SC

UNEP/POPS/POPRC.4/INF/12

Distr.: General
15 de julio de 2008
Español
Español, francés e ingles únicamente

Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes

Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes
Cuarta reunión
Ginebra, 13 a 17 de octubre de 2008
Tema 6 b) del programa provisional*

Cuestiones relativas a los perfiles de riesgos: Examen de la desbromación reductiva de compuestos aromáticos bromados

Desbromación reductiva de compuestos aromáticos bromados

Nota de la secretaría

1. En sus reuniones segunda y tercera, el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes examinó el perfil de riesgos y la evaluación de la gestión de riesgos del éter de pentabromodifenilo comercial. El Comité decidió recomendar a la Conferencia de las Partes que considerara la posibilidad de incluir en el anexo A del Convenio de Estocolmo el 2,2', 4,4'-éter de tetrabromodifenilo (BDE-47 CAS No. 40088-47-9) y el 2,2',4,4',5-éter de pentabromodifenilo (BDE-99 CAS No. 32534-81-9) y otros éteres de tetra y pentabromodifenilos contenidos en el éter de pentabromodifenilo comercial, utilizando el BDE-47 y el BDE-99 como marcadores a los fines de hacer cumplir las normas[1].

2. El Comité también convino en que se prepararía un documento de información para facilitar las deliberaciones de la Conferencia de las Partes sobre la mejor forma de incluir el éter de pentabromodifenilo comercial en los anexos del Convenio.

3. De conformidad con ello, el Sr. Ian D. Rae (Australia), presidente del grupo de trabajo entre períodos de sesiones sobre el éter de pentabromodifenilo, preparó un proyecto de documento de información. Éste figura en el anexo de la presente nota y no ha sido editado oficialmente por la secretaría.

* UNEP/POPS/POPRC.4/1.

[1] UNEP/POPS/POPRC.3/20, párr. 49.

K0841248 010908 091008

Para economizar recursos, sólo se ha impreso un número limitado de ejemplares del presente documento. Se ruega a los delegados que lleven sus propios ejemplares a las reuniones y eviten solicitar otros.

Anexo

Desbromación reductiva de compuestos aromáticos bromados

Índice

1. Introducción 3

2. Química de laboratorio 3

3. Modificación de éteres de polibromodifenilo en el medio ambiente 4

3.1 Información sobre el pentaBDE comercial extraída del perfil de riesgos preparado de conformidad con el anexo E 4

3.2 Información sobre el octaBDE comercial extraída del perfil de riesgos preparado de conformidad con el anexo E 4

3.3 Referencias más recientes o pasadas por alto 5

4. Fotodescomposición 6

5. Comparación con la decloración reductiva de bifenilos policlorados 6

6. Conclusiones 7

7. Referencias 7

1. Introducción

1. Durante los últimos 50 años se han producido comercialmente varios éteres de polibromodifenilo que se utilizaron ampliamente como pirorretardantes, en general como componentes de mezclas comerciales. En los últimos tres años la labor del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes ha determinado que los éteres de polibromodifenilo con cuatro, cinco, seis o siete sustituyentes de bromo cumplen los criterios de los contaminantes orgánicos persistentes del Convenio de Estocolmo. En 2009, la Conferencia de las Partes examinará la inclusión de estas sustancias o las mezclas que las contienen en la lista de sustancias prohibidas o restringidas.

2. En el caso de los congéneros más bromados contenidos en la mezcla c-octaBDE, es decir éteres de polibromodifenilo con ocho y nueve sustituyentes de bromo (octaBDE y nonaBDE), esto no es tan evidente. Si bien es improbable que cumplan los criterios directos de persistencia, transporte a larga distancia y toxicidad de los contaminantes orgánicos persistentes, podría clasificárselos como precursores de contaminantes orgánicos persistentes si se comprobara que se produce desbromación reductiva en el medio ambiente formando compuestos ya categorizados como contaminantes orgánicos persistentes.

3. Esto también se aplica al congénero totalmente bromado decaBDE, que es demasiado insoluble y poco volátil para que se lo considera un contaminante orgánico persistente pero que podría, al igual que el octaDBE y el nonaBDE, producir desbromación reductiva en el medio ambiente formando congéneros que, según se ha determinado, cumplen los criterios de los contaminantes orgánicos persistentes.

4. Los éteres de polibromodifenilo pueden modificarse en el medio ambiente de muchas otras formas. La degradación microbiana en condiciones anaeróbicas es propicia para la desbromación reductiva. Otros organismos, en particular aeróbicos, podrían generar la sustitución de bromo por otros grupos (distintos del hidrógeno). Por ejemplo, se tienen pruebas de que el bromo puede reemplazarse por grupos hidroxi (-OH) o metoxi ($-OCH_3$). No se sabe mucho sobre las posibles características de contaminante orgánico persistente de estas sustancias.

