



Distr.: General
7 de agosto de 2006



Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

Español
Original: inglés

Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes Segunda reunión

Ginebra, 6 al 10 de noviembre de 2006
Tema 5 a) del programa provisional*

Consideración de proyectos de perfiles de riesgo: éter de pentabromodifenilo

Proyecto de perfil de riesgos: éter de pentabromodifenilo

Nota de la secretaría

1. Durante su primera reunión, el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes adoptó la decisión POPRC-1/3 sobre el éter de pentabromodifenilo¹. En el párrafo 2 de la decisión, el Comité decidió establecer un grupo de trabajo especial para examinar en mayor profundidad la propuesta de incluir el éter de pentabromodifenilo en el Anexo A del Convenio (UNEP/POPS/POPRC.1/5 y UNEP/POPS/POPRC.1/INF/5) y para elaborar un proyecto de perfil de riesgos con arreglo al Anexo E.
2. Los miembros del grupo de trabajo especial sobre el éter de pentabromodifenilo y sus observadores se enumeran en el Anexo VI del documento UNEP/POPS/POPRC.1/10.
3. En su primera reunión, el Comité adoptó un plan de trabajo tipo para la preparación de un proyecto de perfil de riesgos².
4. El proceso de elaboración de proyectos de perfiles de riesgo se encuentra resumido en el documento UNEP/POPS/POPRC.2/INF/14.
5. De acuerdo con la decisión POPRC-1/3 y el plan de trabajo tipo adoptado por el Comité, el grupo de trabajo especial sobre el éter de pentabromodifenilo preparó el proyecto de perfil de riesgos presentado en el anexo a la presente nota. El proyecto de perfil de riesgos no ha sido editado formalmente.

Medida que podría adoptar el Comité

6. El Comité tal vez desee:
 - a) Adoptar, con algunas enmiendas, el proyecto de perfil de riesgos presentado en el anexo de la presente nota;
 - b) Decidir, conforme al párrafo 7 del Artículo 8 del Convenio, y tomando como base el perfil de riesgos, si la sustancia química puede producir efectos adversos para la salud humana y/o para

* UNEP/POPS/POPRC.2/1.

¹ UNEP/POPS/POPRC.1/10, anexo I.

² Ídem, párrafo 42 y Anexo II.

el medio ambiente como consecuencia de su transporte a larga distancia, de manera que justifique la adopción de medidas a nivel mundial, y continuar con la propuesta;

- c) Acordar, según la decisión tomada en el anterior punto (b):
 - i) Invitar a todas las Partes y a los observadores a suministrar información de acuerdo con el Anexo F del Convenio, a fin de establecer un grupo de trabajo especial para elaborar un proyecto de evaluación de la gestión de riesgo, y acordar un plan de trabajo para completar el proyecto; o
 - ii) Proporcionar el perfil de riesgos a todas las Partes y a los observadores, y dejarlo en reserva.

Anexo

ÉTER DE PENTABROMODIFENILO

PROYECTO DE PERFIL DE RIESGOS

Proyecto elaborado por el grupo de trabajo especial sobre
éter de pentabromodifenilo
del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes
del Convenio de Estocolmo

Este proyecto de perfil de riesgos se ha basado en el proyecto preparado por el
Instituto Nacional de Veterinaria de Noruega

Agosto de 2006

ÍNDICE

1. Introducción	7
1.1 Identidad química de la sustancia propuesta.....	7
1.2 Conclusión del Comité de Examen acerca de la información del Anexo D	7
1.3 Fuentes de información.....	7
1.4 Situación del producto químico según otros convenios internacionales	8
1.4.1 El Convenio OSPAR.....	8
1.4.2 Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran distancia (UNECE)	8
1.4.3. El Convenio de Rotterdam.....	8
1.4.4 Otro foro internacional de relevancia	9
2. Resumen de información relevante para el perfil de riesgos	9
2.1 Fuentes	9
2.1.1. Producción y uso.....	9
2.1.2 Demanda mundial de material retardante de llama bromado en el futuro	12
2.1.3 Liberación al medio ambiente durante la producción.....	13
2.1.4 Liberación al medio ambiente durante el uso de los productos	14
2.1.5 Emisiones de desechos con pentaBDE	16
2.2 Destino ambiental	18
2.2.1 Persistencia	18
2.2.2 Bioacumulación	19
2.2.3 Transporte a gran distancia en el medio ambiente.....	23
2.3 Exposición.....	28
2.3.1 Niveles	28
2.3.2 Tendencias	31
2.3.3. Biodisponibilidad.....	33
2.3.4 Exposición humana.....	34
2.3.5 Desbromación	37
2.4 Evaluación de riesgo para las variables en estudio	37
2.4.1 Ecotoxicidad	38
2.4.2 Efectos en mamíferos.....	38
2.4.3 Toxicidad en humanos	41
3. Síntesis de la información.....	41
3.1 Resumen.....	41
3.2 Síntesis	43
3.3 Repetición del Anexo D.....	44
4. Conclusión	45
Referencias:.....	46

Perfil de riesgos del éter de pentabromodifenilo

Resumen ejecutivo

Se ha identificado una gama sustancial de estudios acerca del éter de pentabromodifenilo; las conclusiones se resumen en este perfil de riesgos. El producto comercial “éter de pentabromodifenilo” es una mezcla de congéneros de éter de difenilo bromado que contiene entre tres y siete iones bromuro en la molécula; en el presente documento, se denomina “PentaBDE”. En el producto comercial, predominan las moléculas con cuatro y cinco iones bromuro. Es obvio que existen diversos isómeros de éter de pentabromodifenilo, y los procedimientos analíticos a menudo informan sobre isómeros individuales. Los nuevos resultados que se presentan en este documento respaldan la conclusión del POPRC en 2005, es decir, que las propiedades del pentaBDE satisfacen los criterios de selección establecidos en el Anexo D del Convenio de Estocolmo. Debido a la combinación de efectos tóxicos conocidos y amplia exposición, presenta riesgos significativos para la salud humana y el medio ambiente; por ello, satisface también los criterios del Anexo E.

En casi todo el mundo, la producción de pentaBDE se ha eliminado o se está eliminando en forma gradual. La liberación al medio ambiente tiene lugar durante la fabricación del producto comercial, en la fabricación de los productos, durante el uso de estos productos, y después de que han sido desechados. La fuente principal en América del Norte y el oeste de Europa occidental ha sido el pentaBDE incorporado en la espuma de poliuretano, utilizada en muebles de uso hogareño y público. Este uso ha sido prácticamente eliminado. La información existente es excesivamente limitada como para permitir sacar conclusiones acerca de la importancia de otros usos, por ejemplo, en productos textiles, productos eléctricos y electrónicos, materiales para la construcción, vehículos, trenes y aviones, empaque, fluidos para perforación petrolera y productos de caucho. El desmantelamiento y la reutilización de artículos de consumo eléctricos y electrónicos posiblemente sea una fuente de liberación de pentaBDE en ámbitos de trabajo. Si bien se abarcan algunos ejemplos representativos, se carece de información detallada de uso en muchas regiones del mundo.

El pentaBDE se libera al aire, al agua y al suelo, pero el mayor destinatario es el suelo. La distribución entre los compartimientos ambientales es: suelo>>>agua>aire. En su mayor parte, el pentaBDE se halla en el medio ambiente unido a partículas: sólo una pequeña cantidad se transporta en su fase gaseosa, o diluido en agua; sin embargo, este transporte, a lo largo de períodos prolongados, puede ser eficaz para distribuir el pentaBDE ampliamente en el medio ambiente, en especial hacia las regiones árticas.

Debido a su elevada persistencia en el aire, la atmósfera es la ruta principal para el transporte del pentaBDE a largas distancias, tal como sucede con numerosas sustancias que son lo bastante volátiles, persistentes y bioacumulativas. Los modelos y los estudios ambientales indican que el transporte tiene lugar a través de una serie de saltos por deposición/volatilización hacia los polos; no obstante, se sabe que el transporte en partículas también es importante, en especial para los congéneros menos volátiles. El transporte a largas distancias por agua y en animales que emigran también es probable. Diversos estudios muestran que el pentaBDE presente en el suelo y en sedimentos es biodisponible, ingresa a la cadena alimentaria, se bioacumula y biomagnifica en las redes alimentarias, de modo tal que llega a altos niveles en los superpredadores.

El pentaBDE se encuentra ampliamente diseminado en el medio ambiente mundial. Se han encontrado niveles de pentaBDE en seres humanos en todas las regiones de las Naciones Unidas. La mayoría de los análisis de tendencias muestran un rápido incremento en las concentraciones de pentaBDE en el medio ambiente y en seres humanos, desde principios de los años setenta hasta mediados o fines de los años noventa. Resultan afectados los ecosistemas y especies vulnerables, entre ellos, varias especies en peligro de extinción. Algunos ejemplares de especies en peligro de extinción muestran niveles lo bastante elevados como para causar preocupación. Es evidente el potencial de efectos tóxicos en la vida silvestre, incluidos los mamíferos.

