



Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants

Distr. : Générale
15 juillet 2008

Anglais, espagnol et français
seulement

Comité d'étude des polluants organiques persistants

Quatrième réunion

Genève, 13-17 octobre 2008

Point 6 b) de l'ordre du jour provisoire*

Questions relatives aux descriptifs des risques :

étude de la débromation réductrice des composés aromatiques bromés

Débromation réductrice des aromatiques bromés

Note du Secrétariat

1. A ses deuxième et troisième réunions, le Comité a examiné le descriptif de risques et l'évaluation de la gestion des risques du pentabromodiphényléther commercial. Il a décidé de recommander que la Conférence des Parties envisage d'inscrire à l'Annexe A de la Convention de Stockholm le 2,2',4,4'-tétabromodiphényléther (BDE-47, no CAS 40088-47-9) et le 2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther (BDE-99, no CAS 32534-81-9) et autres tétra- et penta- bromodiphényléthers présents dans la solution commerciale de pentabromodiphényléther, en se servant du BDE-47 et du BDE-99 comme substances de référence à des fins d'application.¹
2. Le Comité a également convenu qu'un document d'information serait préparé pour aider la Conférence des Parties à déterminer la meilleure manière d'inscrire le pentabromodiphényléther commercial sur les listes figurant aux annexes de la Convention.
3. Ce document d'information, préparé par M. Ian D. Rae (Australie), président du groupe de travail intersessions sur le pentabromodiphényléther, figure dans l'annexe à la présente note. Il n'a pas été officiellement édité par les services du Secrétariat.

* UNEP/POPS/POPRC.4/1.

¹ UNEP/POPS/POPRC.3/20, par. 49.

Annexe

Débromation réductrice des aromatiques bromés

TABLE DES MATIERES

1.	Introduction	3
2.	La chimie en laboratoire	3
3.	Modification des polybromodiphényléthers dans l'environnement	4
3.1	Informations tirées du descriptif des risques concernant le pentaBDE commercial établi conformément à l'Annexe E	4
3.2	Informations tirées du descriptif des risques concernant l'octaBDE commercial établi conformément à l'Annexe E	4
3.3.	Références plus récentes ou méconnues	5
4.	Photodécomposition.....	6
5.	Comparaison avec la déchloration réductrice des polychlorobiphényles.....	6
6.	Conclusions	7
7.	Références	7

1. Introduction

1. Au cours des 50 dernières années, un certain nombre de polybromodiphényléthers ont été produits à des fins commerciales et largement utilisés comme retardateurs de flammes, généralement comme composants de mélanges commerciaux. Le Comité d'étude des polluants organiques persistants a conclu, après trois années de recherches, que les tétra-, penta-, hexa- et hepta-bromodiphényléthers répondent aux critères de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. En 2009, la Conférence des Parties envisagera d'ajouter ces substances, ou des mélanges en contenant, à la liste des substances interdites ou strictement réglementées.
2. La situation est moins claire en ce qui concerne les congénères moins bromés présents dans les mélanges d'octaBDE que l'on trouve dans le commerce, à savoir les octa- et nona- BDE. Ces substances, qui ne répondent pas strictement aux critères de persistance, de propagation à longue distance et de toxicité propres aux polluants organiques persistants, pourraient néanmoins être classées dans la catégorie des précurseurs de polluants organiques persistants si l'on pouvait démontrer qu'elles subissent, dans l'environnement, une réaction de bromation par réduction, en sorte qu'elles produisent des composés qui, eux, sont déjà considérés comme des polluants organiques persistants.
3. Ces considérations s'appliquent également au congénère entièrement bromé, le décaBDE, qui est trop peu soluble et trop peu volatile pour être considéré comme un polluant organique persistant mais qui pourrait cependant, tout comme l'octa- et le nona- BDE, subir dans l'environnement une débromation réductrice conduisant à l'apparition de congénères qui sont déjà considérés comme répondant aux critères de polluants organiques persistants.
4. Les polybromodiphényléthers peuvent se modifier dans l'environnement de bien d'autres manières. La décomposition microbienne dans des conditions anaérobies mène à une débromation réductrice. D'autres organismes, en particulier les organismes aérobies, pourraient conduire à la substitution d'autres groupes (autres que l'hydrogène) au brome. Ainsi, on possède la preuve que les atomes de brome peuvent être remplacés par des groupes hydroxy (-OH) ou méthoxy (-OCH₃). On ignore presque tout des propriétés de ces substances qui pourraient en faire des polluants organiques persistants.
5. Dans le présent document, on examinera, après certaines remarques préliminaires sur la chimie des polybromodiphényléthers en laboratoire, les résultats des activités de surveillance et des expériences menées en laboratoire. On établira également certaines comparaisons avec les preuves expérimentales de la déchloration réductrice des polychlorobiphényles.

