯含量没有发生重大减少。在实验室调查中,多溴联苯化合物似乎对微生物降解抵抗性(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案,1994 年))较强。这意味着在土壤和沉积物中降解的半衰期大于六个月。

美国毒物与疾病登记署(2004 年)提到对含有大量 FireMaster 的土壤进行的研究,发现在几年期间六溴代二苯的降解是“重大的”,但并非完全降解。但在其它土壤中,在浓度较低或增加粪肥的情况下,其降解速度更慢。降解的原因是光化降解,即使该过程只在土壤表面发生(美国毒物与疾病登记署,2004 年)。

结论

尽管在甲醇中产生光降解作用，但六溴代二苯能否迅速在空气中降解仍是一个疑问。有实验室及野外证据表明，六溴代二苯在水（DT₅₀ >2 个月）、土壤和沉积物（DT₅₀ >6 个月）中的降解作用很小或没有。因此，六溴代二苯被认为是具有高度的持久性。

2.2.2 生物蓄积性

环境健康标准审查表明，多溴联苯具有亲油性，并且具有生物富集性。野生生物研究的监测结果也证明了这一点。例如，将黑头呆鱼置于笼子内放入多溴联苯含量持续保持在 0.1 微升/升的河水中，在两星期接触之后，黑头呆鱼体内这些污染物集中含量为 10,000 倍（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。

如其亲油性所表明的那样，多溴联苯特别易于在动物身上蓄积。美国毒物与疾病登记署（2004 年）指出多溴联苯也可能从水中传送到会发生生物降解的水生生物身上。从不同的实验室对鱼进行的关于多溴联苯生物富集试验的数据表明结果有很大的不同。试验测定在黑头呆鱼整个身体中六溴代二苯（未明确指出的同种元素的化合物）的生物浓缩系数（BCF）在 32 天的暴露期（Veith 等人，1979 年）中是 18,100。在黑头呆鱼鱼片中，所估计的生物浓缩系数（BCF）大于 10,000（Hesse 和 Powers, 1978 年）。对在六溴代二苯浓度为 0.1 – 1 微克/升水中的黑龙江鲤进行的 60 天试验中记录到以重量为基础的生物浓缩系数范围分别在 4,700-16,000 之间（日本政府数据库 NITE, 2006 年）。

而且，Jansson 等人（1993 年）还证实了生物放大作用的可能性。他们比较被捕食者（鲱鱼）和捕食者（波罗的海海豹）的脂肪富集情况，报告说 2,2',4,4',5,5'六溴代二苯（多溴联苯同类物 153）的生物放大系数（BMF）约为 175。这和多氯联苯同类物的生物放大系数（BMF）相同。这些研究结果得到了 Vorkamp 等人（2004 年）⁶的证实，他发现在北极熊中，基于脂肪的六溴代二苯（多溴联苯 153）的生物浓缩系数比东格陵兰环斑海豹高 100。他们进一步推定，多溴联苯（和多溴联苯醚）似乎以一种类似于多氯联苯的方式沿着海生食物链呈现生物放大作用，而且多溴联苯比多溴联苯醚显示更高的生物放大潜力（Vorkamp 等人，2004 年）。

结论

由于按重量测量的生物浓缩系数值在 4,700 - 18,100 之间（大多数超过 5,000），并且表明在水生食物链中有生物放大现象，所以六溴代二苯被认为是具有高度生物积累性和具有很高的生物放大能力。一些作者证实了这些特性，认为其特性与六氯联苯类似，后者的生物蓄积性已得到充分的证明。这些证据看起来足以推定六溴代二苯的高度生物富集性和生物放大性。

⁶ 这些研究是北极监测与评估方案（AMAP）的一部分。

2.2.3 远距离环境迁移的潜力

六溴代二苯在环境中的分离将受其高 $\log K_{ow}$ (6.39) 和低水溶性 ((3 微克/升) 所主导, 导致其吸附微粒物质 (灰尘、土壤和沉积物) 和有机物 (包括活生物体)。而且, 这些特性的结合和六溴代二苯较低的蒸汽压力 (6.9×10^{-6} 至 7.5×10^{-4} 帕), 导致它可能出现较低的挥发性。后者在美国毒物与疾病登记署 (2004 年) 中规定如下: 根据所估计的亨利法则常量 3.95×10^{-1} 帕米³/毫升 (亨利法则常量= 蒸汽压力/水溶性) 和一种估计方法 (Thomas, 1990 年), 六溴代二苯所估计的挥发半衰期为 23 天。因此, 多溴联苯通过挥发从水中到大气层的迁移预计不会很大。

把六溴代二苯的特性与目前列出的持久性有机污染物的特性做比较, 就可完成对六溴代二苯远距离迁移潜力的评估。作为评估的起始点, 可使用表 1.1 的最高值和最低值 (只有 25 °C 的蒸汽压力值), 如果做比较, 可使用 UNEP-POPs 主页上的信息。在最近列出的持久性有机污染物中, 能够得到大部分物质的相关特性, 如艾氏剂、氯丹、狄氏剂、滴滴涕、六氯联苯、灭蚁灵、毒杀芬、异狄氏剂和七氯。缺少的信息 (灭蚁灵的水溶性) 可在美国毒物与疾病登记署 (1995 年) 中查阅, 这样不会因为使用 AMAP (2004 年) 的 6.5×10^{-5} 毫克/升值而在比较中出现非正常值。

表 2.1 概括了水溶性和蒸汽压力以及从目前所列出的持久性有机污染物数据中计算出的亨利法则常量, 另外表 2.1 还介绍了关于六溴代二苯的信息。

表 2.1 六溴代二苯和目前所列出的持久性有机污染物的水溶性 (WS)、蒸汽压力 (VP) 和 (已计算的) 亨利法则常量 (HLC) (在 25 °C)

物质	WS mg/L	VP Pa	HLC Pa m ³ /mol
六溴代二苯-最低值	0.011	6.9×10^{-6}	0.39
六溴代二苯-最高值	0.003	6.9×10^{-6}	1.44
持久性有机污染物-最低值	0.0012 (滴滴涕)	2.5×10^{-5} (滴滴涕)	0.04 (异狄氏剂)
持久性有机污染物-最高值	3.0 (毒杀芬)	27 (毒杀芬)	3726 (毒杀芬)
持久性有机污染物-第二最高值	0.5 (狄氏剂)	0.04 (七氯)	267 (七氯)

表 2.1 表明, 六溴代二苯的水溶性在所有列出的持久性有机污染物 (滴滴涕) 中处于最低水溶性水平, 而 HBB 蒸汽压力比滴滴涕低一个数量级。为六溴代二苯计算出的两个亨利法则常量就在以所列持久性有机污染物为标志的范围内, 比最低数值 (异狄氏剂) 至少高一个数量级。应指出, 提出表 2.1 中的数据并不意味着把某种化学品 (这里是六溴代二苯) 视为符合远距离环境迁移的标准, 而只是因为该化学品在目前所列持久性有机污染物的数值范围内。

仅仅根据蒸汽压力，六溴代二苯远距离大气输送潜力比大部分所列持久性有机污染物的潜力小，而亨利法则常量的比较把六溴代二苯置于接近异狄氏剂的位置。

环境健康标准 152（1994 年）指出六溴代二苯的蒸汽压力是 6.9×10^{-6} 帕，因此挥发可能性小。目前没有得到有关六溴代二苯在大气层中测量出的半衰期。在实验室，2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯的光降解作用很快（9 分钟后 90% 发生光降解），主要产生低溴化的多溴联苯（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。另一方面，多溴联苯在环境中光解反应的速率和程度一直没有详细测定。很少的一些野外观测表明，最初多溴联苯具有高度的持久性，或部分降解成低溴化光化产物，而且常常是毒性较强的光化产物。

为了证实对远距离环境迁移潜力的评估，监测数据显示该物质已成功达到巴伦支海和格陵兰等偏远地区。在北极地区，几次调查已在动物样品中测量出六溴代二苯。附件 A 表 A.1. 概述了这些结果。

在拉普兰（北斯堪的纳维亚）的白鲑和环斑海豹中，Jansson 等人（1993 年）报道分别有 0.29 和 0.42 微克/千克脂肪。在另一篇论文中，Jansson 等人（1987 年）报道了斯瓦尔巴特群岛环斑海豹的六溴代二苯浓度为 4 微克/千克脂肪，海鸱肌肉的六溴代二苯浓度为 50 微克/千克脂肪。尚不清楚这些结果是否出于不同的调查。从比较结果来说，Krüger（1988 年）在对同一地区未明确指明的海豹样品中测量到多溴联苯 153 为 0.8 微克/千克（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