5. En este documento se analizan los resultados de experimentos de vigilancia y de laboratorio y se incluyen algunas observaciones preliminares sobre la química de laboratorio de los éteres de polibromodifenilo. También se establecen algunas comparaciones con los resultados experimentales de la decloración reductiva de bifenilos policlorados.

2. Química de laboratorio

6. En el laboratorio de química orgánica, la reacción de compuestos aromáticos con bromo puede dar lugar al reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno del anillo aromático por átomos de bromo. Esa reacción se denomina “bromación”. Pueden observarse reacciones similares cuando el cloro ataca un anillo aromático (reacción de “cloración”). Muchas veces la bromación es el primer paso de la síntesis de sustancias más complejas, dado que, por ejemplo, el bromo en un anillo aromático puede a su vez ser reemplazado por un grupo oxígeno o utilizarse para preparar un compuesto organometálico que puede seguir desarrollándose.

7. Hay varios métodos para invertir la reacción de bromación, por ejemplo la reacción del compuesto bromado con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador o la excitación fotoquímica del compuesto bromado seguida de la transferencia de hidrógeno de otra molécula y la consiguiente expulsión del bromo. Esta reacción se denomina “desbromación” o, más correctamente, “desbromación reductiva”.

8. Estas reacciones de laboratorio tienen su contraparte en el medio ambiente natural. Por ejemplo, hay muchos productos marinos naturales en que los anillos aromáticos contienen bromo como sustituyente. Dado que en el medio ambiente marino no hay bromo elemental, en las reacciones de bromación que dan lugar a estos productos naturales deben intervenir otras especies químicas y probablemente haya mediación enzimática.

9. El reemplazo del bromo en un anillo aromático por hidrógeno (desbromación reductiva) o por otros grupos (sustitución) también ocurre en el medio ambiente natural. Esta afirmación surge de un pequeño número de estudios de los productos de degradación de compuestos bromados antropomórficos liberados accidentalmente en el medio ambiente. También hay estudios de laboratorio sobre la forma en que estos compuestos antropomórficos se modifican en presencia de distintos organismos.

3. Modificación de éteres de polibromodifenilo en el medio ambiente

3.1 Información extraída del perfil de riesgos del pentaBDE comercial preparado de conformidad con el anexo E

10. En el perfil de riesgos del éter de pentaBDE comercial preparado de conformidad con el anexo E se informa de resultados de investigaciones que indican que puede haber desbromación reductiva en determinadas condiciones aunque los estudios basados en modelos indicaron que dicha degradación sería lenta.

11. Schaefer y Flaggs (2001) expusieron BDE-47 (un tetraBDE) marcado con ^{14}C a sedimentos anaeróbicos durante 32 semanas y observaron que <1% de la radiactividad total se recuperó como $^{14}CO2$ y $^{14}CH4$, lo que indica que básicamente no hubo mineralización. Llegaron a la conclusión de que el BDE-47 tiene el potencial de degradarse con mucha lentitud en condiciones anaeróbicas.

12. Schaefer y Flaggs (2001a) publicaron un estudio similar sobre el decaBDE y en una crítica (Auer, 2006) se observó que no se había determinado si el proceso de desbromación era de naturaleza intra o extracelular y que, dada la baja solubilidad en agua del decaBDE, el tiempo de incubación de 32 semanas "podía ser insuficiente para representar de manera realista la persistencia del residuo en el sedimento en el medio ambiente y demostrar la desbromación".

13. En una conferencia internacional se informó de los resultados de un estudio sobre deca-BDE marcado con radiactividad (Schaefer y otros, 2001), que posteriormente fueron publicados por el Bromine Science and Environment Forum (www.ahfa.us/uploads/documents/decabdefactsheet.pdf) como indicación de que la presencia de decaBDE en el medio ambiente no contribuía a niveles elevados de pentaBDE en el medio ambiente, ya que no se había detectado mineralización mediante el examen del dióxido de carbono y el metano. Evidentemente, la labor de Schaefer en este ámbito ha sido amplia (Schaefer y Siddiqui, 2001).

14. En experimentos notificados por Stapleton y otros (2004), se dio a carpas alimento inyectado con distintos congéneros de BDE durante 62 días, y se examinaron el tejido y los excrementos. Al menos el 9,5%±0,8% del BDE-99 en el intestino se había desbromado reductivamente a BDE-47 (un átomo de bromo menos) y se había asimilado en los tejidos de las carpas. Del mismo modo, el 17% del congénero heptabromado BDE-183 se desbromó reductivamente a congéneros hexabromados.