2. La chimie en laboratoire

6. En chimie organique, la réaction des composés aromatiques avec le brome peut conduire au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'anneau aromatique par des atomes de brome. Cette réaction est connue sous le nom de « bromation ». Des réactions analogues peuvent être observées s'agissant de l'attaque du chlore sur l'anneau aromatique (réaction de « chloration »). La bromation n'est souvent qu'une première étape dans la synthèse de substances plus complexes, puisqu'un aromatique bromé peut lui-même être remplacé par un groupe oxygène, par exemple, ou servir à préparer un composé organométallique qui peut être élaboré plus avant.
7. Il existe diverses méthodes pour inverser la réaction de bromation, comme par exemple en faisant réagir le composé bromé avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur, ou par excitation photochimique du composé bromé suivi d'un transfert d'hydrogène provenant d'une autre molécule puis par l'expulsion des atomes de brome. Cette réaction est connue sous le nom de « débromation » ou, plus exactement, de « débromation réductrice ».
8. Ces réactions en laboratoire ont leur équivalent dans le milieu naturel. Ainsi, dans le milieu marin, on trouve de nombreux produits naturels possédant un anneau aromatique bromé. Puisque le brome n'existe pas à l'état élémentaire dans le milieu marin, les réactions de bromation qui créent ces produits naturels doivent nécessairement faire intervenir d'autres substances chimiques et sont généralement catalysées par des enzymes.
9. Dans le milieu naturel, on assiste également au remplacement du brome sur un anneau aromatique par de l'hydrogène (débromation réductrice) ou par d'autres groupes (substitution). Ceci a été mis en évidence par un petit nombre d'études sur les produits de décomposition provenant de composés bromés anthropiques rejetés par inadvertance dans l'environnement. On dispose également d'études en laboratoire montrant comment les composés anthropiques sont modifiés lorsqu'ils sont exposés à divers organismes.