在 1999—2001 年对巴伦支海大熊岛两个湖中的一个湖的大嘉鱼样品中，Evenset 等人（2005 年）测量到六溴代二苯（多溴联苯 153）含量为 4.11-51.5 微克/千克脂肪。应较谨慎地使用这些数字，因为，这个湖中的嘉鱼体内的其他持久性有机污染物含量也总是非常高，大概是邻近鸟类的生物传播造成的。这些物质的含量等于或高于 Luross 等人在 1997 年从安大略湖、伊利湖、休伦湖和苏比利尔湖抽样的鳟鱼中测量的多溴联苯含量（0.2-9.4 微克/千克脂肪）（2002 年）（表 2.2）。

Vorkamp 等人（2004 年）测量了格陵兰和法罗群岛沉积物样品以及代表不同热带食物链等级的 7 种动物中的多溴联苯醚的含量。作为试点调查，在环斑海豹、小须鲸和格陵兰的北极熊以及法罗群岛的巨头鲸和臭鸥的鲸脂或脂肪的挑选样品中，对包括多溴联苯 153 在内的 5 种多溴联苯的含量做出了分析。除了西格陵兰的沉积物样品、短角杜父鱼样品和环斑海豹样品之外，所有样品中都检测到含有多溴联苯。在其他所有样品中，多溴联苯 153 通常是主要共同含有的物质。在（东）格陵兰样品中测量的多溴联苯含量在 0.34 – 44.26 微克/千克脂肪之间，海豹样品中的值最低，北极熊样品中的值最高。在法罗群岛的样品中，多溴联苯 153 含量的范围是 8.71 – 25.54 微克/千克脂肪重量，最高值出现在一种食鱼类即臭鸥样品中（Vorkamp 等人，2004 年）。

从比较结果来说，波罗的海灰色海豹和鱼鹰的多溴联苯 153 含量分别是 26 和 22 微克/千克脂肪重量（Jansson 等人，1993 年）。因此，多溴联苯 153 在北极海豹脂肪重量中的含量（0.34-0.74）比波罗的海海豹的含量（26 微克/千克脂肪重量）低得多。而这两个地区的食肉鸟（臭鸥和鱼鹰）的多溴联苯含量数量级相同，分别是 25 和 22 微克/千克脂肪重量。

Vorkamp 等人（2004 年）认为多溴联苯和多溴联苯醚似乎以类似于多氯联苯的方式沿海洋食物链呈现生物放大性。即使它们的绝对含量低于多溴联苯醚的含量，多溴联苯醚/多溴联苯的速度按照环斑海豹<巨头鲸<小须鲸<臭鸥<北极熊的次序增加，导致北极熊多溴联苯醚和多溴联苯的含量几乎相等。显然，这些化合物按照和以前观察到的有机氯化物相同的空间趋势发展，东格陵兰比西格陵兰含量高（Vorkamp 等人，2004 年）。这表明六溴代二苯的远距离迁移速度可能很缓慢。

北极、北欧和美国以外地区多溴联苯的监测信息比较缺乏，只发现一例参考信息。在土耳其东地中海地区的几种鱼的鱼肉和肝脏样品中没有检测到六溴代二苯（多溴联苯 153）（LOD 净重在 0.02 和 0.1 微克/千克之间）（Erdogrul 等人，2005 年）。

总之，1994 年环境健康标准审查认定多溴联苯在大气层中的远距离迁移还没有得到证明，但北极海豹样品中出现这些化合物说明其地理分布广泛。（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。一些作者报道了六溴代二苯（和其他溴化联苯）在北极地区动物中的含量，尤其是较高级生物食物链上的食鱼类和食肉类动物。

在最近的一次模拟研究中，Scheringer 等人（2006 年）研究了四种潜在的持久性有机污染物的持久性和远距离迁移潜力，包括十氯酮和六溴代二苯。他们认定这些作为试验对象的持久性有机污染物具有和那些已知的持久性有机污染物类似的持久性和远距离迁移特性。而且，它们包括在蒙特卡罗法分析（随机抽样法）中有关数据质量的不确定性，这表明结果是有效的，尽管在四种作为试验对象的持久性有机污染物的化学特性中存在着极大的不确定性。

结论

尽管六溴代二苯的挥发性低于目前所有已列出的持久性有机污染物，但其存在于整个北极野生生物中证实它具有高度的远距离环境迁移的能力。Scheringer 等人在 2006 年的模拟研究进一步证实了六溴代二苯远距离环境迁移的潜力。

2.3 暴露

因为假定已经停止生产六溴代二苯（第 2.1.2 节），故其暴露评估将集中在总的暴露情况，而不是目前的生产场所。

2.3.1 在非生物环境媒介中的浓度

最近对土壤、水和沉积物中多溴联苯的监测数据很有限。美国的历史监测数据表明多溴联苯的环境浓度局限于以前的生产设施附近地区和受到 1970 年代早期农场事故影响的密歇根州部分地区（见第 2.2.3 节）（美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

关于在以前生产场所附近以外地区多溴联苯环境浓度的唯一现有数据来自格陵兰沉积物样品（Vorkamp 等人，2004 年），其所有样品中都没有检测到多溴联苯（包括多溴联苯 153）（但检测和量化的界限在本文中未界定）。

2.3.2 在生物群中的浓度

在密歇根州附近

在停止生产以后的十年中，在大量样品中检测到在密歇根州生产和污染事故场地附近的生物群污染浓度。美国毒物与疾病登记署（2004年）包括下列内容：在1980年代晚期，从休伦湖而非苏必利尔湖的海湾和支流的鱼类身上检测到多溴联苯的含量范围为15–15,000微克/千克（以脂肪为基础）。最近Luross等人（2002年）测定休伦湖、苏比利尔湖、伊利湖和安大略湖的鲑鱼中含有几种多溴联苯同类物。其中，2,2',4,4',5,5'-六溴联二苯（多溴联苯-153）和2,2',4,5,5'-五溴联苯（多溴联苯-101）含量最高，其范围分别是0.189至2.083微克/千克净重和0.042至0.633微克/千克净重。在这些湖类鲑鱼中还检测到其他同类物（引自美国毒物与疾病登记署，2004年）。在1975年—1980年期间，从西北部密歇根湖和格林湾的鸟巢岛收集到的食鱼类鸟蛋（燕鸥、小鸥、银鸥和红胸秋沙鸭）中含有多溴联苯，其含量范围为0.02–0.25毫克/千克（微克/克）净重（Heinz等人，1983、1985年）（引自美国毒物与疾病登记署，2004年）。

其他地区

附件A表A.2.概述了北极以外地区（见第2.2.3章）和美国受污染最严重地区的监测数据。环境健康标准152（1994年）介绍了以下关于生物群中六溴代二苯残留物的调查活动：

- 在欧洲，从德国和瑞典河流里的鱼类身上发现2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯（多溴联苯153），其含量在0.3至0.6微克/千克脂肪（Krüger，1988年；Jansson等人，1992年）。繁殖场的鲑鱼样品中多溴联苯的含量比河流鲑鱼样品中的含量低许多（Krüger，1988年）。
- 瑞典驯鹿（混合样品）显示多溴联苯153含量低至0.04微克/千克脂肪（Jansson等人，1992年）。
- 北部东阿尔伯达省（加拿大）较偏远地区的水獭身上没有发现多溴联苯（一族）（Somers等人，1987年）。
- 1983年从日本工业区（大阪）收集到的鱼类样品（淡水鱼和海鱼）中不含“多溴联苯”（未注明）（Watanabe和Tatsukawa，1990年）。
- 在欧洲，海豹（港海豹、环斑海豹）、海雀（海鸦）和白尾海鹰（白尾海雕）中检测到有多溴联苯。其含量（经与技术产品FireMaster BP-6比较估计）范围在3至280微克/千克脂肪之间（Jansson等人，1987年）。波罗的海类似样品中多溴联苯的含量比北冰洋样品中的含量高。多溴联苯醚和多氯联苯亦是如此（Jansson等人，1987年）。
- 海洋鱼类中检测到的多溴联苯153的含量范围是0.2至2.4微克/千克脂肪（Krüger，1988年；Jansson等人，1992年）。海豹体内多溴联苯153的含量范围是0.4–26微克/千克脂肪（Krüger，1988年；Jansson等人，1992年）。
- Krüger（1988年）对波罗的海和北海以及德国北莱茵-威斯特法伦州的利珀河和鲁尔河流域部分地区的鱼类（好几种鱼）中进行了详细的异构体多溴联苯分析。斯匹次卑尔根岛（挪威）的海豹样品也包括在这次调查中，所有样品都含有多溴联苯。在远离

工业场地的偏远地区的海豹 (n=5) 中发现的多溴联苯同类物含量最少。其主要成分不同于六溴异构体, 2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯达到平均含量 0.8 微克/千克脂肪。在鱼类中 (n=35) 检测到的几种多溴联苯同类物和异构体 (从五溴到九溴联苯) 的平均含量大部分范围是 0.01 至 2 微克/千克脂肪。鱼类中发现的多溴联苯同类物的模式随捕获地点不同而其特有的方式也不同。虽然德国河流中的鱼类 (n=17, 好几种鱼) 中含有较多的九溴和八溴联苯 (除了多溴联苯醚外), 但北海和波罗的海的鱼类 (n=17, 好几种鱼) 中六溴联苯在数量上占主导地位。在波罗的海 (n=6) 的所有样品中, 都发现有较多的 3,3',4,4',5,5'-六溴代二苯, (最高含量: 36 微克/千克脂肪), 但北海和河流中的样品没有检测到。波罗的海的鱼类中其它六溴代二苯的含量大多比北海的高。