15. En experimentos notificados por He y otros (2006) se observaron desbromaciones reductivas microbianas altamente selectivas, lo que sugiere una gran variedad de resultados posibles. En cultivos de *Sulfurospirillum multivorans*, que convierten tetracloroetileno en dicloroetileno, a los que se había expuesto decaBDE durante dos meses, se produjeron hepta y octaBDE, aunque en un sistema similar el octaBDE no fue atacado. Los cultivos de otro organismo, *Dehalococcoides sp.*, no atacaron al decaBDE, pero una mezcla de octaDBE se modificó considerablemente, dando lugar después de seis meses a una mezcla de compuestos heptaBDE a diBDE, que incluía un pentaBDE, el BDE-99. En períodos más extensos se formaron tetraBDE. No pudo realizarse una cuantificación total, aunque se lograron los mejores resultados con algunas cepas del organismo, especialmente cuando se lo cultivaba en presencia de tricloroetileno.

3.2 Información extraída del perfil de riesgos del octaBDE comercial preparado de conformidad con el anexo E

16. Nuevamente se mencionaron los experimentos de Stapleton en carpas (Stapleton (2004a)), junto con sus estudios *in vitro* que demostraron la desbromación microsomal en peces (Stapleton y otros (2006)). En este último, se informó de que la incubación de microsomas de trucha con BDE-209 dio por resultado una conversión del 22%, principalmente a octaBDE y nonaBDE. Los microsomas de carpa convirtieron hasta el 65% del BDE-209, principalmente a hexaBDE.

17. Tomy y otros (2004) expusieron especímenes de trucha lacustre juvenil (*Salvelinus namycush*) a tres concentraciones dietéticas de 13 congéneros de BDE (3 a 10 átomos de bromo) en el laboratorio durante 56 días, seguido de 112 días de alimento limpio. Las semividas ($t_{1/2}$) para algunos congéneros de BDE (por ejemplo, BDE-85 y BDE-190) fueron mucho menores de lo previsto sobre la base de sus Kow, mientras que las $t_{1/2}$ de otros congéneros de BDE (por ejemplo BDE-66, BDE-77, BDE-153 y BDE-154) fueron mucho mayores de lo previsto sobre la base de sus Kow. Esto se explicó por la desbromación reductiva. La detección en los peces de tres congéneros de BDE (BDE-140, un

pentaBDE desconocido y un hexaBDE desconocido) que no estaban presentes en el alimento ni en los peces de control, fue una nueva prueba de la desbromación reductiva de los BDE.

18. Los experimentos con animales enteros han sido menos comunes, pero al tratar ratones con una mezcla de pentaBDE comercial (BDE-71) por vía oral y subcutánea durante 34 días (Qiu y otros (2007)) se recuperaron bromofenoles y éteres de bromodifenilo hidroxilados. Los compuestos bromados recuperados constituyeron sólo una pequeña parte de la mezcla original administrada a los animales.

19. Cuando se alimentó a vacas con PBDE, principalmente decaBDE (BDE-209) el conjunto de cóngeneros en las heces fue el mismo que el del alimento, lo que indica que no hubo cambios en el rumen (Kierkegaard y otros, 2007). En otros tejidos, incluida la grasa de la leche, hubo un enriquecimiento de BDE-207, BDE-196, BDE-197 y BDE-182, que los autores interpretaron como una prueba de que se produce desbrominación reductiva metabólica del BDE-209 en otros tejidos del cuerpo. Los procedimientos experimentales utilizados no permitieron evaluar cuantitativamente el balance de masas de la absorción dietética, aunque Kierkegaard y otros (2008) fueron los primeros en publicar un estudio de este tipo de los congéneros inferiores de BDE. Los autores citaron el trabajo de Viberg y otros (2003), que sugirieron que los cambios neuroconductuales observados en ratones neonatales tratados con BDE-209 se debían a su transformación *in vivo* en congéneros inferiores más tóxicos.

20. Van den Steen y otros (2007) utilizaron implantes silásticos para exponer a estorninos europeos (*Sturnus vulgaris*) al decaBDE (BDE-209) y hallaron octaBDE (BDE-196 y BDE-197) y nonaBDE (BDE-206, BDE-207 y BDE-208) en músculo e hígado además del decaBDE, la primera indicación de desbromación en aves.