3. Modification des polybromodiphényléthers dans l'environnement

3.1 Informations tirées du descriptif des risques concernant le pentaBDE commercial établi conformément à l'Annexe E

10. Le descriptif des risques concernant le pentaBDE commercial établi conformément à l'Annexe E fait état d'un certain nombre de résultats de recherches montrant qu'une débromation réductrice peut se produire dans certaines conditions, même si les études de modélisation suggèrent que cette décomposition serait lente.
11. Schaefer et Flaggs (2001) ont exposé du BDE-47 étiqueté ^{14}C (un tétraBDE) à des sédiments anaérobies pendant 32 semaines et trouvé que moins de 1 % de la radioactivité totale était récupérée sous forme de $^{14}\text{CO}_2$ et $^{14}\text{CH}_4$, indiquant qu'aucune minéralisation n'était pour ainsi dire intervenue. Ils en ont conclu que le BDE-47 peut se décomposer très lentement dans des conditions anaérobies.
12. Schaefer et Flaggs (2001a) ont publié une étude similaire sur le décaBDE; un critique (Auer, 2006) a noté qu'il n'était pas précisé si la débromation avait lieu à l'intérieur ou à l'extérieur des cellules et que, vu la très faible solubilité du décaBDE dans l'eau, le temps d'incubation de 32 semaines pourrait s'avérer insuffisant pour donner une idée réaliste des temps de décomposition sédimentaire dans l'environnement ainsi que pour mettre en évidence une débromation éventuelle.
13. Les résultats de l'étude sur le décaBDE radio-étiqueté ont été exposés lors d'une conférence internationale (Schaefer *et al.*, 2001) et ont été ultérieurement promulgués par le Bromide Science and Environment Forum (www.ahfa.us/uploads/documents/decabdefactsheet.pdf) comme indication du fait que la présence de décaBDE dans l'environnement ne contribue pas aux concentrations environnementales de pentaBDE, puisqu'aucune minéralisation n'a été mise en évidence par un examen du dioxyde de carbone et du méthane. Les travaux de Schaefer dans ce domaine ont manifestement été très approfondis (Schaefer et Siddiqui, 2001).
14. Dans le cadre d'expériences mentionnées par Stapleton *et al.* (2004), des carpes ont été alimentées pendant 62 jours à l'aide d'éléments auxquels avaient été ajoutés différents congénères du BDE, et les tissus et excréments ont été examinés. Au moins $9,5 \pm 0,8$ % du BDE-99 présent dans les boyaux avait été débromé par réduction pour donner du BDE-47 (un atome de brome en moins) et assimilé dans les tissus. De même, 17 % d'un heptaBDE (BDE-183) avaient été débromés par réduction pour donner des congénères hexabromés.
15. La grande diversité des résultats possibles est suggérée par le fait que la débromation réductrice microbienne est un processus hautement sélectif, comme observé lors d'expérimentations signalées par He *et al.* (2006). Du décaBDE exposé pendant deux mois à des cultures de *Sulfurospirillum multivorans* connues pour transformer le tétrachloroéthylène en dichloroéthylène, se décompose en hepta- et octa- BDE. Dans un système analogue, l'octaBDE n'a pas été attaqué. Des cultures d'un autre organisme, *Dehalococcoides sp.*, ne sont pas parvenues à attaquer le décaBDE; en revanche, un mélange d'octaBDE a subi de profondes modifications, au cours d'une période de six mois, pour donner un mélange d'hepta- à di- BDE comprenant un pentaBDE (BDE-99). Des tétraBDE sont apparus au cours de périodes plus longues. Un dosage complet n'a pas pu être effectué et les meilleurs résultats ont été obtenus avec certaines souches de l'organisme, en particulier lorsque cultivées en présence de trichloréthylène.

3.2 Informations tirées du descriptif des risques concernant l'octaBDE commercial établi conformément à l'Annexe E

16. Les expériences de Stapleton sur les carpes sont de nouveau mentionnées ici (Stapleton, 2004a), ainsi que ses études *in vitro* mettant en évidence la débromation microsomique chez les poissons (Stapleton *et al.*, 2006). Selon ces études, l'incubation de microsomes de truite avec du BDE-209 provoquait la décomposition d'une partie de ce dernier (22 %), essentiellement en octa- et nona- BDE. Les microsomes de carpe ont converti jusqu'à 65 % du BDE-209, essentiellement en hexaBDE.

17. Tomy *et al.* (2004) ont exposé des truites lacustres juvéniles (*Salvelinus namaycush*) à trois concentrations alimentaires de 13 congénères du BDE (3 à 10 atomes de brome) en laboratoire pendant 56 jours; cette exposition a été suivie par l'ingestion d'aliments non contaminés pendant 112 jours. Les demi-vies ($t_{1/2}$) de certains congénères du BDE (BDE-85 et BDE-190) ont été nettement inférieures à ce que l'on aurait pu prévoir sur la base du K_{oe} . Tandis que la demi-vie ($t_{1/2}$) d'autres congénères du BDE (BDE-66, -77, -153 et -154) était beaucoup plus longue que prévue sur la base du K_{oe} . Ceci est expliqué par une débromation réductrice. La présence chez les poissons de trois congénères du BDE (BDE-140, un pentaBDE et un hexaBDE jusqu'ici inconnus) qui n'étaient présents ni dans la nourriture ni dans les poissons du groupe de contrôle, a apporté la preuve supplémentaire d'une débromation réductrice des BDE.