(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))

美国毒物与疾病登记署 (2004 年) 还补充了以下内容:

- 在 1987—1988 年期间从美国中大西洋区收集的三个瓶鼻海豚 (宽吻海豚) 中, 多溴联苯含量在 14–20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂肪基础之间 (Kuehl 等人, 1991 年)。没有指出海豚中的多溴联苯源。
- 在 1977 年从 29 个州收集到的 10 种秃头鹰 (白头海雕) 标本的尸体和大脑中多溴联苯平均含量分别是 0.07 和 0.05 毫克/千克 (微克/克), (Kaiser 等人, 1980 年)。22 种其他样品不含可检测到的多溴联苯 (<0.03 毫克/千克[微克/克])。
- 在北海的白嘴海豚中, 六溴联苯、五溴苯和十溴联苯的含量分别是 13、8.3 和 <0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (微克/千克) 净重。在大西洋的抹香鲸中, 四溴联苯、五溴联苯和十溴联苯的含量范围分别是 1.1–1.9、0.4–0.9 和 <0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 净重 (de Boer 等人, 1999 年)。

波罗的海鱼类样品 (这次研究中的唯一样品) 也含有多溴联苯 169, 其含量为 15.16 微克/千克脂肪 (环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))。

在比利时猎鹰尸体的样品中, 六溴代二苯含量的变化很大。因此, 在肌肉和肝脏中检测到的最高含量分别是 150 和 180 微克/千克脂肪 (Jaspers 等人, 2006 年)。

Jansson 等人 (1993 年) 测量了瑞典北部驯鹿 (一种食草动物) 样品中六溴代二苯的含量是 0.037 微克/千克脂肪。在瑞典南部的其它两种食草动物 (兔子和驼鹿) 中, 没有发现有六溴代二苯 (检测量没有很好地界定)。

2.3.3 在人体组织和母乳中的浓度

密歇根州

环境健康标准 152 (1994 年) 和美国毒物与疾病登记署数据 (2004 年) 讨论了在密歇根州事件后人受六溴代二苯污染的问题。调查结果的总趋势在环境健康标准 152 (1994 年) 中描述如下:

- 在整个密歇根州随机挑选的动物脂肪样品中, 约 100% 都有可检测到的多溴联苯含量。因此, 可证实整个密歇根州居民都受到多溴联苯的污染。

- 血清 (Landrigan, 1980 年; Wolff 等人, 1982 年)、母乳 (Brilliant 等人, 1978 年; Miller 等人, 1984 年) 和动物脂肪组织 (Wolff 等人, 1982 年) 中的多溴联苯含量在事故发生区最高 (下半岛——密歇根州位于密歇根湖与休伦湖之间的地位), 上半岛 (密歇根州北部地区) 最低, 离事故源头最远。
- 与被隔离农场的居民、被隔离农场产品的直接消费者和多溴联苯生产工人相比, 密歇根州一般居民的组织人体负荷要低 1—3 个数量级。而且, 例如, 一般居民只有 36% 的人的血清中多溴联苯含量高于 1 μ g/L, 相比之下, 农场主当中则有 78% (Anderson 等人, 1979 年; Wolff 等人, 1982 年)。
- 男人体内多溴联苯含量似乎高于妇女 (Meester 和 McCoy, 1976 年; Landrigan 等人, 1979 年; Landrigan, 1980 年; Wolff 等人, 1978 年; 1980 年; Kreiss 等人, 1982 年; Eyster 等人, 1983 年), 儿童 (10 岁以下) 似乎比成人高 (Humphrey 和 Hayner, 1975 年; Landrigan 等人, 1979 年; Landrigan, 1980 年; Barr, 1980 年; Wolff 等人, 1982 年)。(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))。

环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年) 中描述了其后的发展情况:

- 在大多数情况下, 多溴联苯富集似乎不随时间明显减少。Wolff 等人 (1979 年 b) 在 18 个月的观察期间, 在 9 家牛奶场居民的血清中多溴联苯含量没有发现任何明显变化。
- 还从密歇根州多溴联苯组群的 148 个成员身上采集了配对血清样品, 一种是在 1974 年采集的, 另一种是在 1977 年采集的。数据显示三年期间总的血清水平稳定, 平均变化 16 微克/升 (Landrigan 等人, 1979 年)。在另一项密歇根州多溴联苯组群研究中, 经过一年 (1977-1978 年) 至两年 (1977-1979 年) 间隔, 配对样品之间平均多溴联苯血清水平的下降值都只有 1 微克/升 (Kreiss 等人, 1982 年)。在 41 名被隔离农场居民中, 在 5 个月期间没有发现多溴联苯血浆水平有明显变化 (Humphrey 和 Hayner, 1975 年)。相反, Meester 和 McCoy (1976 年) 报告在 3 年间 (1974-1976 年) 发现多溴联苯血清水平明显降低。这些作者还发现在 6 个月期间, 16 个人脂肪中的多溴联苯含量平均降低约 40%。在自从 1970 年代早期因密歇根州多溴联苯事故长期暴露于多溴联苯的病人脂肪样品中, 在 11 年期间 (1976-1987 年) 没有发现多溴联苯含量出现变化。多溴联苯的平均脂肪水平是 0.8 毫克/千克 (Sherman, 1991 年)。
- 1981 年, 在密歇根州四岁儿童当中发现 13-21% 的儿童血清样品中含有多溴联苯。他们的母亲在被调查群中属于吃了密歇根湖游钓鱼 (儿童体内检测到的平均多溴联苯含量为 2.4 纳克/毫升) 或以前接触过被隔离农场产品的组群 (儿童体内检测到的平均多溴联苯含量为 3.0 纳克/毫升) (Jacobson 等人, 1989 年)。(引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))

其他地区

环境健康标准 152 (1994 年) 强调, 因为有关密歇根州以外美国人口的人类监测数据很少, 所以缺少对密歇根州以外地区的可用监测研究。一项研究涉及到生产或使用多溴联苯的工业区附近的人口 (Stratton 和 Whitlock, 1979 年), 另一项研究涉及到作为密歇根州多溴联苯研究的对照研究组的威斯康星州的农民 (Wolff 等人, 1978 年)。

所有的研究中都发现有多溴联苯, 但是因为数据有限, 其重要性尚不得而知。在住在多溴联苯工业区附近的人的头发上发现多溴联苯的含量最高。在 9 个分析样品中, 有 5 个含有可检测到的多溴联苯。男人和妇女的头发样品上都含有多溴联苯 (Stratton 和 Whitlock, 1979 年)。

除了美国之外, 其他国家人口中关于多溴联苯的监测数据很少。Krüger 等人 (1988 年) 报告了在德国北莱茵-威斯特法伦州的研究中欧洲妇女母乳含有多溴联苯污染物的情况。母乳样品 (n=25) 含有典型的某种多溴联苯同类物特征。根据母乳脂肪, 它含有五溴联苯到十溴联苯的含量, 其范围在 0.002 至 28 微克/千克之间。含量最高的成分是 2,2',4',5,5'-六溴代二苯 (多溴联苯 153), 其次是由两个七溴联苯异构体组成的峰值 (2,2',3,4',5,5',6 和 2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯, 分别为多溴联苯 187 和 182)。只有一名华裔妇女和一名多次遇到工业火灾的妇女所提供的乳液中发现特征有所不同。

在同一地区 (北莱茵-威斯特法伦州) 采集的人奶和牛奶中的多溴联苯 153 的含量 (根据脂肪进行测量) 分别是 1 微克/千克和 0.03 微克/千克 (Krüger, 1988 年)。(引自环境卫生标准第 152 (国际化学品安全方案, 1994 年))。

2.3.4 人体暴露

美国毒物与疾病登记署 (2004 年) 认为目前人类暴露于多溴联苯的情况很少, 因为人类已不再生产或使用多溴联苯。因此, 一般人口暴露于多溴联苯的情况只限于过去的排放物。对住在密歇根下半岛的人们来说, 尤其是紧邻该地区多溴联苯污染区附近, 暴露于多溴联苯的情况在今天仍然可能发生。尽管如此, 自 1970 年代以来其环境含量有所下降, 目前的污染, 如果有的话, 将是低水平的。对美国其他地区来说, 暴露程度非常低或没有。(引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年)。

在北极和北大西洋地区, 那里的传统饮食包括处于食物链顶部的食肉动物 (例如格陵兰的海豹和法罗群岛的巨头鲸), 暴露的情况尚未停止。尤其是在巨头鲸的鲸脂中, 多溴联苯的含量达 17 微克/千克脂肪, 表明食物中存在六溴代二苯。巨头鲸的鲸脂在法罗群岛是一种美味佳肴。