Los seres humanos podrían verse expuestos a través de los alimentos, por el uso de los productos, y por el contacto con el aire y el polvo en interiores. El pentaBDE se transfiere de madres a embriones y lactantes. Existen datos recogidos en Noruega que muestran que los niveles detectados son considerablemente inferiores a los valores de NOEL (niveles sin efectos observables) observados en mamíferos de laboratorio; no obstante, resulta difícil evaluar las repercusiones de esta afirmación en ausencia de datos que permitan establecer una correlación. Una evaluación canadiense de coeficientes de riesgo sugiere que los mayores riesgos corresponden a las especies que ocupan un lugar elevado en la cadena alimentaria. Falta información acerca de los efectos de la exposición por períodos breves y por períodos prolongados en seres humanos, aunque se prevé que los grupos vulnerables serían las mujeres embarazadas, los embriones y los niños pequeños.

La mayoría de los países han cesado la producción de pentaBDE, y se están eliminando gradualmente sus usos en diversos países; sin embargo, en extensas regiones del mundo, estas sustancias continúan presentes en el mercado.

Tomando como base la información que contiene este perfil de riesgos y, a consecuencia del transporte ambiental a gran distancia y la demostrada toxicidad en una variedad de especies no humanas, es probable que el pentaBDE tenga efectos adversos significativos sobre la salud humana o el medio ambiente y, por consiguiente, se justifica la adopción de medidas internacionales.

1. Introducción

El Convenio de Estocolmo es un tratado internacional que se propone proteger la salud humana y el medio ambiente de los contaminantes orgánicos persistentes (COP), de los cuales el Convenio cita actualmente doce. Los contaminantes orgánicos persistentes son productos químicos que permanecen intactos en el medio ambiente por períodos prolongados, se distribuyen en un amplio radio geográfico, se acumulan en los organismos vivos, y pueden ocasionar daños a seres humanos y al medio ambiente. Noruega, integra el Convenio de Estocolmo, presentó en enero de 2005 la propuesta de incluir el éter de pentabromodifenilo en el Anexo A del Convenio; el POPRC estuvo de acuerdo en que el producto comercial “éter de pentabromodifenilo” (“PentaBDE”) –en realidad una mezcla, tal como se describe a continuación– satisface los criterios de selección del Anexo D del Convenio.

1.1 Identidad química de la sustancia propuesta

La propuesta hace referencia al producto comercial éter de pentabromodifenilo, denominado en este documento pentaBDE. La mezcla comercial, si bien se vende como una sustancia grado técnico bajo el número de registro del Chemical Abstracts Service (CAS) para el penta isómero, se identifica más estrictamente de acuerdo con el número de registro del CAS de los componentes individuales:

- (a) Éter de pentabromodifenilo (N.º CAS 32534-81-9) 50-62% p/p;
- (a) Éter de tetrabromodifenilo (N.º CAS 40088-47-9) 24-38% p/p;
- (a) Éter de tribromodifenilo (N.º CAS 49690-94-0) 0-1% p/p;
- (a) Éter de hexabromodifenilo (N.º CAS 36483-60-0) 4-12% p/p;
- (e) Éter de heptabromodifenilo (N.º CAS 36483-60-0), trazas.

Dentro de cada grupo (a)-(e), podrán existir isómeros debido a las diversas distribuciones del bromo en los dos anillos de benceno del esqueleto del éter de difenilo. Cada isómero se identifica por número de código; por ejemplo, BDE-47 para éter de 2,2', 4,4'-tetrabromodifenilo, y BDE-99, para éter de 2,2',4,4',5-pentabromodifenilo. El sistema de numeración es el mismo que se utiliza para los bifenilos policlorados (PCB) (Ballschmiter y otros 1993).

La sigla PBDE se utiliza para el término genérico *éter de polibromodifenilo*, que abarca todos los congéneros de la familia de éteres de difenilo bromado. En algunos casos, se utiliza la forma abreviada, BDE.

1.2 Conclusión del Comité de Examen acerca de la información del Anexo D

En su primera reunión, mantenida en noviembre de 2005 en Ginebra, el Comité ha evaluado la información del Anexo D (UNEP/POPS/POPRC.1/10), y ha llegado a la conclusión de que el pentaBDE ha satisfecho los criterios de selección (Decisión POPRC-1/3).

1.3 Fuentes de información

Este perfil de riesgos se ha elaborado utilizando información enviada por países y organizaciones no gubernamentales, informes nacionales de sitios en Internet de organismos de protección ambiental pertenecientes a diversos países, contactos y envíos de institutos de investigación noruegos, la industria del bromo, el Programa de Evaluación y Seguimiento Europeo (EMEP, por sus siglas en inglés), y el Programa de Vigilancia y Evaluación del Ártico (AMAP, por sus siglas en inglés).

Once países han enviado información (Australia, Brasil, Canadá, Japón, Noruega, México, Polonia, República del Líbano, España, Suiza y los Estados Unidos de América). Siete países enviaron información acerca de producción y uso. Sólo un país envió información sobre liberación; otro informó que no tenían datos acerca de este aspecto. Todos excepto uno de los países suministraron datos sobre vigilancia. Los países que enviaron información no presentaron datos sobre existencias; apenas unos pocos presentaron información sobre comercio. Dos observadores enviaron información: el Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF, por sus siglas en inglés) y la Red Internacional para la Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN, por sus siglas en inglés).

1.4 Situación del producto químico según otros convenios internacionales

1.4.1 El Convenio OSPAR

El Convenio sobre la Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico (Convenio OSPAR) orienta la cooperación internacional para la protección del medio marino del nordeste atlántico. El Convenio OSPAR se firmó en París en 1992, y entró en vigor el 25 de marzo de 1998. La Comisión OSPAR está integrada por representantes de los gobiernos de 17 Partes Contratantes y la Comisión Europea, en representación de la Comunidad Europea. En 1998, la Comisión OSPAR incluyó los PBDE en su “Listado de productos químicos para acción prioritaria”. En el año 2001, Suecia examinó un documento de antecedentes de la Comisión OSPAR acerca de los PBDE. No se prevé realizar un nuevo examen completo de este documento antes de 2008. En la IV Conferencia del Mar del Norte, se decidió eliminar gradualmente el uso de material retardante de llama bromado, con el año 2020 como fecha final.

1.4.2 Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran distancia (UNECE)

La Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE) desarrolla tareas en favor del crecimiento económico sostenible en los 55 países que la integran. El Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran distancia de la UNECE fue firmado por 34 gobiernos y la Comunidad Europea en Ginebra, en 1979. En virtud de este Convenio, las Partes se esforzarán por limitar y, en la medida de lo posible, reducir gradualmente y eliminar la contaminación atmosférica, incluida la contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia. El Convenio comenzó a regir en 1983, y ha sido extendido mediante ocho protocolos específicos. En la actualidad, 50 países son partes del Convenio. El Protocolo de contaminantes orgánicos persistentes (COP) se adoptó el 24 de junio de 1998 en Aarhus (Dinamarca). Se centra en una lista de 16 sustancias que han sido identificadas conforme a criterios de riesgo acordados, o bien para una prohibición total, o para su eliminación en una etapa posterior, o para un uso restrictivo. En el año 2005, Noruega nominó el pentaBDE como nuevo contaminante orgánico persistente ante el Convenio. En diciembre de 2005, el Órgano Ejecutivo del Convenio consideró que satisfacía los criterios de selección de COP, establecidos en la decisión 1998/2 del Órgano Ejecutivo. En 2006, se evaluarán las opciones de gestión del pentaBDE, a fin de proveer una base para las negociaciones posteriores.

1.4.3. El Convenio de Rotterdam

El Convenio de Rotterdam es un acuerdo ambiental multilateral, destinado a promover una responsabilidad compartida y esfuerzos en cooperación entre las Partes involucradas en el comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos. Es un instrumento que permite a las Partes

importadoras tomar decisiones fundamentadas con respecto a qué productos químicos desean recibir, y excluir los que no puedan manipular en forma segura.

El texto del Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional fue adoptado en la Conferencia Diplomática, que tuvo lugar en Rotterdam el 10 de septiembre de 1998. El Convenio entró en vigor el 24 de febrero de 2004, y es vinculante para las Partes. En la actualidad, 102 estados forman parte del Convenio. La UE denunció el pentaBDE al Convenio de Rotterdam en 2003. En virtud del Convenio, para que se plantee la candidatura, dos partes deben notificar sobre prohibiciones de la sustancia.