3.3 Referencias más recientes o pasadas por alto

21. El primer informe sobre la desbromación reductiva de decaBDE (BDE-209) fue el de Gerecke y otros (2005), que incubaron el producto con fango cloacal al que se agregaron determinados cebadores (productos químicos orgánicos) durante 238 días. La concentración de BDE-209 se redujo en un 30%, y se formaron octaBDE y nonaBDE (BDE-207 y BDE-208) que explican aproximadamente el 17% de la cantidad perdida, pero no se realizó un balance de masas completo. Los átomos de bromo se reemplazaron por oxígeno, mayormente de las posiciones *meta* y *para*. En otros experimentos se incubaron nonaBDE (BDE-207 y BDE-206), que se degradaron a mezclas de octaBDE.

22. La Guardia y otros (2007) examinaron peces y cangrejos expuestos a aguas residuales que contenían decaBDE y detectaron algunos cóngeneros de PBDE, incluidos tres heptaBDE (BDE-179, BDE-184 y BDE-188) y dos congéneros octaBDE (BDE-201 y BDE-202) que no se encontraban en la mezcla de decaBDE comercial. Éstos habían sido identificados en estudios de laboratorio anteriores que estos autores resumieron. Observaron que “las evaluaciones que suponen que no hay desbromación del BDE-209 podrían subestimar la bioacumulación y la toxicidad asociadas atribuibles a los cóngeneros bromados inferiores que se produjeron”.

23. En China se estudió la absorción de decaBDE (BDE-209) del medio ambiente en gavilanes, águilas ratoneras, búhos y cernícalos (Da Chen y otros, 2007). Además de BDE-209, en los tejidos de las aves se encontró un nonaBDE (BDE-207) y otros congéneros que podrían originarse en la desbromación del decaBDE mediante reacciones físicas o biológicas o por la ingestión directa por esas especies de los BDE producidos en el medio ambiente a partir del BDE-209.

24. Se determinó que la yema del huevo y el plasma de gaviones hiperbóreos (*Larus hyperboreus*) machos y hembras del Ártico noruego contenían sustancias bromadas pirorretardantes, incluidos tres nonaBDE (BDE-206, BDE-207 y BDE-208) que parecen ser productos de la desbromación reductiva del decaBDE (BDE-209) (Verreault y otros, 2007). Al igual que en el caso de las aves chinas mencionadas *supra*, se desconoce la fuente de los compuestos que sufrieron la desbromación reductiva.

25. Yi Wan y otros (2008) estudiaron la red alimentaria marina de la bahía Bohai en China septentrional e informaron de que el PBDE que predominaba en la mayoría de las muestras era BDE-47 y que las concentraciones de esa sustancia se biomagnificaron en la red alimentaria. Los cambios en las concentraciones relativas a niveles tróficos (de zooplancton a gaviotas) dieron lugar a la conclusión de que el BDE-99 se biotransformaba en BDE-47. Los resultados de estos autores figuran en la bibliografía creciente sobre la desbromación reductiva de los PBDE.

4. Fotodescomposición

26. No se sabe a ciencia cierta el papel que desempeña la bromación reductiva fotoiniciada de los PBDE en el medio ambiente. Es posible que, además de las vías biológicas que sugieren los estudios mencionados *supra*, haya otras vías fisicoquímicas que puedan convertir los PBDE bromados superiores en sus congéneros inferiores y, por lo tanto, más tóxicos. Evidentemente, en la mayoría de los compartimentos ambientales los PBDE no están expuestos a la luz. Hay pruebas de que en la atmósfera los compuestos bromados son atacados por los radicales hidroxilo (OH).

27. Se ha estudiado la fotodescomposición de varios BDE en diferentes matrices como etanol/agua 80:20 (Eriksson y otros, 2001), un tubo de polietileno sellado expuesto a la luz solar natural durante hasta 120 minutos (Peterman y otros, 2003); o agua (Sánchez-Prado y otros, 2006). En general la degradación fue más rápida en el caso de los cóngeneros bromados superiores que en la de los congéneros bromados inferiores. Rayne y otros (2006) sugieren una semivida fotoquímica corta para el hexaBDE (BDE-153) en sistemas acuáticos, con rápida fotodesbromación para algunos de los congéneros de los éteres de difenilo penta y tetrabromados más prevalentes.

28. El Organismo para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos de América (USEPA) ha respaldado el trabajo del laboratorio del Profesor L. Nies en la Universidad Purdue, sobre el que se publicó un informe sobre la marcha de los trabajos en 2005 que puede consultarse en el sitio http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5534/report/2005. Además, este trabajo ha dado lugar a otras publicaciones que figuran en las referencias, a saber: Ahn y otros (2006); Tokarz y otros (2006); Ahn y otros (2006a).