2.4 对引起关注的终点进行的危害评估

2.4.1 毒性

如第 1.1.1 节所述，描述符“六溴代二苯”涵盖 42 种不同的六溴联苯或同类物，它们已被单独列入附件 B。环境健康标准审查（国际化学品安全方案，1994 年）指出，六溴联苯是多溴联苯中毒性最大的一类化学品，较高级的同族体（七溴、八溴、九溴和十溴联苯）毒性渐次降低。关于六溴代二苯的毒物学研究主要针对同类物 2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯（多溴联苯 153），它是六溴代二苯化合物 FireMaster® 的主要成分，并且也针对 FireMaster® 进行了研究。FireMaster® 似乎主要与较低级成分 2,3,3',4,4',5-六溴代二苯、2,3',4,4',5,5'-六溴代二苯、3,3',4,4',5,5'-六溴代二苯（多溴联苯 169）和 2,3',4,4',5-五溴代二苯（国际化学品安全方案，1994 年）有关。FireMaster®（2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯和 2,2',3,4,4',5,5'-六溴代二苯）中占主导地位的同类物毒性较低（国际化学品安全方案，1994 年）。在人和动物研究中多溴联苯的毒性影响，如科学文献中所述，被认为是主要归因于受六溴代二苯同类物的影响，（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年）和美国毒物与疾病登记署，2004 年），尽管 HBN 对毒性的作用也不能忽视。

药物作用机理

六溴代二苯与所有多溴联苯一样，是一种肝细胞色素 P-450 代谢酶系的强力诱导物。这种药物作用机理意味着一些化合物具有大量毒性作用，包括代谢酶系的诱导、免疫毒性、肝毒性和生殖毒性，这种作用机理被认为是由于与细胞 Ah 受体（也是多氯二噁英、呋喃和二噁英类的多溴联苯的目标）相互作用、导致基因表达改变而引起的。（Poland 和 Glover，1977 年、1980 年；Poland 等人，1979 年；Goldstein，1980 年；Moore 等人，1980 年；McKinney 和 Singh，1981 年；Parkinson 和 Safe，1981 年；Bandiera 等人，1982 年、1983 年；McKinney 和 McConnell，1982 年；Nebert 等人，1982 年；Poland 和 Knutson，1982 年；Robertson 等人，1982 年 b、1984 年 c,d；Safe 等人，1982 年、1985 年；Aust 等人，1983 年；Dannan 等人，1983 年；Lai，1984 年；Safe，1984 年，引自国际化学品安全方案，1994 年）。

毒物动力学

六溴代二苯容易被身体吸收，人类暴露的主要途径是通过食物，是由于食物链中的生物蓄积和生物放大所致。（国际化学品安全方案，1994 年；美国毒物与疾病登记署，2004 年）。大部分动物毒理学研究已使用口接触途径，关于吸入和皮肤途径接触的信息很少，尽管员工很可能主要通过这些途径接触到这些有毒化学品（Wolff 等人，1979 年 a，引自国际化学品安全方案，1994 年）。在吸收后，六溴代二苯广泛分布于体内并蓄积，其中在脂肪组织中含量最高，次之为肝脏（国际化学品安全方案，1994 年）。

在母体中的感染是通过胎盘把六溴代二苯转移给后代，婴儿也会通过牛奶感染。已发现人奶中 2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯的含量比孕妇血液中的含量高 100 倍（Brilliant 等人，1978 年；Landrigan 等人，1979 年；Eyster，1983 年，如国际化学品安全方案所报告的那样，1994 年）。

六溴代二苯的代谢和排泄率很低（国际化学品安全方案，1994年；美国毒物与疾病登记署，2004年），因此该化合物在所有物种中显示了突出的生物蓄积和持久性。2,2',4,4',5,5'-六溴代二苯在人体中的平均半衰期估计在8至12年（国际化学品安全方案，1994年），老鼠、猴子和其它物种中据报道半衰期较短。（见国际化学品安全方案，1994年中的表68）。据认为人保留某种同类物的程度比试验动物更高（如Fries，1985年b，引自国际化学品安全方案，1994年），多氯二噁英和呋喃也发现了此种现象。

Darnerud（2003年）说，六溴联苯的毒性特征应该与六氯联苯类似，氯-溴替换所产生的效应变化除外。因此，预计平面六氯联苯毒性最大（因为它们与Ah受体联在一起），而且毒性通过单邻位同类物到双邻位同类物减少。试验证据可证明这一点，因为发现3,3',4,4',5,5'-六溴代二苯在好几个系统内都是最有毒性的多溴联苯同类物（Darnerud，2003年）。

六溴代二苯在动物研究中的毒性

在对试验动物的研究中，六溴代二苯显示了较低的急性毒性（ $LD_{50} > 1$ g/kg 身体重量）（见国际化学品安全方案，1994年中的表70）。反复接触后毒性较高，因为这种化合物是逐渐蓄积，并在接触后出现特有的致命延迟。（Di Carlo等人，1978年；Gupta和Moore，1979年，引自国际化学品安全方案，1994年）。若达到致命剂量，据报道，会因体重明显减少的“体质耗弱症候群”而非特殊的器官病理而死亡（Hutzinger等人，1985年a；McConnell，1985年，引自国际化学品安全方案，1994年）。尽管如此，长期暴露于 < 1 mg/kg bw/每天至100 mg/kg bw/每天剂量范围的实验室的动物产生了肝、肾和甲状腺的变化，同时还伴随有对神经和免疫系统的影响、卟啉症以及皮肤病（国际化学品安全方案，1994年）。

对六溴代二苯大量的中枢毒理学研究的结果概要，包括每一项研究中得出的无毒性反应和有毒性反应（LOAEL/NOAEL）都在本文件附件A表A.3中。在附件A表A.3中的这些研究结果是根据所调查的临床研究终点（如生殖毒性、致癌性和其它靶器官毒性）的重要性、所报道研究的稳健性和所报道剂量的作用（无毒性反应和有毒性反应），从关于六溴代二苯毒理学的庞大数据库中挑选出来的。下文表2.2介绍了关于关键毒理学研究（也被列入附件A表A.3中）的情况，这些情况介绍了六溴代二苯在低度暴露情况下的毒性，对这些化合物毒性风险的特性描述尤其重要。一些研究被美国毒物与疾病登记署用来界定六溴代二苯的最低风险水平（MRL）（美国毒物与疾病登记署，2004年）。

毒理学研究的结果包括在对服用无毒性反应剂量每天1毫克/千克体重的老鼠10天的强饲法研究中，出现循环甲状腺激素降低（Allen-Rowlands等人，1981年，引自美国毒物与疾病登记署，2004年），以及在服用每天毫克/千克剂量（有毒性反应）（Luster等人，1980年，引自美国毒物与疾病登记署，2004年）的老鼠中出现淋巴增生性疾病减少，每天服用0.73毫克/千克剂量的雌性恒河猴出现一般性中毒（LOAEL）（Allen等人，1978年；Lambrecht等人，1978年，引自美国毒物与疾病登记署，2004年）。在服用于低至每天0.3毫克/千克体重剂量老鼠和雄性老鼠中，多溴联苯产生了卟啉症。无毒性反应的剂量是每天0.1毫克/千克体重。

这些结果显示在服用很低剂量的试验动物中六溴代二苯产生长期的毒性，对风险特性描述的关键结果就是在服用低至每天0.05毫克/千克体重剂量的老鼠甲状腺中所出现的结果，该结果

显示滤泡数目增多，面积减少，同时循环 T₃ 和 T₄ 激素水平出现变化（Akoso 等人，1982 年，引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

大量研究证实，包括对 Fischer-344/N 老鼠和 B6C3F1 老鼠（雄性老鼠和雌性老鼠）以每天 0、0.1、0.3、1、3 或 10 毫克/千克体重剂量服用 FireMaster^(R) FF-1 的重复剂量研究，六氯联苯具有肝致癌性（NTP，1983 年，NTP，1992 年，引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。肿瘤包括肝细胞腺瘤和癌瘤，在雌性老鼠身上，还有胆管细胞癌。在家鼠身上可引起肿瘤（主要是腺瘤而非癌瘤）的最低剂量的 FireMaster^(R) 是两年内每天 3.0 毫克/千克体重，在老鼠身上剂量是每天 10 毫克/千克体重（NTP，1983 年，引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。在研究中接受每天 0.15 毫克/千克体重剂量的老鼠，除了终生接触外还包括围产期和围产期前的接触，它们并没有受到有害影响（NTP，1992 年，引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。国际癌症研究机构（IARC）1987 年认定，有充分的证据表明六溴代二苯可使老鼠和家鼠致癌，并且可能使人致癌（2B 组）。六溴代二苯在试管中微生物和哺乳动物细胞基因突变试验中没有毒性基因，（见国际化学品安全方案，1994 年中的表 88），尽管据报道它干扰了细胞交流机制（Sleight，1985 年，引自国际化学品安全方案，1994 年）。这些结果，加上肿瘤促进研究（例如 Schwartz 等人，1980 年；Jensen 等人，1982 年、1983 年、1984 年；Jensen 和 Sleight，1986 年；Rezabek 等人，1987 年；Dixon 等人，1988 年，引自国际化学品安全方案，1994 年），表明这些化学品通过基因外机制，连同肝脏毒性和过度增大，包括细胞色素 P-450 的诱导而引起癌症（国际化学品安全方案，1994 年）。