1.4.4 Otro foro internacional de relevancia

El Consejo del Ártico es un foro intergubernamental de alto nivel que ofrece un mecanismo para abordar las preocupaciones y los desafíos comunes que enfrentan los gobiernos y el pueblo del Ártico. Está integrado por Canadá, Dinamarca (incluidas Groenlandia y las Islas Faroe), Finlandia, Islandia, Noruega, Rusia, Suecia y los Estados Unidos de América. Seis organizaciones internacionales, que representan a numerosas comunidades indígenas del Ártico, son Participantes Permanentes en el Consejo del Ártico.

Bajo los auspicios del Consejo del Ártico, el Programa de Vigilancia y Evaluación del Ártico (AMAP) realiza actividades significativas de vigilancia y evaluación de la contaminación. Este trabajo es importante para identificar riesgos de contaminación y sus repercusiones en los ecosistemas árticos, así como para evaluar la eficacia de los acuerdos internacionales sobre control de la contaminación, tales como el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. En este marco, se han obtenido conclusiones científicas importantes que han revelado que el pentaBDE es un contaminante de peso en el Ártico.

En otoño de 2004, el Consejo del Ártico adoptó un nuevo proyecto para el Ártico, relativo a la reducción de material retardante de llama bromado. El proyecto será gestionado por Noruega.

2. Resumen de información relevante para el perfil de riesgos

2.1 Fuentes

2.1.1. Producción y uso

A partir de la información más reciente sobre la demanda total de pentaBDE en el mercado, presentada en el Foro Científico y Ambiental del Bromo (BSEF, por sus siglas en inglés), el uso acumulativo estimado de pentaBDE desde 1970 fue equivalente a 100.000 toneladas métricas. La demanda total del mercado se redujo en los últimos años de este período, por ejemplo, de 8.500 toneladas en 1999 a 7.500 toneladas en 2001 (BSEF, 2001).

Tabla 2.1. Estimaciones de volumen de pentaBDE: demanda total del mercado por región, en toneladas métricas (BSEF, 2001).

	América	Europa	Asia	Resto del mundo	Total
1999	8.290	210	-	-	8.500
2001	7.100	150	150	100	7.500

Estas cifras sobre consumo deben considerarse en el contexto de la demanda global de material retardante de llama polibromado de todo tipo, que supera ampliamente la demanda de pentaBDE. Así, los totales mundiales de PBDE fueron, en toneladas métricas, 204.325 (1999), 203.740 (2001), 237.727 (2002) y 223.482 (2003) (BSEF 2006).

El pentaBDE ha sido producido en Israel, Japón, los Estados Unidos y la Unión Europea (Peltola y otros 2001 y van der Goon y otros 2005). Desde el año 2001, se han tomado medidas en diversos países para regular o eliminar el pentaBDE en forma gradual.

La producción en los países de la antigua UE (15) cesó en 1997 (UE 2000). El uso en la UE (15) ha declinado durante la segunda mitad de la década de 1990, y se estima que en el año 2000 será de 300 toneladas métricas (sólo para producción de poliuretano) (UE 2000). El uso de pentaBDE en la UE (25) se prohibió en el año 2004. El uso en artefactos eléctricos y electrónicos de uso doméstico cesó el 1º de julio de 2006.

Si bien el uso se ha prohibido en la UE, no sucedió lo mismo en los Estados Unidos, aunque se lo prohibirá en el estado de California a partir de 2008. El único fabricante en los Estados Unidos cesó voluntariamente la producción, pero el uso podrá continuar, y cesará únicamente cuando se agoten por completo las existencias. Aunque en China, en fecha reciente –1999–, se patentó la producción de una mezcla de pentaBDE que difiere de la tradicional, la sustancia se está eliminando gradualmente en ese país. Se estima que la producción remanente en China equivale a menos de 100 TM/año, y que cesará en 2007, cuando la sustancia se prohíba en ese país.

El principal productor en Israel, The Dead Sea Bromine Group, declara en forma pública, a través de su sitio en Internet, que sus productos no contienen pentaBDE. De esta forma, el productor queda alineado con la prohibición en la UE, un mercado importante para los materiales retardantes de llama de la empresa.

En la actualidad, no hay producción en Japón. El uso de pentaBDE fue retirado voluntariamente del mercado japonés en 1990 (Kajiwara y otros 2004). Algunos países en desarrollo situados en torno al Mar de China Oriental son puntos críticos potenciales en cuanto a la liberación de pentaBDE al medio marino (Ueno y otros 2004). Numerosos fabricantes industriales de computadoras, televisores y otros equipos eléctricos de uso hogareño se encuentran situados en las áreas costeras de los países asiáticos en desarrollo (Ueno y otros 2004). Existen indicadores de una eliminación gradual del pentaBDE en la fabricación de productos eléctricos y electrónicos nuevos en la región asiática, aunque los usos en este sector siempre fueron subsidiarios con respecto a los usos principales, en espumas de poliuretano. La medida de esta modificación es incierta. Existen productos eléctricos de desecho, utilizados en países desarrollados, que han sido exportados a países asiáticos en desarrollo, como China, India y Pakistán. Este material de desecho ha sido reciclado para recuperar metales valiosos (Ueno y otros 2004); una prolongación de este comercio podría continuar siendo una fuente de liberación de pentaBDE. Hasta el presente, no se han implementado restricciones en los países en desarrollo del Pacífico asiático y el hemisferio sur.

La liberación de pentaBDE “almacenado” durante el reciclado de productos de espuma tiene su paralelo en la liberación de clorofluorocarbonados (CFC) y otras sustancias que disminuyen el ozono, las que, del mismo modo, permanecen en la espuma durante su vida útil.

Los resultados de una encuesta a industrias canadienses con respecto a ciertas sustancias incluidas en el Listado Canadiense de Sustancias Domésticas (DSL), llevada a cabo para el año 2000, indicaron que no hubo fabricación de PBDE en Canadá; no obstante, se importaron

aproximadamente 1300 toneladas métricas de productos comerciales con pentaBDE (para su incorporación a artículos terminados) (Environment Canada 2003). Según las cantidades informadas, el pentaBDE fue el PBDE importado en mayor volumen, seguido por el producto comercial éter de decabromodifenilo. En el año 2000 se importó una cantidad muy pequeña de éter de octabromodifenilo. Los volúmenes declarados no incluyen las cantidades importadas en artículos terminados. En 2004, se propuso agregar el pentaBDE al listado canadiense para Eliminación Virtual.

En los Estados Unidos, en el año 2004, el único productor puso fin voluntariamente a su producción de pentaBDE. Sólo en el año 2001, se produjeron en el mundo casi 70.000 toneladas métricas de PBDE; casi la mitad se utilizó en productos vendidos en los Estados Unidos y Canadá. Antes de su eliminación en los Estados Unidos, la mayor parte de las formulaciones de pentaBDE producidas en el mundo se utilizaban en América del Norte (>97 %). A fines del año 2004, en los Estados Unidos, aproximadamente el 7,5% de los más de 2100 millones de libras de espuma de poliuretano flexible producidos cada año en los Estados Unidos contenía la formulación comercial pentaBDE (Estado de Washington 2005).

En Australia, en 2004, el Programa Nacional de Evaluación y Notificación de Productos Químicos (NICNAS, por sus siglas en inglés) informó que todos los importadores estaban eliminando gradualmente las importaciones de pentaBDE, proceso que finalizaría a fines de 2005; esta información fue reconfirmada por los principales importadores a mediados de 2005.

El pentaBDE se utiliza o ha sido utilizado en los siguientes sectores (Alaee y otros 2003, Organismo Danés de Protección Ambiental 1999, UE 2000, Prevedouros y otros 2004b, Organismo Suizo de Medio Ambiente 2002, Birnbaum y Staskel, 2004):

- Artefactos eléctricos y electrónicos: computadoras, artículos electrónicos hogareños, equipos de oficina, electrodomésticos y otros artículos con circuitos impresos con laminado, gabinetes exteriores plásticos y partes internas de plástico, como componentes fabricados en pequeñas cantidades, con estuches de instrumentos de elastómeros de poliuretano rígido.
- Tránsito y transporte: automóviles, trenes, aviones y barcos con interiores de productos textiles y plástico, y componentes eléctricos.
- Materiales para la construcción: rellenos de espuma, placas aislantes, espuma aislante, tuberías, paneles para paredes y pisos, películas plásticas, resinas, etc.
- Muebles: muebles tapizados, cubiertas para muebles, colchones, componentes de espuma flexible.
- Productos textiles: cortinas, alfombras, láminas de espuma para debajo de alfombras, carpas, lonas impermeables, ropa de trabajo y vestimenta de protección.
- Productos para empaque: material para empaque realizado con espuma de poliuretano.