5. Comparación con la decloración reductiva de bifenilos policlorados

29. Los bifenilos policlorados (BPC) han sido objeto de más estudios y se sabe mucho sobre su decloración reductiva. Dado que se sabe poco sobre la desbromación reductiva de los éteres de polibromodifenilo, un análisis de la química ambiental de los BPC podría aportar analogías y sugerencias útiles para un seguimiento más definitivo de los compuestos bromados y la experimentación con éstos.

30. El Informe sobre la salud ambiental sobre los BPC y los terfenilos correspondientes (Dobson y van Esch, 1993) del Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas contiene una sección dedicada a la biotransformación, aunque se ocupa principalmente de la degradación más amplia del sistema de anillos aromáticos de los BPC.

31. En la década de 1990 varios investigadores se ocuparon de la decloración reductiva de los BPC e informaron de sus conclusiones; las investigaciones más importantes fueron las de Bedard y May (1996), que continuaron sus estudios sobre la transformación microbiológica que habían iniciado 10 años antes. Klasson y Just (1999) elaboraron la bibliografía de los trabajos realizados en la década de 1990. Estos autores observaron que la "decloración anaeróbica sigue el patrón característico de decloración … y depende de las condiciones ambientales". En su modelo, consideran que el orden de prioridades del reemplazo reductivo de cloro es el siguiente:

- átomos de cloro *meta* doblemente flanqueados;
- átomos de cloro *meta* individualmente flanqueados;
- átomos de cloro *meta* no flanqueados en un anillo con dos o tres sustituciones;
- átomos de cloro *para* no flanqueados en anillos con dos o tres sustituciones, y
- átomos de cloro *para* individuales en un anillo opuesto a un anillo sustituido.

(Las posiciones *meta* llevan los números 3 y 5 respecto de la conexión dentro del anillo, en tanto que la posición *para* lleva el número 4.)

32. Los autores observaron que "todas las principales actividades de decloración dan lugar a una reducción considerable de la equivalencia tóxica", en que la equivalencia tóxica es la suma ponderada de las equivalencias tóxicas semejantes a las dioxinas, según propone Safe (1994).

33. Otro grupo también propuso modelos que explican los cambios en las mezclas de BPC que tienen lugar en sedimentos acuáticos anaeróbicos (Imamoglu y otros, 2004). Al analizar sus resultados, los autores observan que "la decloración puede no seguir una secuencia estricta… como suponen Klasson y Just", y optan en cambio por utilizar un modelo probabilístico, que también incluye el reemplazo de los átomos de cloro doblemente flanqueados como proceso prioritario. Habida cuenta de que trabajaron con contaminantes de BPC que provenían de una mezcla comercial (Arochlor 1242) que no contenía congéneros altamente clorados, su análisis se limitó a BPC con siete o menos átomos de

cloro y en consecuencia no es directamente pertinente a los éteres de octa y nona bromodifenilo. No obstante, cabe señalar que el PCB-153 (la numeración de los cóngeneros es la misma que la de los PBDE) se declorina ampliamente a PCB-99, que a su vez se declorina a PCB-47.

6. Conclusiones

34. La degradación de los PBDE en el medio ambiente y la biota constituye una cuestión fundamental por cuanto los congéneros superiores se convierten en congéneros inferiores y probablemente más tóxicos. Esta posibilidad ha quedado demostrada para la desbromación del decaBDE y varios componentes del octaBDE comercial, aunque las reacciones de biodegradación son lentas. La medida en que diferentes PBDE pueden degradarse en diversas condiciones, la función que desempeña el metabolismo al abordar el potencial de bioacumulación y la identidad de los congéneros inferiores que puedan producirse constituyen un activo campo de investigación.

35. Algunos investigadores parecen dispuestos a aceptar la desbromación reductiva como la causa de las poblaciones de cóngeneros observados en el laboratorio o el medio ambiente, y al menos un informe de estudios sobre el decaBDE (BDE-209) (Ying Guo y otros, 2008) señala las posibles consecuencias de la presencia de BDE-209 que se detectó en la piel y el tracto gastrointestinal de varias especies de peces.

36. Un sitio web de interés público mantiene una lista de publicaciones en que se describe la desbromación de los decaBDE (www.toxicfreelegacy.org/pbdes/refs.html, consultado en abril de 2008). Sin duda seguirán publicándose nuevos resultados en la bibliografía que el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes deberá evaluar a medida que aparezcan, a fin de que pueda determinarse su importancia en relación con la presencia de contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente.

7. Referencias

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

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.