在一系列试验动物身上，口服六溴代二苯与对繁殖参数的有害影响存在联系（见国际化学品安全方案，1994 年，表 86 和 87）。对生殖最常见的有害影响是着床失败和后代产崽减少。在对老鼠以 15 天里每天 28.6 毫克/千克体重的剂量、在 0—14 天的孕期期间服用（Beaudoin，1979 年，引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）以及对水貂以 1mg/kg 含量的饮食。所进行的生殖毒性研究中可以发现这些影响（Aulerich 和 Ringer，1979 年，引自国际化学品安全方案，1994 年）。在繁殖前和怀孕期间，对雌性猴子喂服每天约 0.012 mg/kg bw 的剂量达 7 个月，可观察到月经周期增长和着床繁殖延长。在约 1 年的接触有毒物质后还可观察到胎儿的死亡。这些结果归因于血清黄体酮的减少（Lambrecht 等人，1978 年；Allen 等人，1978 年；1979 年，（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年））。

表 2.2 对六溴代二苯毒性的中枢毒理学研究

动物种类	研究类型	效果	有毒性反应/无毒性反应（LOAEL/NOAEL）
老鼠	短期/急性毒性 10 天重复剂量强饲法研究	甲状腺血清 T4 激素减少	每天 3 毫克/千克体重（LOAEL） 每天 1 毫克/千克体重（NOAEL）
老鼠 雄性大鼠	30 天饮食喂养研究	甲状腺滤泡的数量增加，面积减小	每天 0.05 毫克/千克体重（LOAEL）

老鼠 B6C3F1	在母体和产后对 Gd 0-ppd 56 的接触	后代出现肝细胞腺瘤和癌瘤	每天 1.5 毫克/千克体重 (LOAEL) 每天 0.15 毫克/千克体重 (NOAEL)
猕猴	25-50 周饮食喂养研究	34% 的成年猕猴体重减轻、青年猕猴体重不增加、粘膜细胞增生、常年感染、严重的溃疡性结肠炎、秃头症、头发毛囊角质化、皮脂腺、临床化学和肝变化。	每天 0.73 毫克/千克体重 (LOAEL, 雌性)
老鼠 雄性大鼠	7 个月饮食喂养研究	甲状腺血清 T3 和 T4 激素降低	每天 0.45 毫克/千克体重 (LOAEL)
恒河猴		4/7 月经周期延长, 2/7 着床出血, 1/7 胎儿流产, 1/7 死胎, 12% 出生体重下降, 在 4/7 的幸存者出生后重量降低 22%。	每天 0.012 毫克/千克体重 (LOAEL)

六溴代二苯对人体的毒性

有关多溴联苯对人体毒理学作用的信息（根据推论，六溴代二苯）主要是源自本风险简介草案第 2.1.4 节所述的密歇根州事故（Carter（1976 年）、Getty 等人（1977 年）、Kay（1977 年）、Di Carlo 等人（1978 年）、Damstra 等人（1982 年）、Zabik（1982 年）和 Fries（1985 年 b），引自环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。这次事故导致在多溴联苯污染食物得到确认和受污染食品从食物链中撤出以前，消费者普遍暴露于有毒物质达 1 年时间。

所报告的不良健康影响包括肝脏中酶的变化、恶心、腹痛、食欲丧失、关节疼和疲劳（Anderson 等人，1978 年 b，1979 年，如国际化学品安全方案，1994 年的报告），还有关于污染后一段时期的皮肤病、包括痤疮和掉头发的报道（国际化学品安全方案，1994 年）。类似的皮肤病也被报道出现在工作期间接触多溴联苯以及接触多氯二噁英和呋喃的员工身上（Anderson 等人，1978 年 a，如在国际化学品安全方案，1994 年中的报道）。

我们一直在进行针对受污染的个人健康状况，包括免疫学状况、癌症发生率、生殖影响和儿童发育影响的详细流行病学研究。总的来说，这些研究未能将这些影响中的任何影响与暴露于多氯联苯明确联系起来，尽管一些研究报道密歇根州农场居民的免疫功能下降（Bekesi 等人，1979 年，1987 年）和年轻妇女发育期受到影响（见下文内分泌干扰影响）。

对在人体中急性六溴代二苯中毒没有任何报道，也没有关于受污染人体中发生肝致癌性的流行病学的有力证据。在密歇根州污染事件期间对受污染的妇女的病例对照研究中，没有指出发生增加的多溴联苯的血清含量（> 2 ppb）和乳腺癌风险增加之间的关系（Henderson 等人，1995 年；Hoque 等人，1998 年），但是根据美国毒物与疾病登记署，2004 年（引用本来源）的资料，这些结果只是使人认为应归于下列因素：如病例少、对已知的乳腺癌风险因素信息不足以及不能区分受到其它有机氯化物的污染。

对内分泌系统的影响

多溴联苯（按照推论，六溴代二苯）被认为会对内分泌系统产生影响。它们已根据欧盟内分泌干扰因素战略⁷得到评价，并被归为按照欧盟战略建立的化学品优先名录的第1类中（至少在一种使用无损伤动物的物种中产生内分泌干扰活动的证据）。这种分类所依据的证据是新生鼠阴道口发育推迟，暴露于多溴联苯的工人甲状腺机能减退，以及暴露于多溴联苯的妇女乳腺癌发生率增加（见 BKH 报道，2000 年）。在对子宫感染或因母乳中多溴联苯含量高（> 7pbp）的女童和年轻妇女的青春发育情况进行的评估（Blanck 等人，2000 年）中，发现这些人的初潮年龄比受少量暴露于多溴联苯的母乳喂养的人，或者暴露程度高但不是母乳喂养的人要早。在暴露程度较高的人中阴毛发育早，表明多溴联苯对青春期的影响（Blanck 等人，2000 年）。

关于六溴代二苯的作用评估和毒性的结论

在长期接触后，六溴代二苯很容易进入人体并蓄积。尽管六溴代二苯的急性毒性低，但大量的慢性毒性结果，包括肝脏毒性在试验动物长期接触后，服用每天约 1 毫克/千克体重的剂量的试验中就可观察到，其作用也出现在服用每天 0.05 毫克/千克体重剂量的老鼠甲状腺中。在动物研究中，服用每天 0.5 毫克/千克体重剂量的动物会诱发癌症，而未显现效应剂量是每天 0.15 毫克/千克体重。国际癌症研究机构已经将六溴代二苯列为可能的人体致癌物（IARC 2B 组）。多溴联苯（按照推论，六溴代二苯）是干扰内分泌系统的化学物，在老鼠、水貂和猴子中也可看出其对生殖力的影响。在繁殖前七个月和怀孕期间，在服用每天 0.012 毫克/千克体重剂量的猴子身上可看到这些作用，这是毒理学研究中所使用的六溴代二苯最低作用剂量。在暴露于多溴联苯的工人中存在甲状腺机能减退的证据，在受感染的妇女中存在乳腺癌发生率升高的证据。

可以得出结论：六溴代二苯是一种生物蓄积性化学品，对健康可能造成许多有害影响，包括在低量暴露后的致癌性、生殖毒性、干扰内分泌和其它荷尔蒙的后果。

2.4.2 生态毒性

关于多溴代二苯对其它有机物而非哺乳动物影响的现有数据很少。环境健康标准 152（1994 年）引述了关于技术性十溴联苯（Adine 0102）、细菌（恶臭假单胞菌）和水蚤大型蚤的毒性试验。这些试验结果为：恶臭假单胞菌（细胞增殖）：EC10 53 毫克/升，大型蚤（固定 24 小时）：EC50>66。因为这些浓度超过了 HBB 的水溶性，这些数据在评价环境影响方面的重要性可能有限。但据报道，NOEC<2 毫克/升的事实表明，水蚤在最低检验浓度情况下仍受到影响。

MacPhee 和 Ruelle（1969 年）和 Applegate 等人（1957 年）报道了六溴代二苯（CAS No. 36355-01-8）和几种鱼类在 5-10 毫克/升范围内的短期检验结果（引自生物毒性数据库（美国环保署，2006 年））。些浓度也超出了水溶性，对环境的影响也可能有限。

在对水鸟的野外研究中，行为影响和成功生殖之间的联系没有明确说明与体内六溴联苯负荷的关系（环境健康标准 152（国际化学品安全方案，1994 年））。

⁷ 可查阅 http://europa.eu.int/comm/environment/endocrine/strategy/substances_en.htm。