18. Les expériences sur des animaux entiers sont pratiquées moins couramment. Des souris auxquelles on a administré oralement et par voie sous-cutanée, pendant 34 jours, un mélange commercial de pentaBDE (BDE-71) (Qiu *et al.*, 2007), ont rejeté des bromophénols et des bromodiphényl'éthers hydroxylés. Les composés bromés récupérés ne représentaient qu'une petite proportion de la quantité du mélange administré aux animaux.

19. Chez des vaches ayant ingéré des BDE, essentiellement du décaBDE (BDE-209), la composition des congénères retrouvés dans les excréments était identique à celle des éléments ingérés, indiquant qu'aucune modification n'était intervenue dans le rumen (Kierkegaard *et al.*, 2007). D'autres tissus, y compris les matières grasses du lait, s'étaient enrichis en BDE-207, -196, -197 et -182, et les auteurs ont interprété ce fait comme preuve qu'une débromation réductrice métabolique du BDE-209 s'était produite dans d'autres tissus. Vu la méthode expérimentale adoptée, il n'a pas été possible d'évaluer quantitativement le bilan de masse de l'absorption par voie alimentaire, bien que la publication d'une étude de ce type portant sur les congénères moins bromés du BDE ait été annoncée par Kierkegaard *et al.* (2008). Les auteurs citent les travaux de Viberg *et al.* (2003) suggérant que des modifications neurocomportementales observées chez des souris nouveau-nées traitées au BDE-209 étaient dues à des transformations *in vivo* de cette substance en congénères moins bromés, plus toxiques.

20. Van den Steen *et al.* (2007) ont utilisé des implants silastiques pour exposer des étourneaux sançonnetts d'Europe (*Sturnus vulgaris*) au décaBDE (BDE-209) et ont trouvé dans les muscles et le foie de ces oiseaux, en plus du décaBDE, des octaBDE (BDE-196 et BDE-197) et des nonaBDE (BDE-206, -207, -208), ces résultats étant la première indication d'une débromation chez les oiseaux.

3.3. *Références plus récentes ou méconnues*

21. Le premier rapport sur la débromation réductrice du décaBDE (BDE-209) fut celui de Gerecke *et al.* (2005), qui ont fait incuber le décaBDE pendant 238 jours avec des boues d'égouts additionnées d'amorces (substances chimiques organiques). La concentration de BDE-209 s'est trouvée réduite de 30 %, tandis que des octaBDE et des nonaBDE (BDE-207 et BDE-208) sont apparus, représentant environ 17 % de la quantité perdue. Toutefois, aucun bilan de masse n'a été établi. Les atomes de brome étaient ôtés essentiellement des positions *méta*- et *para*- par rapport à l'oxygène. Au cours d'autres expériences, des nonaBDE (BDE-207 et BDE-206) se sont décomposés, après incubation, en mélanges d'octaBDE.

22. La Guardia *et al.* (2007) ont examiné des poissons et des écrevisses exposés à des eaux usées contenant du décaBDE et ont détecté un certain nombre de congénères des BDE, y compris trois heptaBDE (BDE-179, -184, -188) et deux octaBDE (BDE-201 et BDE-202) qui n'étaient pas présents dans le mélange commercial de décaBDE. Ces substances avaient été identifiées lors de précédentes études en laboratoire résumées par les auteurs du présent document. Ils concluent que les évaluations qui supposent qu'aucune débromation du BDE-209 n'intervient sous-estiment peut-être la bioaccumulation et la toxicité qui y sont associées, attribuables à la production de congénères moins bromés.