El uso más común, que representa el 95-98% del pentaBDE desde 1999, ha sido el uso en espuma de poliuretano (Hale y otros 2002). Esta espuma puede contener entre un 10 y un 18% de la formulación comercial de pentaBDE. La espuma de poliuretano se utiliza principalmente para muebles y tapicería en las industrias de muebles para el hogar, automotriz y aviación. Entre otras aplicaciones, pueden mencionarse el uso en elastómeros de poliuretano rígidos en estuches para instrumentos, en resinas epoxy y fenólicas utilizadas en artefactos eléctricos y electrónicos, y en materiales para la construcción. Desde hace algunos años, en estas aplicaciones, se ha preferido el compuesto decaBDE, con un contenido de bromo más elevado. El pentaBDE también se ha incorporado en cantidades menores en productos textiles, pinturas, lacas, artículos de caucho (cintas

transportadoras, revestimientos y paneles para pisos) y en fluidos para la perforación petrolera. Los niveles varían entre el 5 y el 30% en función del peso. Hasta principios de los años noventa, el pentaBDE se utilizaba en tableros de circuito impreso, habitualmente en laminados FR2 (resinas fenólicas) en Asia. Estos laminados FR2 se utilizan en artículos electrónicos para el hogar (televisor, radio, video), artículos electrónicos para vehículos, y artefactos de línea blanca (lavarropas y electrodomésticos de cocina, por ejemplo). A principios de los años noventa, la cantidad de pentaBDE utilizada en el tratamiento de productos textiles correspondió al 60% del uso total en la UE; esta aplicación, no obstante, ha sido prohibida.

El pentaBDE ha sido identificado como un aditivo retardante de llama en productos textiles, en análisis nacionales de flujos de sustancias llevados a cabo en la región de la Comisión Económica para Europa (ECE, por sus siglas en inglés) (Organismo Danés de Protección Ambiental 1999). En un análisis de flujo efectuado en Noruega, dado a conocer en el año 2003, los fabricantes de productos textiles para muebles han declarado que el producto contenía un 0,45% de pentaBDE. Se aplican normas estrictas con respecto a la naturaleza inflamable de los productos textiles utilizados en el sector público, el sector de transporte y el sector comercial; sin embargo, las normas referidas al uso doméstico son menos parejas.

Según información obtenida de la industria del bromo, el uso del pentaBDE como fluido hidráulico (como componente de una mezcla) en perforaciones de petróleo y minería fue interrumpido unos 10 ó 20 años atrás.

Australia ha declarado usos en la fabricación de espumas de poliuretano para refrigeradores y empaque, así como en formulaciones de resinas epoxy para el mercado aeroespacial, y para su uso como agentes de encapsulado, en sistemas de laminado y en sistemas adhesivos. Los Estados Unidos han declarado el uso del pentaBDE en la industria aérea. El pentaBDE no se utiliza en aeronaves más modernas, y por lo tanto el público no está expuesto, pero el pentaBDE sí se utiliza todavía en aeronaves de uso militar.

2.1.2 Demanda mundial de material retardante de llama bromado en el futuro

De acuerdo con una consultora de análisis de mercado, se espera que la demanda mundial de material retardante de llama experimente un crecimiento del 4,4% anual; de este modo, se prevé que alcanzará, en el año 2009, a los 2,1 millones de toneladas métricas, por un valor de \$4300 millones de dólares. En gran medida, el crecimiento se verá determinado por incrementos en los países en desarrollo de Asia (en particular, China), América Latina y Europa oriental. Se pronostican aumentos significativos en la mayoría de los materiales retardantes de llama. En el plano mundial, la demanda será mayor para los compuestos bromados, debido principalmente al fuerte crecimiento de China. El crecimiento más rápido se verificará en los usos eléctricos y electrónicos. Existen productos de mayor valor que continuarán avanzando como sustitutos de compuestos menos favorables para el medio ambiente, en particular en Europa occidental; en China, los compuestos clorados comenzarán a verse reemplazados por materiales retardantes de llama basados en bromo y fosfato (Fredonia Group 2005).

Luego de una marcada caída en la demanda en el año 2001, las aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica continuarán recuperándose. El mayor crecimiento de la demanda de materiales retardantes de llama se verificará en dichas aplicaciones. A medida que se reduce el tamaño de los circuitos electrónicos, y los artículos electrónicos más compactos son sometidos a temperaturas cada vez más elevadas, se incrementará la necesidad de material retardante de llama. En el ámbito mundial, los mercados de la construcción serán los segundos en términos de velocidad de

crecimiento; sin embargo, en China, el segundo lugar estará ocupado por los vehículos a motor, seguidos por los productos textiles: ambas industrias crecen con rapidez en ese país. En una amplia gama de productos, los plásticos continuarán reemplazando a otros materiales, como metales y vidrio, con el fin de reducir tanto costos como peso, y para permitir un mejor diseño y una producción más flexible. El uso del plástico ya está muy difundido y continúa creciendo en campos como los del transporte, los productos para la construcción y la electrónica. Para muchas aplicaciones, los plásticos deben contener retardantes de llama; como resultado, alrededor del 75% de todos los materiales retardantes de llama se utilizan en plásticos (Fredonia Group 2005).

Las restricciones ambientales varían según la región. En Europa occidental, Japón y –en menor medida– América del Norte, tales restricciones limitan especialmente el crecimiento de los compuestos clorados. No se espera que una prohibición de los materiales retardantes de llama bromados en Europa occidental se difunda con un alcance sustancial a otras regiones; no obstante, impulsará el desarrollo de alternativas en equipos eléctricos y electrónicos para la venta en el mercado mundial. Docenas de empresas asiáticas, europeas y de los Estados Unidos anunciaron en 2005 que han desarrollado o están desarrollando equipos eléctricos y electrónicos sin pentaBDE. En Asia, el 51% de los fabricantes de artículos electrónicos ya fabrican productos que respetan la prohibición con respecto al pentaBDE en la UE, y se espera que el 42% tenga productos que respeten dicha prohibición para el 1 de julio de 2006. Funcionarios de empresas de la industria electrónica y consultores de la industria prevén que la dificultad de mantener corrientes separadas de productos garantizará que la mayor parte de los equipos electrónicos que se vendan en el mercado mundial para el año 2005 respeten la prohibición (International Environment Reporter 2006).

2.1.3 Liberación al medio ambiente durante la producción

El pentaBDE se libera al medio ambiente durante el proceso de fabricación, en la fabricación de productos, durante su uso y después de que han sido desechados. Además de trabajar para llegar a un proceso de fabricación que no produzca emisiones, también es importante considerar el aporte de emisiones de los productos durante el uso y una vez desechados. La mayor parte del pentaBDE se libera en forma de contaminación difusa, durante la vida útil de los artículos que incorporan pentaBDE y después de finalizada dicha vida útil, a lo que se suma una contaminación puntual de pequeña escala una vez integrado el producto final a la cadena de gestión de desechos.

El pentaBDE se sintetiza a partir del éter de difenilo mediante bromación con bromo elemental en presencia de un catalizador de hierro en polvo Friedel-Craft. Los productores de pentaBDE han declarado que las principales rutas del pentaBDE a partir de este proceso y hacia el medio ambiente son los desechos de filtros y el material rechazado, ambos eliminados en vertederos. La liberación de pentaBDE en aguas residuales también puede producirse a partir del vertido de soluciones depuradoras (Peltola y otros 2001).

Según la evaluación de riesgo del pentaBDE realizada por la UE, las emisiones resultantes de la producción de poliuretano tienen lugar antes del proceso de formación de la espuma, al manipular los aditivos (descargas al agua) y durante el curado (emisiones al aire). La liberación al aire puede tener lugar durante la fase de curado en la producción de espuma; durante esta fase, la espuma permanece a temperaturas elevadas durante muchas horas, según el tamaño del bloque de producción. Se estima que la emisión al aire en esta etapa es de 1 kg/tonelada métrica de pentaBDE, pero se supone también que una parte del pentaBDE volatilizado se condensa en la sala de producción y finaliza en el agua residual. En la evaluación de riesgo de la UE, se llega a la

conclusión de que de este modo se liberan 0,6 kg de pentaBDE, y 0,5 kg al aire, por cada tonelada métrica de pentaBDE utilizada en la producción de espuma de poliuretano.

Tabla 2.2 Producción mundial de pentaBDE en la producción de espuma de poliuretano, y estimación de las emisiones asociadas en el año 2000 (espuma con un contenido de pentaBDE del 10-18%).