在对非传统的鱼类早期阶段的试验中，Hornung 等人（1996 年）向彩虹鳟鱼中注入了全氯化的有机污染物。他们发现 3,3',4,4',5,5'-六溴代二苯为 LD₅₀ 3,910 微克/千克。这一结果与那些通过水污染的传统鱼类试验不同，但它与其它类似污染的试验结果类似。Hornung 等人（1996 年）做出这些试验以比较六溴联苯和六氯联苯的毒性，并发现 3,3',4,4'四溴联苯和 3,3',4,4',5,5'-六溴代二苯比同等替代的多氯联苯效力大 10 倍。

根据这些结果，似乎可以推论六溴代二苯的环境毒性与六氯代二苯类似。

3 综合信息

六溴代二苯属于一个涉面比较广泛的多溴联苯群。它主要用于阻燃剂。六溴代二苯已被列入《联合国欧洲经济委员会持久性有机污染物议定书》附件一。

根据现有资料，六溴代二苯被认为是在环境中具有高度的持久性。实验室以及野外证据证明，它在水、土壤和沉积物中的降解作用很小或没有。

六溴代二苯的挥发性小于目前已被列入的许多持久性有机污染物。但是，大量监测数据显示其在整个北极地区野生生物中的存在，证明六溴代二苯具有高度的远距离环境迁移潜力。

由于根据重量测量到的六溴代二苯的生物浓缩系数（BCF）值范围为 4,700—18,100，并且水生食物链中的生物浓缩系数超过 100，所以它被认为是具有高度生物蓄积性和具有很强的生物富集能力。这些特性已由几名作者证实，认为它与多氯联苯的特性（一种 PCB 化合物）类似，后者的生物蓄积性已得到充分证明。

六溴代二苯在长期暴露后容易被体内吸收和蓄积。尽管六溴代二苯的急性毒性很低，但在长期暴露后每天约 1 mg/kg bw 剂量的试验动物中已观察到大量的慢性中毒效应，而且在低至每天 0.05 mg/kg bw 剂量的老鼠甲状腺上也看到此效应。国际癌症研究机构已经将六溴代二苯列为可能的人体致癌物（IARC 2B 组）。多溴联苯是干扰内分泌的化学品，已证明它对老鼠、猕猴和猴子的生殖能力产生影响。在暴露于多溴联苯的工人中有甲状腺机能减退以及受暴露妇女乳腺癌发病率增加的流行病学证据。有关对其它物种而非实验室哺乳动物的毒性的资料很少，但说明六溴代二苯的环境毒性与六氯联苯类似。

根据现有资料，六溴代二苯应被视为一种持久性有机污染物，有必要采取全球行动来消灭这一污染。

过去几十年已经停止生产和使用六溴代二苯，但未能消除，所以仍有一些国家在生产或使用。除了在生产或使用时的排放外，六溴代二苯还可通过阻燃剂的广泛使用而进入环境。由于这些化合物的高度稳定性，这些物质的大部分迟早会进入环境。而且，一些化合物在燃烧过程中会形成多氯代二苯并呋喃。

4 结束语

已证实六溴代二苯明显符合《斯德哥尔摩公约》附件 D 规定的所有标准：它在环境中具有高度的持久性；除了明显证实其生物放大作用外，它还有高度的生物蓄积性。由于其物理和化

学特性及依据环境样品中的研究结果，已证实六溴代二苯可从其源地进行远距离空中迁移。六溴代二苯是一种可能的人体致癌物，并被视为是一种能够破坏内分泌系统的物质。

因为六溴代二苯能从源地进行空中迁移，单个国家或国家组织无法减少它所造成的污染。目前已认为有必要采取区域行动，根据《远距离越境空气污染公约持久性有机污染物议定书》，六溴代二苯已被完全禁止。尽管大多数国家似乎已经停止生产和使用六溴代二苯，但仍有可能再度引入。这样会导致其在环境中的排放和含量增加。

根据现有数据，六溴代二苯因为具有远距离环境迁移能力，可能对人类健康和环境造成重大不良后果，因此有必要采取全球行动来消灭这一污染。

参考文献

AMAP (2004) : AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2004.

Ballschmiter K, Zell M (1980): Baseline studies of the global pollution: Occurrence of Organohalogenes in pristine European and Antarctic aquatic environments. *Int J Environ Anal Chem* 8:15- 25 (quoted from US ATSDR, 2004) .

Bekesi JG, Anderson HA, Roboz JP, Roboz J, Fischbein A, Selikoff IJ, Holland JF. (1979): Immunologic dysfunction among PBB-exposed Michigan dairy farmers. *Ann NY Acad Sci*, 320:717-728.

Bekesi JG, Roboz JP, Fischbein A, Mason P. (1987). Immunotoxicology: environmental contamination by polybrominated biphenyls and immune dysfunction among residents of the State of Michigan. *Cancer Detect Prev Suppl* 1:29-37.

BKH Final Report (2000). Towards the Establishment of a Priority List of Substances for Further Evaluation of their Role in Endocrine Disruption. Prepared for the European Commission, DG Environment. http://europa.eu.int/comm/environment/docum/pdf/bkh_main.pdf .

Blanck HM, Marcu M, Tolbert PE, Rubin C, Henderson AK, Hertzberg VS, Zhang RH, Cameron L. (2000) Age at menarche and tanner stage in girls exposed in utero and postnatally to polybrominated biphenyl. *Epidemiology* 11:641-647.

Darnerud, P.O. (2003): Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*. Volume 29, Issue 6 P. 841-853.

Erdogrul, O. (2005): Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrom...*Environment International*. Volume 31 Issue 5 P. 703-711.

European Community (1988): Council Regulation (EEC) No 1734/88 of 16 June 1988 concerning export from and import into the Community of certain dangerous chemicals. *Official Journal L* 155, 22.06.1988 p. 2 – 6.

Evenset, A. (2005): Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants. *Environmental Pollution*. Volume 136, Issue 3 P. 419-430.

Herzke, D. (2005): Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. *Chemosphere*, 61, 441-449.

Hesse, J.L. and Powers, R.A., (1978): Polybrominated biphenyl (PBB) contamination of the Pine River, Gratiot and Midland counties, Michigan. *Env. Health Perspect.*, 23:19-25.

Hornung, M. W., E.V. Zabel & R.E. Peterson (1996): Additive Interactions between Pairs of Polybrominated Dibenzo- p -dioxin, Dibenzofuran, and Biphenyl Congeners in a Rainbow Trout Early Life Stage Mortality Bioassay. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 140, 345-355.

- IARC (1978): International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations, Polybrominated Biphenyls, Vol.: 18 (1978) (p. 107).
- IPCS (1994): Environmental Health Criteria 152: Polybrominated biphenyls. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>.
- IPCS (1997): Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants: A General Introduction. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>.
- Jaspers, V.L.B., A. Covaci, S. Voorspoels, T. Dauwe, M. Eens & P. Schepens (2006): Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in aquatic and terrestrial predatory birds of Belgium: Levels, patterns, tissue distribution and condition factors. *Environmental Pollution*, 139, 340-352.
- Jaspers, V.L.B., A. Covaci, A. Maervoet, T. Dauwe, S. Voorspoels, P. Schepens & M. Eens (2005): Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in eggs of little owls (*Athene noctua*) from Belgium. *Environmental Pollution*, 136, 81-88.
- Jansson B., L. Asplund, M. Olsson (1987): Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere*, 16, 2343-2349.
- Jansson, B., R. Andersson, L. Asplund, K. Litzén, K. Nylund, U. Sellström, U-B. Uvemo, C. Wahlberg, U. Widequist, T. Odsjö & M. Olsson (1993): Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1163-1174.
- Luross, J.M., M. Alaei, D.B. Sergeant, C.M. Cannon, D.M. Whittle, K.R. Solomon, D.C.G. Muir (2002): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes. *Chemosphere*, 46, 665-672.
- Scheringer, M., M. MacLeod & F. Wegmann (2006): Analysis of four current POP candidates with the OECD P_{ov} and LRTP screening tool. Available at: <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads/>.
- Thomas, G.O. (2005) Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals...*Environmental Pollution* Volume 133 (2005), Issue 3 P. 581-586.
- US ATSDR (2004): Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs). 2004. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>.
- Vorkamp, K. (2004): Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cepphus grylle*) from Marine Pollution Bulletin. Volume 48, Issue 1-2 P. 111-121.