23. En Chine, des études ont été faites sur diverses espèces d'oiseaux (éperviers, buses, chouettes et faucons crécerelles) pour déterminer l'absorption de décaBDE (BDE-209) dans l'environnement (Da Chen *et al.*, 2007). En plus du BDE-209, les tissus de ces oiseaux contenaient un nonaBDE (BDE-207) ainsi que d'autres congénères qui pourraient résulter de la débromation du décaBDE par des réactions physiques ou biologiques ou par l'absorption directe de ces substances, produites dans l'environnement à partir du BDE-209.

24. On a trouvé, dans le jaune d'œuf et le plasma de mâles et femelles de goélands bourgmestres (*Larus hyperboreus*) de l'Arctique norvégien, un certain nombre de retardateurs de flammes bromés, y compris trois nonaBDE (BDE-206, -207 et -208) qui sembleraient être le produit de la débromation réductrice de décaBDE (BDE-209) (Verreault *et al.*, 2007). Tout comme pour les oiseaux de Chine mentionnés ci-dessus, la source de ces composés débromés par réduction est inconnue.

25. La chaîne alimentaire marine dans la baie de Bohai en Chine du Nord a été étudiée par Yi Wan *et al.* (2008), qui ont signalé que le BDE-47 était le BDE prédominant dans la plupart des échantillons et que les concentrations de cette substance étaient bioamplifiées le long de la chaîne alimentaire. Les modifications des concentrations relatives en fonction du niveau trophique (du zooplancton aux mouettes) a conduit à la conclusion que le BDE-99 se transformait biologiquement en BDE-47. Les auteurs ont fait état de ces résultats, qui sont venus grossir la littérature sur la débromation réductrice des pentabromodiphényléthers.

4. Photodécomposition

26. Le rôle joué par la bromation réductrice des BDE dans l'environnement par photodécomposition n'est pas clair. Il est possible que, outre les voies biologiques suggérées par les travaux décrits ci-dessus, il existe des voies physico-chimiques susceptibles de convertir des pentabromodiphényléthers très bromés en congénères moins bromés et, par conséquent, plus toxiques. Bien entendu, dans la plupart des niches environnementales, les polybromodiphényléthers ne seraient guère exposés à la lumière. On sait que, dans l'atmosphère, les composés bromés sont attaqués par les radicaux hydroxyles (OH).

27. La photodécomposition de plusieurs BDE a été étudiée dans plusieurs milieux, notamment un milieu éthanol-eau dans un rapport 80/20 (Eriksson *et al.*, 2001), dans un tube de polyéthylène étanche exposé à la lumière naturelle pendant 120 minutes (Peterman *et al.*, 2003) ou dans de l'eau (Sanchez-Prado *et al.*, 2006). En règle générale, la décomposition est plus rapide pour les congénères les plus bromés. Rayne *et al.* (2006) suggèrent une brève demi-vie photochimique pour l'hexaBDE (BDE-153) dans les systèmes aquatiques, avec une photodébromation réductrice rapide des congénères les plus prévalents du penta- et du tétra- BDE.

28. L'Agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis a appuyé les travaux en laboratoire du professeur L. Nies (Purdue University). Le rapport d'activité pour 2005 peut être consulté en ligne sur le site : http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5534/report/2005. En outre, ces travaux ont donné lieu à un certain nombre de publications référencées : Ahn *et al.* (2006), Tokarz *et al.* (2006), Ahn *et al.* (2006a).

5. Comparaison avec la déchloration réductrice des polychlorobiphényles

29. Etant donné que les polychlorobiphényles (PCB) ont fait l'objet d'études plus approfondies, leur déchloration réductrice est relativement bien connue. L'examen de leur comportement dans l'environnement pourrait donc fournir des analogies et des pistes utiles pour une surveillance et une étude expérimentale plus précises des composés bromés, vu qu'on en sait très peu sur la débromation réductrice des polybromodiphényléthers.