Producción de espuma de poliuretano	Cantidad de pentaBDE	Liberación de pentaBDE a aguas residuales	Emisiones de pentaBDE al aire durante la producción
150.000 toneladas métricas/año	15.000-27.000 toneladas métricas/año	9.000-16.200 kg/año	7.500-13.500 kg/año

Se ha asociado una importante fuente de liberación al uso de aditivos retardantes de llama líquidos como el pentaBDE en la producción de espumas de polímeros. Se estima que aproximadamente el 0,01% (es decir, 100 g/tonelada métrica) de la materia prima manipulada durante el mezclado se libera a las aguas residuales. También existe el potencial de liberación debido a la volatilización durante la fase de curado, según se ha indicado, pues la espuma alcanza temperaturas de 160°C durante varias horas. Wong y otros (2001) examinaron las características de la partición en la atmósfera de los BDE 47, 99 y 153, y predijeron que los congéneros tetrabromo y pentabromo pasarían a estado gaseoso a temperaturas del aire superiores. Por lo tanto, aunque los valores bajos de presión de vapor medidos para los PBDE indican que a temperaturas normales del aire la volatilización es mínima, existe el potencial de liberación al aire a las temperaturas elevadas que se alcanzan durante el curado (Comunidades Europeas 2001). En el estudio de las Comunidades Europeas (2001) se estima que la liberación mundial de pentaBDE es aproximadamente del 0,11%, y que alrededor de la mitad de este volumen se libera al aire, y la otra mitad, a aguas residuales.

2.1.4 Liberación al medio ambiente durante el uso de los productos

El pentaBDE se utiliza exclusivamente como aditivo en una mezcla física con el polímero anfitrión, y puede, por lo tanto, migrar dentro de la matriz sólida y volatilizarse desde la superficie de los artículos durante su ciclo de vida (UE 2000). En la evaluación de riesgo de la UE, se estimó que aproximadamente el 3,9 % del pentaBDE presente en los artículos se liberaba cada año por volatilización durante la vida útil hipotética de 10 años; no obstante, cada congenero tendrá su propia migración característica y sus coeficientes de volatilidad. A partir de las cantidades indicadas en la Tabla 2.2, y en la tasa de pérdida del 3,9%, puede estimarse que, cada año, entre 585 y 1053 toneladas métricas de pentaBDE ingresan al medio ambiente de esta forma.

Wilford y otros (2003) condujeron experimentos en cámara controlada en los que se hacía pasar aire a través de muestras de productos de espuma tratados con pentaBDE con un contenido del 12% de PBDE p/p. En ellos, observaron que los PBDE se volatilizaban de la espuma de poliuretano en niveles mensurables. En la cámara se liberaron niveles promedio de PBDE totales de 500 ng/m³/g de espuma. Para el BDE-47, el BDE-99 y el BDE-100 (4,5 y 5 iones de bromuro, respectivamente), las tasas de pérdida fueron de 360, 85 y 30 ng/m³/g de espuma, respectivamente. El rango de temperatura promedio durante el muestreo fue de 30 a 34°C.

Dado el uso de pentaBDE en artículos de uso doméstico, tales como muebles, alfombras y electrodomésticos, diversos estudios han examinado la exposición al polvo del aire con contenido de pentaBDE en interiores (Shoeib y otros 2004, Wilford y otros 2005). Investigadores de los Estados Unidos (Stapleton y otros 2005) han dado a conocer los resultados de un estudio llevado a cabo en el año 2004 en el área metropolitana de Washington, D.C., y en un hogar en Charleston, Carolina del Sur. Las concentraciones de PBDE en el polvo de dieciséis hogares variaron de 780 ng/g de masa seca hasta 30.100 ng/g de masa seca. Los congéneros dominantes eran los asociados con el pentaBDE y el decaBDE comerciales. Se estimó que los niños pequeños (entre 1 y 4 años) ingerirían 120-6000 ng/día de PBDE. En cinco de los hogares se analizó también la pelusa de los secarropas, donde se encontraron concentraciones de PBDE de 480-3080 ng/g de masa seca. Las exposiciones son mayores de las que se observan en Europa; los investigadores atribuyen este hecho a que la mayoría de los mercados de PBDE se encontraba en los Estados Unidos.

En la información del párrafo anterior se destaca el hecho de que, si bien el pentaBDE puede volatilizarse a partir de los productos en los que se halla incorporado, así como durante el ciclo de vida completo de estos productos, y durante su reciclado o después de su eliminación, existe una ruta sumamente significativa para la diseminación de este producto al medio ambiente: en forma de partículas en las cuales se absorbe o se adsorbe. Cuando se emiten desde productos, es probable que los materiales retardantes de llama se adsorban a las partículas; éstas, a su vez, pueden adherirse a las superficies interiores de los electrodomésticos o a otras superficies del ambiente de interiores, o bien pueden dispersarse hacia el medio ambiente exterior, durante el aireado de las habitaciones. Los ambientes industriales en los que se desmantelan equipos pueden sufrir exposiciones mucho más elevadas (Organismo Danés de Protección Ambiental 1999). También se producen liberaciones desde productos debido a erosión, desgaste, lixiviación y volatilización al final de su vida útil, durante las operaciones de eliminación o reciclado (desmantelamiento, trituración u otro tipo de manipulación de desechos, transporte y almacenamiento, por ejemplo). Se estimó que las liberaciones anuales en la región de la UE a partir del ciclo de vida de los productos de poliuretano se distribuyen entre los distintos compartimientos del siguiente modo: 75% al suelo, 0,1% al aire y 24,9% a aguas superficiales (UE 2000).

La inclusión de pentaBDE en materiales utilizados para revestimientos base en automóviles, material para techos, revestimiento de bobinas, protección de productos textiles, cables, alambres y perfiles, y suelas de zapatos puede provocar una liberación lenta al medio ambiente. En la evaluación de riesgo de la UE, se calcularon los factores de emisión de tales emisiones en el 2-10% durante la vida útil del producto; los factores más elevados se aplican a los usos con tasas de desgaste muy importantes, por ejemplo, los revestimientos base de los automóviles y las suelas de zapatos. Se adoptó el supuesto de que se emitiría un 2% más durante las operaciones de eliminación. Teniendo en cuenta estas cifras, se ha estimado que las pérdidas en la región de la UE serían de 15,86 toneladas métricas/año a suelos, 5,26 toneladas métricas/año a aguas superficiales, y 0,021 toneladas métricas/año al aire. En la bibliografía no se han hallado mediciones reales que pudieran compararse con estas estimaciones.

Hale y otros (2002) demostraron que la espuma de poliuretano tratada con material retardante de llama, expuesta a la luz solar directa y a las condiciones climáticas habituales del verano en Virginia, con temperaturas que alcanzan a los 30-35°C y una humedad del 80% o más, se tornaba quebradiza y mostraba signos de desintegrarse en un plazo de cuatro semanas. Los autores postulan que las partículas de espuma resultantes, pequeñas y de baja densidad, serían fácilmente transportables por escurrimientos de aguas pluviales o corrientes de aire. Tales procesos de degradación podrían proveer una ruta de exposición a los organismos, por inhalación o ingestión de las partículas de espuma y sus pentaBDE asociados.

2.1.5 Emisiones de desechos con pentaBDE

Los desechos pueden generarse a partir de la producción de pentaBDE, en procesos de fabricación de materiales con pentaBDE, y en la gestión del fin de la vida útil de productos con pentaBDE.

En la producción, según afirmaciones de los productores, la principal fuente de liberación fueron los desechos de filtros y el material rechazado; sin embargo, las cantidades son demasiado pequeñas y pueden desestimarse. En general, los desechos se eliminaban en vertederos (UE 2000), aunque se observa que los desechos con más del 0,25% de pentaBDE se clasifican como "desechos peligrosos".

Después del curado y el enfriado, en general se debe cortar los bloques de espuma de poliuretano del tamaño requerido, aunque para algunas aplicaciones la espuma se produce en un molde de la forma deseada, de modo que no se necesita cortarla. Parte del material retardante de llama se pierde en los recortes de espuma de desecho que resulta del proceso de cortado. Estos recortes de espuma de desecho a menudo se reciclan para producir material de base para alfombras, en particular en los Estados Unidos. Resulta interesante observar que la UE exporta unas 40.000 toneladas métricas/año de recortes de espuma de desecho a los Estados Unidos para este uso (UE 2000). En otros usos, los recortes de espuma de desecho se trituran y se utilizan como relleno en diversas aplicaciones, como asientos de automóvil, o bien se utiliza como agregado al polioli virgen en la producción de espuma en placas. También es posible que parte de los recortes de espuma de desecho se eliminen en vertederos, o que se incineren.