附件 A

表 A.1 北极食肉动物体内六溴代二苯（多溴联苯 153）的含量

抽样年份	位置	物种	组织	含量 微克/千克脂肪
1999-2002	东格陵兰	北极熊 (学名: <i>Ursus maritimus</i>) ¹	鲸脂	33-44
1998	法罗群岛	管鼻鸮 (<i>Fulmarus glacialis</i>) ¹	脂肪	16-26
2001	法罗群岛	巨头鲸 (<i>Globicephala melas</i>) ¹	鲸脂	8.7-17
< 1987	北冰洋	海雀 (<i>Uria aalge</i>) ²	肌肉	50 ⁶
2002	东格陵兰	环斑海豹 (<i>Phoca hispida</i>) ¹	鲸脂	0.34-0.42
1998-2002	西格陵兰	环斑海豹(<i>Phoca hispida</i>) ¹	鲸脂	n.d.
< 1987	斯瓦尔巴特群岛	环斑海豹 (<i>Phoca hispida</i>) ²	鲸脂	4 ⁶
1981	斯瓦尔巴特群岛	环斑海豹 Ringed seal (<i>Phoca hispida</i>) ³	鲸脂	0.42
< 1988	斯瓦尔巴特群岛	海豹样本 ⁴	? (平均值)	0.8
1998	东格陵兰	小须鲸 (<i>Balaenoptera acutorostrata</i>) ¹	鲸脂	0.56-1.2
1999-2001	巴伦支海	北极嘉鱼 (<i>Salvelinus alpinus</i>) ⁵	肌肉	n.d.-52
1986	拉普兰	白鲑 (<i>Coregonus sp.</i>) ²	肌肉	0.29
2002	东格陵兰	短角杜夫鱼(<i>Myoxocephalus scorpius</i>) ¹	肝脏	n.d.
2002	西格陵兰	短角杜夫鱼 (<i>Myoxocephalus scorpius</i>) ¹	肝脏	n.d.

n.d. = 未检测。检测限制在本参考中没有详细说明。

¹ Vorkamp 等人, 2004 年。

² Jansson 等人, 1987 年。

³ Jansson 等人, 1993 年。

⁴ Krüger, 1988 年 (引自环境健康标准 152)。

⁵ Evenset 等人, 2005 年。

⁶ FireMaste[®] BP-6。

表 A.2 在密歇根州邻近地区以外的亚北极和温带地区收集的六溴代二苯（多溴联苯 153）在生物群中的浓度

抽样年份	位置	动物种类	组织	浓度 微克/千克体重脂肪
水生物种				
1979-1985 年	波罗的海	灰海豹 (<i>Halichoerus grypus</i>) ²	鲸脂	26
< 1987 年	波罗的海	港海豹 (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	鲸脂	20
< 1987 年	~北海	港海豹 (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	鲸脂	3
< 1987 年	波罗的海	海雀 (<i>Uria aalge</i>) ⁷	肌肉	160
1987-1988 年	美国中大西洋	宽吻海豚 (<i>Tursiops truncatus</i>) ⁸	?	14-20
< 1999 年	北海	白嘴海豚 (<i>Lagenorhynchus albirostris</i>) ¹⁰	?	13 (重量)
1987 年	瑞典南部	北极嘉鱼 (<i>Salvelinus alpinus</i>) ²	肌肉	0.42
1986 年	波的尼亚湾	鲱鱼 (<i>Clupea harengus</i>) ²	肌肉	0.092
1987 年	波罗的海区域	鲱鱼 (<i>Clupea harengus</i>) ²	肌肉	0.16
1987 年	斯卡格拉克	鲱鱼 (<i>Clupea harengus</i>) ²	肌肉	0.27
< 1988 年	德国	河鱼 (平均值) ¹	?	0.60
< 1988 年	波罗的海	鱼 ¹	?	2.39
< 1988 年	北海	鱼 ¹	?	1.31
1997 年	美国大湖地区	湖鲑 (<i>Salvelinus nanaycush</i>) (平均值范围) ⁶	整条鱼	0.19-2.08
食肉鸟				
< 1987 年	波罗的海	白尾鹰 (<i>Haliaeetus albicilla</i>) ⁷	肌肉	280
1977 年	美国, 29 个州	秃鹰 (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	尸体	< 0.03 – 0.07 (重量?)
1977 年	美国, 29 个州	秃鹰 (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	大脑	< 0.03 – 0.05 (重量?)
1982-1986 年	瑞典南部	鱼鹰 (<i>Pandion haliaeetus</i>), 尸体 ²	肌肉	22
2003-2004 年	比利时	7 种食肉鸟, 尸体 (平均值范围) ³	肌肉	2-35
2003-2004 年	比利时	7 种食肉鸟, 尸体 (平均值范围) ³	肝	2-43
1998-2000 年	比利时	小猫头鹰 (<i>Athene noctua</i>) ⁵	未孵化的蛋	1-6

UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.3

抽样年份	位置	动物种类	组织	浓度 微克/千克体重脂肪
1991-2002年	挪威	6种食肉鸟, 尸体(平均值范围) ⁴	未孵化的蛋	0.2-9.4 微克/千克体重
陆地草食动物				
1986年	瑞典南部	兔子 (<i>Oryctolagus cuniculus</i>) ²	肌肉	n.d.
1985-1986年	瑞典南部	驼鹿 (<i>Alces alces</i>) ²	肌肉	n.d.
1986年	瑞典北部	驯鹿 (<i>Rangifer tarandus</i>) ²	板油(脂肪)	0.037

n.d. = 未被检测。本参考文献中没有详述检测限量。

¹ 环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994年)。

² Jansson 等人, 1993年。

³ Jaspers 等人, 2006年。

⁴ Herzke 等人, 2005年。

⁵ Jaspers 等人, 2006年。

⁶ Luross 等人, 2002年。

⁷ Jansson 等人, 1987年。

⁸ Kuehl 等人, 1991年 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004年)。

⁹ Kaiser 等人, 1980年 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004年)。

¹⁰ de Boer 等人, 1999年 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004年)。

表 A.3 关于六溴代二苯主要毒理学研究的概要

动物种类 (试验材料)	研究类型	影响	有毒性作用剂量/ 无毒性作用剂量	参考文献
Fischer 鼠 344/N (FF-1)	短期/急性毒性, 14 天重复剂量, 每周 5 天, 每日一次	体重减少、衰弱、肝中 毒、肾和肾上腺发生变 化、胸腺萎缩、脾淋巴 母细胞坏疽	每天 1000 毫克/千克 体重 (有害作用剂量)	Gupta 和 Moore, 1979 年 (引自美国 毒物与疾病登记 署, 2004 年)。
鼠	短期/急性毒性, 10 天重复剂量, 强饲法 研究	甲状腺血清 T4 激素减 少	每天 3 毫克/千克体重 (有害作用剂量) 每天 1 毫克/千克体重 (无害作用剂量)	Allen-Rowlands 等人, 1981 年 (引 自美国毒物与疾 病登记署, 2004 年)。
Sprague Dawley 鼠 (BP-6)	30 天规定食物喂养 研究	甲状腺滤泡数量增加, 面积减小	每天 0.05 毫克/千克体 重 (有害作用剂量)	Akoso 等人, 1982 年 (引自美国毒物 与疾病登记署, 2004 年)。
B6C3F1 鼠 (FF-1)	短期/急性毒性, 14 天重复剂量, 每周 5 天, 每日一次	肝细胞扩大, 单细胞坏 疽	每天 0.3 毫克/千克体 重 (无害作用剂量)	Gupta 等人, 1981 年 (引自美国毒物 与疾病登记署 2004 年)。
几内亚猪 (多溴联苯 未指定)	30 天规定食物喂养 研究	肝脏有空泡组织和出 现脂肪变化	每天 0.04 毫克/千克体 重	Sleight 和 Sanger , 1976 年, (引自美 国毒物与疾病登 记署, 2004 年)。
Balb/c) 鼠 (BP-6)	短期/急性毒性, 10 天口服规定食物研 究	对绵羊红细胞、胸腺萎 缩产生抑制性抗体媒 介反应	每天 130 毫克/千克体 重 (有害作用剂量)	Fraker 和 Aust , 1978 年, (引自美 国毒物与疾病登 记署, 2004 年)。
Fischer 鼠 344/N (FF-1)	6 个月强饲法研究, 每周 5 天, 每日一次	淋巴增殖性反应减小 和延迟超敏性反应减 小	每天 3 毫克/千克体重 (无害作用剂量)	Luster 等人, 1980 年 (引自美国毒物 与疾病登记署。 2004 年)。

注: 第 1 栏中 FF-1 和 BP-6 系指 FireMaster^(R) FF-1 和 FireMaster^(R) BP-6, 所述毒性研究中使用的多溴联苯。