30. Le dossier « Environmental Health Report » établi par le Programme international sur la sécurité des substances chimiques (PISC) sur les PCB et les terphényles correspondants (Dobson et van Esch, 1993) comporte une section relative à la biotransformation qui, toutefois, est principalement axée sur une plus grande dégradation des systèmes d'anneaux aromatiques de ces composés.

31. Un certain nombre de chercheurs se sont penchés sur la déchloration réductrice des PCB et ont, au cours des années 90, communiqué les résultats de leurs études, dont les plus importants sont ceux obtenus par Bedard et May (1996), qui ont poussé encore plus loin leurs recherches sur la transformation microbiologique commencées dix ans plus tôt. Une bibliographie des travaux entrepris durant cette période a été compilée par Klasson et Just (1999), qui ont observé que la déchloration anaérobie se déroule selon un schéma distinct et dépend des conditions environnementales. Selon leur modèle, la substitution réductrice se ferait dans l'ordre de priorité suivant :

- Chlores en position *méta* ayant deux autres chlores aux positions adjacentes;
- Chlores en position *méta* ayant un autre chlore à une des positions adjacentes;

- Chlores en position *méta* sur un anneau di- ou trisubstitué n'ayant aucun autre chlore aux positions adjacentes;
- Chlores en position *para* sur un anneau di- ou trisubstitué n'ayant aucun autre chlore aux positions adjacentes;
- Chlores en position *para* sur un noyau monosubstitué dans un congénère polysubstitué (les positions *méta* portent les numéros 3 et 5 par rapport à la liaison entre les deux noyaux et la position *para* le numéro 4).

32. Les auteurs ont noté que toutes les activités importantes de déchloration aboutissent à une réduction considérable du TEQ, qui est la somme pondérée des équivalents toxiques à la dioxine, tel que proposé par Safe (1994).

33. Un autre groupe a proposé des modèles qui expliquent les modifications des mélanges de PCB dans les sédiments aquatiques anaérobies (Imamoglu et al., 2004). À l'examen des résultats, les auteurs, faisant remarquer que la déchloration peut ne pas suivre un ordre précis, comme le supposent Klasson et Just, ont opté pour un modèle probabiliste qui, toutefois, considère la substitution préférentielle des chlores ayant deux autres chlores aux positions adjacentes comme un processus prioritaire. Du fait que leurs travaux ont porté sur des dérivés d'un mélange commercial (Arochlor 1242) qui ne contient pas de congénères fortement substitués, leur analyse a porté sur des PCB contenant sept atomes de chlore ou moins et n'est donc pas directement applicable aux diphenyléthers octa- et nonabromés. Toutefois, il est assez intéressant de noter que la déchloration étendue du PCB-153 (la numérotation des congénères est la même que pour les PBDE) donne du PCB-99 qui, à son tour, se dégrade en PCB-47.

6. Conclusions

34. La décomposition des pentabromodiphenyléthers dans l'environnement et les biotes est un sujet de préoccupation majeur, puisque les congénères plus bromés peuvent se transformer en congénères moins bromés, probablement plus toxiques. Cette possibilité a été démontrée pour la débromation du décaBDE et de plusieurs éléments de l'octaBDE commercial; toutefois, la biodégradation se fait lentement. Les recherches se poursuivent activement pour déterminer dans quelle mesure les différents bromodiphenyléthers peuvent se dégrader dans différentes conditions, le rôle du métabolisme dans le potentiel de bioaccumulation et l'identité des congénères moins bromés susceptibles d'apparaître.

35. Certains chercheurs semblent prêts à attribuer à la débromation réductrice les populations de congénères observées en laboratoire ou dans l'environnement, et au moins un rapport d'étude sur le décaBDE (BDE-209) (Ying Guo *et al.*, 2008) signale les conséquences possibles de la présence du BDE-209 qui a été détecté dans la peau et le système gastro-intestinal de plusieurs espèces de poissons.