Durante la producción de tableros de circuito impreso, una parte sustancial del laminado se corta y separa; esto pasa a ser un desecho sólido. No obstante, en la mayor parte de los países, el pentaBDE ha dejado de utilizarse en estas aplicaciones. Existe información limitada acerca de los desechos generados en otras aplicaciones del pentaBDE, por ejemplo, en su uso para artefactos eléctricos y electrónicos. Si bien algunos de estos artefactos se reciclan por su contenido de metal, muchos son quemados en incineradores municipales de desechos, y éste suele ser el destino de las partes no metálicas de esta corriente de desechos. En la UE, desde diciembre de 2006, los plásticos con material retardante de llama bromado deben separarse de tales desechos antes de la recuperación y el reciclado.

Los vehículos usados, que a menudo contienen componentes sólidos o espumas con pentaBDE, se almacenan en exteriores y luego se desmantelan en plantas trituradoras. En algunos países, las restricciones exigen que los componentes que contengan sustancias como el pentaBDE se traten como desechos peligrosos. Los desechos generados a partir de la producción de materiales para la construcción, productos textiles y muebles se eliminan en vertederos o se incineran. Esto resulta fácil para componentes pequeños, fáciles de desmantelar; sin embargo, la mayor parte de los materiales que contienen material retardante de llama son más difíciles de segregar; por ello, terminan por formar parte de los desechos eliminados por las plantas trituradoras, y se destinan, habitualmente, a vertederos.

El movimiento de las partículas de espuma de polímeros con contenido de pentaBDE dentro del vertedero podría proveer un mecanismo de transporte del material bromado al lixiviado o las aguas subterráneas. En la actualidad, no es posible evaluar la significación de estos procesos. No obstante, dadas las propiedades físico-químicas de la sustancia, se considera improbable el lixiviado de cantidades significativas de pentaBDE provenientes de vertederos, pues tiene escasa solubilidad en el agua, un elevado coeficiente de partición octanol-agua, y se adsorbe fuertemente a los suelos (UE 2000). Estudios de detección llevados a cabo en Noruega han encontrado niveles preocupantes

de pentaBDE en lixiviados de vertederos (Fjeld y otros 2003, Fjeld y otros 2004, Fjeld y otros 2005). La cantidad de pentaBDE que se elimina anualmente en la UE, y que se destina a vertederos o a incineración, se calcula en aproximadamente 1.036 toneladas métricas (UE 2000).

En un proyecto holandés, se estimaron las emisiones de pentaBDE en la región del Programa de Evaluación y Seguimiento Europeo (EMEP), y la distribución entre las fuentes fue la siguiente: 0,33 toneladas métricas/año provenientes de procesos y combustión industriales, 9,45 toneladas métricas/año por uso de productos y solventes, y 0,05 toneladas métricas/año por incineración de desechos (van der Gon y otros 2005).

A las temperaturas de operación de los incineradores municipales de desechos, casi todos los materiales retardantes de llama se destruyen; sin embargo, según la experiencia con otros compuestos orgánicos, algunos vestigios podrían pasar la cámara de combustión (Organismo Danés de Protección Ambiental 1999). En estudios de receptores de incineradores de desechos municipales sólidos, se han detectado niveles de pentaBDE superiores a los niveles de fondo, tanto en la fracción gaseosa como en la particulada, en el aire de las zonas cercanas a las instalaciones (Agrell y otros 2004, Law 2005, ter Schure y otros 2004b). Durante la incineración de artículos con contenido de pentaBDE, pueden liberarse productos potencialmente tóxicos, como dibenzoparadioxinas y dibenzofuranos bromados (Organismo Danés de Protección Ambiental 1999, Ebert y Bahadir 2003, Weber y Kuch 2003, Birnbaum y Staskel 2004).

Los análisis de circuitos impresos de FR2 en desechos de productos eléctricos muestran que alrededor del 35% del PBDE utilizado era pentaBDE; por otra parte, a los fines de la estimación, se ha adoptado el supuesto de que el 25% de los laminados de FR2 de los artefactos más antiguos había sido tratado con la mezcla técnica de pentaBDE (Organismo Suizo de Medio Ambiente 2002). Prevedouros y otros (2004) estimaron la producción, el consumo y las emisiones atmosféricas de pentaBDE en Europa, entre 1970 y 2000, basándose en datos bibliográficos. Conforme a dicho estudio, el flujo de pentaBDE en artefactos eléctricos y electrónicos de desecho, en Europa, se ubica entre 17 y 60 toneladas métricas por año, para el período 2000-2005. Sin embargo, un estudio experimental de dicho flujo, efectuado en Suiza, en una planta de reciclado moderna, reveló valores más altos de lo esperado, según el estudio de la bibliografía. Esto podría significar que la bibliografía ha subestimado el contenido de PBDE en dichos artículos; por otra parte, el estudio reconoce que las empresas rara vez proporcionan toda la información necesaria para efectuar estimaciones correctas (Organismo Suizo de Medio Ambiente 2002). Este mismo estudio dio a conocer un análisis de flujo del ciclo vital del pentaBDE, el octaBDE y el decaBDE, así como del tetrabromobisfenol A (TBBPA). El mayor aporte provino de los equipos eléctricos y electrónicos de desecho; este aporte fue superior al de los residuos de las plantas trituradoras de automóviles y al de los desechos de la construcción. Los plásticos de los vehículos producidos en 1980 contenían 0,089 g/kg de pentaBDE (excluyendo el contenido en componentes eléctricos y electrónicos); en tanto, el plástico de los vehículos producidos en 1998 contenía 0,044 g/kg. Al inicio de este período, casi todas las resinas de poliuretano no saturadas se trataban con material ignífugo bromado, principalmente decaBDE y TBBPA, pero también pentaBDE. Cantidades aún mayores, hasta 50 g pentaBDE/kg de resina, se utilizaron en 1980 en la producción de vehículos ferroviarios.

Se estima que la concentración promedio de pentaBDE en electrodomésticos es de 34 mg/kg, con la mayor concentración (125 mg/kg) en la fracción correspondiente al plástico (Morf y otros 2005). En plantas con filtrado de gases de salida, se halla una proporción importante del pentaBDE en la fracción recolectada (Morf y otros 2005). Por otra parte, en instalaciones sin un dispositivo eficiente de control de la contaminación del aire, como el dispositivo de las modernas instalaciones

del estudio, es posible que se libere al medio ambiente un flujo significativo de pentaBDE a través del aire. En Wang y otros (2005) se presentó un caso en el que se detectaron niveles de pentaBDE en suelos y sedimentos recogidos en zonas cercanas a unas instalaciones abiertas de eliminación y reciclado de desechos electrónicos ubicadas en Guiyu, Guandong, China.

El estudio suizo mostró que el 5% de las espumas de poliuretano producidas en 1990 se utilizó en la industria de la construcción, y que éstas contenían hasta 220 g/kg de pentaBDE. Alrededor del 10-20% del laminado termoplástico utilizado en la construcción estaba tratado con material retardante de llama bromado, con niveles de 1,3-5% por peso (Organismo Danés de Protección Ambiental). También es probable que ciertos laminados de cloruro de polivinilo hayan sido tratados con pentaBDE, normalmente a 49 g/kg. Es dable suponer que el pentaBDE se emite durante las actividades de desmantelamiento; no obstante, no existe información disponible sobre la medida de tales emisiones.

2.2 Destino ambiental

2.2.1 Persistencia

En la bibliografía, son escasos los valores estimados para el período de semivida del PDBE en los distintos compartimientos ambientales. En la Tabla 2.3, se resumen las estimaciones de períodos de semivida que se hallan en la bibliografía.

Tabla 2.3 Períodos de semivida del pentaBDE (BDE-99) en distintos compartimientos ambientales, estimados mediante el programa EPIWIN, de Syracus Corporation.

Compartimiento ambiental	Período estimado de semivida (d)	Referencias
Suelo	150	Palm 2001, Palm y otros 2002
Sedimentos aeróbicos	600	Palm 2001, Palm y otros 2002
Agua	150	Palm 2001, Palm y otros 2002
Aire	19 11	Palm y otros 2002 Vulykh y otros 2004

Cabe señalar que se debe proceder con cautela cuando se utilicen estimaciones de períodos de semivida obtenidos con este programa, ahora denominado EPI Suite (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>). El programa EPI Suite está destinado únicamente a la determinación de parámetros en sustancias químicas, y posiblemente no sea apropiado para la consideración de sustancias con fines de control mundial. Debido al interés en esta materia, es probable que se publiquen datos de períodos de semivida de nuevos estudios; no obstante, parece improbable que se modifique sustancialmente la imagen ofrecida por los datos existentes. También es probable que, en el futuro, se dilucide la naturaleza de los productos de la degradación de los PBDE, lo que llevaría a una consideración de la toxicidad de éstos.