表 A. 3 (续) 关于六溴代二苯主要毒理学研究的概要

动物种类 (试验材料)	研究类型	影响	有害作用剂量/ 无害作用剂量	参考文献
恒河猴 (FF-1)	25-50 周规定食物喂养研究	成年雄猴体重减少 34%，幼猴体重零增长，粘膜细胞增生，慢性发炎，严重溃疡性大肠炎，秃头症，发囊和皮脂腺角质化以及出现临床化学和肝变化。	每天 0.73 毫克/千克体重 (无害作用剂量 男性)	Allen 等人，1978 年；Lambrecht 等人，1978 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）
Sprague Dawley 鼠 (BP-6)	7 个月规定食物喂养研究	甲状腺血清 T3 和 T4 激素减少	每天 0.45 毫克/千克体重 (无害作用剂量)	Byrne 等人，1987 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。
Fischer 鼠 344/N (FF-1)	25 周强饲法研究，每周 5 天，每日一次	胃溃疡、甲状腺 T4 激素血清减少、肝病与血液病、胸腺萎缩、急性肾性肾炎	每天 0.3 毫克/千克体重 (有害作用剂量) 每天 0.1 毫克/千克体重 (无害作用剂量)	NTP 1983 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。
Sprague- Dawley Holtzman 鼠 (FF-1)	4 周强饲法研究，每周 5 天，每日一次	运动活性降低	每天 6 毫克/千克体重 (有害作用剂量) 每天 3 毫克/千克体重 (有害作用剂量)	Geller 等人，1979 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。
Sprague Dawley 鼠 (BP-6)	6 个月强饲法研究，每周 5 天，每日一次	后代所获得的运动能力推迟，活动机会大大减少	每天 2 毫克/千克体重 (有害作用剂量) 每天 0.2 毫克/千克体重 (无害作用剂量)	Henck 等人，1994 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。
恒河猴 (FF-1)		4/7 月经周期时间增加，2/7 着床出血，1/7 的胎儿流产，1/7 的胎儿死产，在 4/7 的幸存者中，12% 初生体重减少，22% 出生后体重减少	每天 0.012 毫克/千克体重 (有害作用剂量)	Lambrecht 等人，1978 年；Allen 等人，1978 年；1979 年（引自美国毒物与疾病登记署，2004 年）。

注：第 1 栏中 FF-1 和 BP-6 系指 FireMaster^(R) FF-1 和 FireMaster^(R) BP-6，所述毒性研究中使用的多溴联苯。

表 A.3 (续) 关于六溴代二苯主要毒理学研究的概要

动物种类 (试验材料)	研究类型	影响	有害作用剂量/ 无害作用剂量	参考文献
Wistar 鼠 (BP-6)	15 天生殖毒性研究, 在怀孕 0-14 天定量 服用	2/5 的大鼠没有植入着 床	每天 28.6 毫克/千克体 重 (有害作用剂量) 每天 14.3 毫克/千克体 重 (无害作用剂量)	Beaudoin, 1979 年 (引自美国毒物 与疾病登记署, 2004 年)。
Sprague Dawley 鼠	对怀孕鼠的强饲法 研究, 在怀孕 7-15 天 定量服用	生殖性: 幼崽阴道开口推迟	每天 0.04 毫克/千克体 重 (无害作用剂量)	Harris 等人 (1978 年) (引自美国毒 物与疾病登记署, 2000 年)。
Sprague Dawley 鼠 (BP-6)	40 天规定食物喂养 研究	在出生前和哺乳期 6 个 月的暴露后, 后代生殖 功能中有学习行为缺 陷	每天 0.2 毫克/千克体 重 (有害作用剂量)	Henck 和 Rech, 1986 年 (引自美国 毒物与疾病登记 署, 2004 年)。
Fischer 鼠 344/N (FF-1)	6 个月强饲法研究, 每周 5 天, 每日一次, 剂量分别是每天 0、 0.1、0.3、1.3 或 10 毫克/千克体重	肝细胞腺瘤和癌症、胆 管癌 (限于雌性)	每天 3 毫克/千克体重 (有害作用剂量)	NTP 1983 年 (引自 美国毒物与疾病 登记署, 2004 年)。
B6C3F1 鼠 (FF-1)	6 个月强饲法研究, 每周 5 天, 每日一次, 剂量分别是每天 0、 0.1、0.3、1.3 或 10 毫克/千克体重	肝细胞癌和癌症	每天 10 毫克/千克体 重 (有害作用剂量)	NTP 1983 年 (引自 美国毒物与疾病 登记署, 2004 年)
鼠 B6C3F1 (FF-1)	在母体中和产后暴 露于 Gd 0-ppd 56	后代肝细癌和癌症	每天 1.5 毫克/千克体 重 (有害作用剂量) 每天 0.15 毫克/千克体 重 (无害作用剂量)	NTP 1992 年 (引自 美国毒物与疾病 登记署, 2004 年)。
人	意外暴露于密歇根 州事故的妇女	血清中多溴联苯和乳 腺癌之间的关系	与参照组 (<2ppb) 相 比, 血清中多溴联苯 >2ppb 与乳腺癌之间 的关系	Henderson 等人, 1995 年 (引自美国 毒物与疾病登记 署, 2004 年)。

注: 第 1 栏中 FF-1 和 BP-6 系指 FireMaster^(R) FF-1 和 FireMaster^(R) BP-6, 所述毒性研究中使用的多溴联苯。

表 A. 3 (续) 关于六溴代二苯主要毒理学研究的概要

动物种类 (试验材料)	研究类型	影响	有害作用剂量/ 无害作用剂量	参考文献
人	意外暴露于密歇根州事故的密歇根农场居民	体外试验免疫功能的严重降低		Bekesi 等人, 1979 年, 1985 年 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年) Bekesi 等人, 1987 年。
人	意外暴露于密歇根州事故的妇女	卵巢功能可能出现混乱, 表现为月经周期延长和出血时间延长		Davis 等人, 2005 年
人	意外暴露于密歇根州事故的女性后代	在母体中受高剂量多溴联苯暴露的母乳喂养的女孩初潮年龄提前	在母乳中大于或等于 7ppb 的影响	Blanck 等人, 2000 年 (引自美国毒物与疾病登记署, 2004 年)。

注: 第 1 栏中 FF-1 和 BP-6 系指 FireMaster^(R) FF-1 和 FireMaster^(R) BP-6, 所述毒性研究中使用的多溴联苯。

附件 B

六溴代二苯异构体

国际纯粹与应用化学 联合会编号 ¹⁰	名称	化学文摘社注册编号 ¹¹
	六溴代二苯	36355-01-8
128	2,2',3,3',4,4'六溴代二苯	82865-89-2
129	2,2'3,3',4,5 六溴代二苯	
130	2,2',3,3',4,5'六溴代二苯	82865-90-5
131	2,2',3,3',4,6 六溴代二苯	
132	2,2',3,3',4,6'六溴代二苯	119264-50-5
133	2,2',3,3',5,5'六溴代二苯	55066-76-7
134	2,2',3,3',5,6 六溴代二苯	
135	2,2',3,3',5,6'六溴代二苯	119264-51-6
136	2,2',3,3',6,6'六溴代二苯	
137	2,2',3,4,4',5 六溴代二苯	81381-52-4
138	2,2',3,4,4',5'六溴代二苯	67888-98-6
139	2,2',3,4,4',6 六溴代二苯	
140	2,2',3,4,4',6'六溴代二苯	
141	2,2',3,4,5,5'六溴代二苯	120991-47-1
142	2,2',3,4,5,6 六溴代二苯	
143	2,2',3,4,5,6'六溴代二苯	
144	2,2',3,4,5',6 六溴代二苯	119264-52-7
145	2,2',3,4,6,6'六溴代二苯	
146	2,2',3,4',5,5'六溴代二苯	
147	2,2',3,4',5,6 六溴代二苯	
148	2,2',3,4',5,6'六溴代二苯	

¹⁰ Ballschmiter 和 Zell, 1980 年。

¹¹ 引自环境健康标准 152 (国际化学品安全方案, 1994 年)。

UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.3

国际纯粹与应用化学 联合会编号 ¹⁰	名称	化学文摘社注册编号 ¹¹
149	2,2',3,4',5',6 六溴代二苯	69278-59-7
150	2,2',3,4',5,6'六溴代二苯	93261-83-7
151	2,2',3,5,5',6 六溴代二苯	119264-53-8
152	2,2',3,5,6,6'六溴代二苯	
153	2,2',4,4',5,5'六溴代二苯	59080-40-9
154	2,2',4,4',5,6'六溴代二苯	36402-15-0
155	2,2',4,4',6,6'六溴代二苯	59261-08-4
156	2,3,3',4,4',5 六溴代二苯	77607-09-1
157	2,3,3',4,4',5'六溴代二苯	84303-47-9
158	2,3,3',4,4',6 六溴代二苯	
159	2,3,3',4,5,5'六溴代二苯	120991-48-2
160	2,3,3',4,5,6 六溴代二苯	
161	2,3,3',4,5',6 六溴代二苯	
162	2,3,3',4',5,5'六溴代二苯	
163	2,3,3',4',5,6 六溴代二苯	
164	2,3,3',4',5',6 六溴代二苯	82865-91-5
165	2,3,3',5,5',6 六溴代二苯	
166	2,3,4,4',5,6 六溴代二苯	
167	2,3',4,4',5,5'六溴代二苯	67888-99-7
168	2,3',4,4',5',6 六溴代二苯	84303-48-0
169	3,3',4,4',5,5'六溴代二苯	60044-26-0

(美国毒物与疾病登记署 (2004 年)¹²)

¹² 注：美国毒物与疾病登记署清单不包括列入环境健康标准 192，1997 年的这两个化学文摘社编号。