36. Un site d'intérêt public tient à jour la liste des publications décrivant la débromation du décaBDE (www.toxicfreelegacy.org/pbdes/refs.html, visité en avril 2008). De nouveaux résultats continueront sans doute d'apparaître dans la littérature référencée et le Comité devra les évaluer à mesure de leur publication, pour que leur signification quant à la présence de polluants organiques persistants dans l'environnement puisse être évaluée.

7. Références

- Ahn, M-Y, Filley, C.T., Nies, L., Hua, I. and Bezares-Cruz, J (2006), 'Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides and Sediment', *Environ. Sci. Technol.* 40, 215-220.
- Ahn, M-Y, Jafvert, C.T., Nies, L., Hua, I. and Filley, T.R. (2006a), 'Bimessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether', *Chemosphere*, March 15 16545423.
- Auer, C.M., US EPA, to Sandrof, N., American Chemistry Council, 28 August 2006 (www.epa.gov/oppt/vccep/pubs/ltr8282006.pdf)
- Bedard, D.L. and May, R.J. (1996), 'Characterization of the Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Sediments of Woods Pond: Evidence for Microbial Dechlorination in situ', *Environ. Sci. Technol.*, 30, 237-245.
- Da Chen, Mai, B., Song, J., Sun, Q., Luo, Y., Luo, X., Zeng, E. and Hale, R.C. (2007) 'Polybrominated Diphenyl Ethers in Birds of Prey from Northern China', *Environ. Sci. Technol.* 41(6), 1828-1833.

- Dobson, S. and van Esch, G.J. (1993), Environmental Health Criteria 140, *Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls*, second edition, World Health organization, Geneva, pp 100-108.
- Eriksson J, Jakobsson E, Marsh G, Bergman Å. 2001. Photo decomposition of brominated diphenyl ethers in methanol/water. Abstracts. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. BFR 2001 Stockholm. May 14-16. Stockholm University, Sweden. p. 203-206.
- Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H-P. E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M. and Kohler, M. (2005), 'Anaerobic Degradation of Decabromodiphenyl Ether', *Environ. Sci. Technol.* 39, 1078-1083.
- He, J., Robrock, K.R. and Alvarez-Cohen, L. (2006). 'Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)', *Environ. Sci. Technol.* 40: 4429-4434.
- Imamoglu, I, Li, K, Christensen, E.R. and McMullin, J.K. (2004), 'Sources and Dechlorination of Polychlorinated Biphenyl Congeners in the Sediments of the Fox River, Wisconsin', *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2574-2583.
- Kierkegaard, A., Asplund, L., De Wit, C., McLachlan, M.S., Thomas, G.O., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. (2007), 'Fate of Higher Brominated PBDEs in Lactating Cows', *Environ. Sci. Technol.* 41, 417-423.
- Kierkegaard, A., De Wit, C., Asplund, L., McLachlan, M.S., Thomas, G.O., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. (2008?), 'A mass balance of lower brominated diphenyl ethers (PBDEs) in lactating cows', manuscript in preparation in 2006.
- Klasson, K.T. and Just, E.M. (1999), 'Computer Model for prediction of PCB Dechlorination and Biodegradation Endpoints', *Proceedings of the 5th International Symposium on In Situ and On-Site Bioremediation*, San Diego, California, 19-22 April, 1999. A summary of their results were also presented in poster form at the November 2000 meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C. and Harvey, E. (2007), 'Evidence of Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) in Biota from a wastewater Receiving Stream', *Environ. Sci. Technol.* 41 (19), 6663-6670.
- Peterman, P.H., Orazio, C.E. and Feltz, K.P. (2003), 'Sunlight photolysis of 39 mono-hepta PBDE congeners in lipid', *Organohalogen Compd.* 63:357-360.
- Qiu, X., Mercado-Feliciano, M., Bigsby, R.M. and Hites, R.A. (2007), 'Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers and metabolites in Mouse Plasma after Exposure to a Commercial Pentabromodiphenyl Ether Mixture', *Environ. Health Perspectives*, 115(7) 1052-1058.
- Rayne, S., Wan, P. and Ikononou, M. (2006), 'Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE153)', *Environ Int.* 32:575-85.
- Safe, S.H. (1994), 'Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impacts, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment', *Crit. Rev. Toxicol.*, 24(2), 87-149.
- Sanchez-Prado, L., Lores, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Bayona, J.M. and Cela, R. (2006), 'Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction', *J Chromatogr. A.* 1124:157-66.
- Schaefer, E. C. and Flaggs, R. (2001), 'Potential for biotransformation of radiolabelled tetrabromodiphenyl oxide (TeBDPO) in anaerobic sediment. Final Report. Project 439E-105. Wildlife International, Ltd. Easton, MD.
- Schaefer, E. C. and Flaggs, R. (2001a), 'Potential for biotransformation of radiolabelled decabromodiphenyl oxide (DBDPO) in anaerobic sediment. Final Report. Project 439E-104. Wildlife International, Ltd. Easton, MD.
- Schaefer, E.C., Ariano, J. and Rothenbacher, K. (2001), 'Fate of Decabromodiphenyl Ether in Anaerobic Freshwater Sediment', *Organohalogen Compounds*, 52: 459-461.
- Schaefer, E. C. and Siddiqui, A.I. (2001), 'Decabromodiphenyl oxide: an activated sludge, respiration inhibition test. Final Report. Project 439E-106. Wildlife International, Ltd. Easton, MD.
- Stapleton, H.M., Letcher, R.J. and Baker, J.E. (2004), 'Debrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*)', *Environ. Sci. Technol.* 38: 1054-1061.

- Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Li, J. and Baker, J.E. (2004a), 'Dietary accumulation of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (*Cyprinus carpio*)', *Environ. Toxicol. Chem.* 23:1939-1946.
- Stapleton, H.M., Brazil, B., Holbrook, R.D., Mitchelmore, C.L., Benedict, R., Konstantinov, A. and Potter, D. (2006), 'In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp', *Environ. Sci. Technol.* 40:4653-8.
- Tokarz, J.A., Ahn, M-Y, Leng, J., Filley, T.R. and Nies, L. (2008), 'Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Anaerobic Sediment and a Biomimetic System', *Environ. Sci. Technol.* 42: 1157-1164.
- Tomy, G.T., Palace, V.P., Halldorson, T., Braekevelt, E., Danell, R., Wautier, K., Evans, B., Brinkworth, L. and Fisk, A.T. (2004), 'Bioaccumulation, biotransformation, and biochemical effects of brominated diphenyl ethers in juvenile lake trout (*Salvelinus namaycush*)', *Environ. Sci. Technol.* 38:1496-504.
- Van den Steen, E., Covaci, A., Jaspers, V.L., Dauwe, T., Voorspoels, S., Eens, M. and Pinxten, R. (2007), 'Accumulation, tissuespecific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*)', *Environ. Pollut.* 148: 648-653.
- Verreault, J., Gebbink, W.A., Gauthier, L.T., Gabrielsen, G.W. and Letcher, R.J. (2007), 'Brominated Flame Retardants in Glacous Gulls from the Norwegian Arctic: More than Just an Issue of Polybrominated Diphenyl Ether', *Environ. Sci. Technol.* 41: 4925-4931.
- Viberg, H., Fredricksson, A., Jakobsson, E., Orn, U. and Eriksson, P. (2003), 'Neurobehavioural derangements in adult mice receiving decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) during a defined period of neonatal brain development' *Toxicol. Sci.*, 76: 112-120.
- Yi Wan, Jianying Hu, Kun Zhang and Lihui An (2008), 'Trophodynamics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Marine Food Web of Bohai Bay, North China', *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1078-1083.
- Ying Guo, Xiang-Zhou Meng, Hong-Lei Tang, Bi-Xian Mai and Eddy Y. Zeng (2008), 'Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish Tissues from the Pearl River Delta, China: Levels, Compositions, and Potential Sources', *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 576-582.
-