Con respecto a la biodegradación, el programa BIOWIN predice que el tetraBDE, el pentaBDE y el hexaBDE son "recalcitrantes". Utilizando el programa EPIWIN, los períodos de semivida estimados del pentaBDE son de 600 días en sedimentos aeróbicos, 150 días en suelos y 150 días en agua (Palm 2001). Este grado de persistencia se encuentra respaldado por el hecho de que en un ensayo de biodegradación OCDE 301B con pentaBDE no se comprobó degradación (como evolución de CO₂) en 29 días (Schaefer and Haberlein 1997).

Schaefer y Flaggs (2001) llevaron a cabo un estudio de degradación anaeróbica de 32 semanas de duración, utilizando una mezcla de BDE-47 (un tetraBDE) no marcado y marcado con ^{14}C , incorporado a sedimentos. El estudio mostró que $<1\%$ de la radiactividad total se recuperó como $^{14}\text{CO}_2$ y $^{14}\text{CH}_4$; esto indica que, en esencia, no se había producido mineralización alguna. En términos generales, el estudio halló que los niveles de degradación no tenían significación estadística; no obstante, el método analítico de HPLC con detección radiométrica indicó que algunos productos se habían formado en las muestras de 32 semanas. En 26 de las 42 muestras analizadas, se identificaron entre uno y tres de estos picos. Se está trabajando para identificar estos productos. Es probable que el BDE-47 tenga el potencial de degradarse con mucha lentitud en condiciones anaeróbicas.

Diversos estudios que utilizaron núcleos de sedimento muestran que los congéneros de pentaBDE depositados en sedimentos marinos europeos a principios de los años setenta aún se encuentran presentes en cantidades significativas; esto indica una elevada persistencia en sedimentos (Covaci y otros 2002a, Nylund y otros 1992, Zegers y otros 2000, Zegers y otros 2003). La producción industrial y el uso en Europa se iniciaron a principios de los setenta, con una reducción en años más recientes. Esto se refleja en los perfiles de los núcleos de sedimentos: no se había registrado presencia antes de esa fecha; en fechas posteriores se registra un incremento en los niveles y, en años más recientes, una nivelación paulatina. En los estudios más recientes (Zegers y otros 2003), se estudiaron núcleos de sedimentos de Noruega, Países Bajos y Alemania. Las concentraciones de PBDE, normalizadas con respecto al contenido de carbono orgánico total, se ubicaron entre 10-20 $\mu\text{g/g}$ de carbono total.

2.2.2 Bioacumulación

2.2.2.1 Estudios sobre bioacumulación y biomagnificación en redes alimentarias locales

Diversos estudios se han centrado en el potencial de bioacumulación y biomagnificación del pentaBDE. Los estudios muestran un incremento de las concentraciones en la biota con niveles tróficos crecientes en las redes alimentarias pelágicas y del Ártico. Los factores calculados de bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación indican el potencial del pentaBDE de bioacumulación y biomagnificación. En la Tabla 2.4, se resumen los valores calculados en la bibliografía. El coeficiente de partición octanol/agua ($\log K_{ow}$) del pentaBDE en dichos estudios es de 6,5 – 7,4. Los estudios más recientes se describen en el texto que sigue.

Tabla 2.4 Factores calculados de bioconcentración (BCF, por sus siglas en inglés), bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés), y biomagnificación (BMF, por sus siglas en inglés) de un pentaBDE (BDE-99) en la bibliografía de estudios ambientales de redes alimentarias pelágicas y del Ártico. Los datos se calculan utilizando las concentraciones medias en peso de lípidos, excepto en el caso del estudio efectuado por Sørmo y otros 2006; en este caso, los valores entre paréntesis son BMF calculados a partir de las concentraciones medias en todo el cuerpo.

Variable	Organismo	Área	Valor	Referencia
BCF	<i>Cyprinus carpio</i>	Japón	17 700	CITI, 2000
BAF	<i>Dreissena polymorpha</i>	Lago Mälaren, Suecia	1,8	Lithner y otros 2003
BMF	Huevos de arao/arenque	Mar Báltico	17	Sellström 1996
	Foca gris/arenque	Mar Báltico	4,3	Sellström 1996
	Salmón/espadín	Mar Báltico	10	Burreau y otros 1999
				Burreau y otros 2000
	Salmón/espadín	Mar Báltico	5,9	Burreau y otros 2000
				Alaee y otros 2002
	Salmón del Atlántico/arenque pequeño	Mar del Atlántico Norte Lago Ontario, Canadá	3,8	Alaee y otros 2002
	Plancton de red/organismos bentónicos	Lago Ontario, Canadá	7,1	Sørmo y otros 2006
	Organismos bentónicos/Peces forrajeros		0,8	Sørmo y otros 2006
	<i>T. libellula</i> /copépodos	Svalbard, Ártico noruego	0,65 (1,3)	Sørmo y otros 2006
	<i>G.wilkitzkii</i> /copépodos	Svalbard, Ártico noruego	47,6 (19,0)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/copépodos	Svalbard, Ártico noruego	2,1 (1,6)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/ <i>T. inermis</i>	Svalbard, Ártico noruego	1,9 (1,2)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/ <i>T. libellula</i>	Svalbard, Ártico noruego	3,4 (1,3)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/ <i>G.wilkitzkii</i>	Svalbard, Ártico noruego	0,04 (0,1)	Muir y otros 2006
	Foca anillada/ <i>T. inermis</i>	Svalbard, Ártico noruego	26,8 (54,5)	Muir y otros 2006
	Foca anillada/ <i>T. libellula</i>	Svalbard, Ártico noruego	43,1 (60,0)	Muir y otros 2006
	Foca anillada/ <i>G.wilkitzkii</i>	Svalbard, Ártico noruego	0,6 (3,9)	Muir y otros 2006
	Foca anillada/Bacalao polar	Svalbard, Ártico noruego	13,7 (56,6)	
			0,3 (0,29)	
Oso polar/foca anillada	Svalbard, Ártico noruego	3,4		
		11		
Oso polar/foca anillada	Ártico noruego	8,0		
Oso polar/foca anillada	Ártico canadiense	1,0		
Oso polar/foca anillada	Ártico canadiense	5,9		
Oso polar/foca anillada	Groenlandia			
Oso polar/foca anillada	Svalbard,			
Oso polar/foca anillada	Ártico noruego			

En un estudio de mayor envergadura llevado a cabo en la ciudad de Estocolmo, Suecia y sus alrededores (Lithner y otros 2003), se incluyeron análisis de PBDE en mejillones cebra (*Dreissena polymorpha*). Se recogieron mejillones de un sitio de referencia y se los transplantó en canastas a otros sitios corriente abajo, en el Lago Mälaren, Saltsjön y diversos lagos más pequeños. Existe una corriente de agua dulce que fluye desde el Lago Mälaren, luego atraviesa Estocolmo y por último pasa al Mar Báltico, que es salado, a través de Saltsjön. Se identificaron cinco congéneros de PBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-154). El patrón de congéneros estaba

dominado por el BDE-47 y el BDE-99 (cuatro y cinco iones de bromuro, respectivamente) y era similar al producto técnico pentaBDE. Los factores de bioacumulación (BAF) de los diversos compuestos estudiados se estimaron utilizando datos de partículas en suspensión recogidas en 1998-99 en trampas para sedimento, en los mismos sitios, en Riddarfjärden y Saltsjön (Broman y otros 2001). Se dio por supuesto que las concentraciones de partículas en suspensión reflejan las concentraciones del agua. Los BAF se calcularon utilizando las concentraciones en peso de lípidos en mejillones y concentraciones basadas en carbono orgánico en las partículas en suspensión.

Por comparación con otros compuestos (PCB, DDT, HCB), los BDE tenían los factores de bioacumulación más elevados, desde 1 hasta 2. El factor de bioacumulación (= nivel en mejillones/nivel en partículas en suspensión) del pentaBDE fue de 1,8.

En las concentraciones de BDE-47 y BDE-99 en la red alimentaria pelágica del Lago Ontario se observan concentraciones crecientes al subir en la posición trófica (Alaee y otros 2002). En este estudio, se identificaron concentraciones de PBDE en muestras de archivo de plancton, *Mysis*, *Diporeia*, pinchagua, pejerrey, charrascos (*cottus ricei*) y truchas de lago recogidas en 1993. También se investigó la trofodinámica de los PBDE en la red alimentaria pelágica del Lago Ontario. La red alimentaria pelágica del Lago Ontario está integrada por tres niveles tróficos. La trucha de lago (*Salvelinus namaycush*) es una especie de pez superpredador en el Lago Ontario, que se alimenta de peces forrajeros, como la pinchagua (*Alosa pseudoharengus*), el pejerrey arco iris (*Osmerus mordax*) y el *Cottus cognatus*; a su vez, estos peces se alimentan de *Mysis* y *Diporeia*, que se alimentan de fitoplancton, y zooplancton identificado como plancton de red. Las concentraciones eran crecientes en cada escalón hacia arriba de la cadena alimentaria. La excepción a esta tendencia fue la biomagnificación del BDE-99 de organismos bentónicos a peces forrajeros, con un factor de biomagnificación de 0,8. Esto constituye una indicación de la descomposición del BDE-99. De hecho, el perfil de PBDE en el plancton –*Mysis* y *Diporeia*– era similar a la formulación de pentaBDE; esto indica que el BDE-99 se bioacumula en los invertebrados y comienza a ser metabolizado por los peces forrajeros.

En la sección 2.3.5 se analizan más estudios de metabolismo que involucran desbromación reductiva.

Whittle y otros (2004) llevaron a cabo estudios de los niveles de PBDE en las comunidades de peces del Lago Ontario y el Lago Michigan, en 2001 y 2002, y evaluaron la biomagnificación en la red alimentaria pelágica local (plancton de red/*Mysis*/*Diporeia* peces forrajeros (pejerrey/*Cottus ricei*/pinchagua) trucha de lago. Su análisis, que incluyó un total de cuarenta y un congéneros de PBDE, demostró que los BDE 47, 99 y 100 eran prominentes en cada nivel trófico. Los factores de biomagnificación (BMF), que representan el total de los PBDE de peces forrajeros a truchas de lago, abarcaban desde 3,71 hasta 21,01 en el Lago Michigan, y desde 3,48 hasta 15,35 en el Lago Ontario. El BMF de plancton a pinchagua era de 22,34 en el Lago Ontario.

Un estudio reciente de la cadena alimentaria del Ártico (Sørmo y otros 2006) arrojó los mismos resultados que el estudio de Alaee. En una cadena alimentaria marina del Ártico se investigaron concentraciones de PBDE; la cadena estaba integrada por cuatro especies de invertebrados, bacalao polar (*Boreogadus saida*), focas anilladas (*Pusa hispida*) y osos polares (*Ursus maritimus*). Los PBDE más abundantes, BDE-47 y BDE-99, se hallaron en concentraciones detectables aun en el zooplancton, el nivel trófico inferior examinado en este estudio. La mayor parte de los PBDE investigados se biomagnificaban en función del nivel trófico en la cadena alimentaria. Una excepción notable se verificó en el nivel trófico más alto, el oso polar, en el que se observó que sólo el BDE-153 se incrementaba con respecto a su presa principal, la foca anillada; esto indica que los

osos polares parecen ser capaces de metabolizar y biodegradar la mayor parte de los PBDE. Los autores sugieren que esta discrepancia en el destino de los PBDE entre las distintas especies puede relacionarse con la mayor inducción de actividades de detoxificación oxidativa en el oso polar. Las tasas de absorción y desbromación posiblemente sean más importantes para las tasas de bioacumulación de PBDE en el zooplancton, el bacalao polar y las focas anilladas. El BDE-99 no mostró biomagnificación del zooplancton pelágico al bacalao polar, probablemente como consecuencia del metabolismo intestinal o tisular del BDE-99 en los peces. Además, en el zooplancton pelágico, no hubo incremento en las concentraciones de los copépodos calanoides a *T. libellula*. Para evaluar los factores de biomagnificación se utilizaron las concentraciones de PBDE en peso de lípidos y en cuerpo completo. Las concentraciones en cuerpo completo arrojaron los factores de biomagnificación más realistas, dado que los factores de biomagnificación derivados de las concentraciones en peso de lípidos parecen confundirse debido a la gran variabilidad del contenido de lípidos en los tejidos de las especies investigadas. Este estudio demuestra que los pentaBDE han alcanzado concentraciones mensurables aun en los niveles tróficos inferiores (invertebrados y peces) en el Ártico, y que se biomagnifican en la cadena alimentaria del oso polar.

Se hallaron éteres de difenilo polibromado (PBDE) en el tejido adiposo de osas polares adultas y subadultas examinadas entre 1999 y 2002 en subpoblaciones del Ártico canadiense, el este de Groenlandia y Svalbard, y en osos machos y hembras examinados entre 1994 y 2002 en el noroeste de Alaska (Muir y otros 2006). Sólo cuatro congéneros (BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-153) fueron detectados regularmente en todas las muestras. El BDE-47 fue el principal congenero de PBDE: representó desde el 65% hasta el 82% de la Σ PBDE. La edad no fue una covariante significativa para los PBDE individuales o la Σ PBDE. En general, se hallaron proporciones más elevadas de BDE-99, BDE-100 y BDE-153 en muestras del Ártico canadiense que en las de Svalbard o el área de Alaska del Mar de Chukchi y de Behring. Se encontró que los cuatro grandes congéneros de PBDE se biomagnificaban de las focas anilladas a los osos polares. Los factores de biomagnificación oso polar-foca fueron relativamente constantes, pese a las grandes distancias entre los diversos sitios. Las excepciones fueron los factores de biomagnificación de BDE-99, BDE-100 y BDE-153 en el este de Groenlandia, donde se hallaron factores más bajos que en todos los demás sitios. Esto puede implicar diferencias en la transformación de los PBDE en la red alimentaria marina que llega a los osos polares, o puede deberse a diferencias en las redes alimentarias. Se han advertido diferencias entre especies en la bioacumulación y la biotransformación del PBDE en peces; esto podría dar lugar a diferencias en los patrones de congéneros en los mamíferos que se alimentan de peces y sus predadores.

Se llevaron a cabo estudios de la biomagnificación de triBDE a decaBDE en tres cadenas alimentarias diferentes, dos en el Mar Báltico y una en el Océano Atlántico (Law 2005). Todos los congéneros de triBDE hasta heptaBDE se biomagnificaron, pero la biomagnificación máxima se registró para los pentaBDE.

Matscheko y otros (2002) investigaron la acumulación de siete PBDE, de ocho PCB y de dibenzoparadióxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) por parte de lombrices de tierra recogidas en suelos suecos en primavera y otoño del año 2000. Los lugares seleccionados para el muestreo fueron tierras agrícolas que recibían aplicaciones de barros cloacales, y un campo inundado por un río con contenido conocido por contener las sustancias buscadas en sus sedimentos. Los sitios de referencia eran suelos rurales y urbanos sin fuentes conocidas de las sustancias buscadas, con excepción de los niveles de fondo. Se recogieron lombrices de tierra (principalmente *Lumbricus terrestris*, *Lumbricus spp*, *Aporrectodea caliginosa*, *A. rosea* y *Allolobophora chlorrotic*) de todos los sitios escogidos; se las privó de alimentos durante 24 horas para eliminar todo contenido en los intestinos, y luego se las analizó para detectar

la presencia de las sustancias buscadas. Se calcularon los factores de acumulación biota-suelos (BSAF, por sus siglas en inglés) como el coeficiente de la concentración de la sustancia buscada en los lípidos de las lombrices, con respecto a la concentración en la materia orgánica de los suelos. Los BSAF de BDE-47, BDE-66, BDE-99 y BDE-100 abarcaron de 1 a 10. Fueron comparables a los identificados para los PCB, pero más elevados que los de los PCCD/F. En un sitio agrícola se identificaron BSAF de más de 10; allí, se calcularon factores de 11, 18 y 34 para BDE 99, 47 y 100 respectivamente. No se utilizaron los datos recogidos para BDE-153, BDE-154 y BDE-183, pues se consideró que los niveles en las lombrices blanco eran inaceptables por lo elevados.

2.2.2.2 Resultados de la vigilancia que indican bioacumulación

Una amplia gama de estudios muestra concentraciones preocupantes en los superpredadores. Los niveles elevados en los superpredadores habitualmente indican el potencial de un compuesto de bioacumularse en la cadena alimentaria del súperpredador.

Diversos estudios (Jaspers y otros 2004, Herzke y otros 2005, Lindberg y otros 2004, D`Silva y otros 2004, Law y otros 2005, Sinkkonen y otros 2004, Sellström y otros 2003) indican que el pentaBDE tiene amplia presencia en las aves superpredadoras de Europa, como el halcón peregrino (*Falco peregrine*), el esmerejón (*Falco columbarius*), el azor (*Accipiter gentiles*), el águila dorada (*Aquila chrysaetos*) y el buitre (*Buteo buteo*). Se detectaron niveles elevados en huevos de superpredadores: el águila marina de cola blanca, el halcón peregrino, el águila pescadora y el águila dorada (Herzke y otros 2005, Lindberg y otros 2004). También se detectaron niveles elevados en marsopas comunes (*Phocoena phocoena*) europeas (Thron y otros 2004 y Covaci y otros 2002).

En el Ártico, el pentaBDE se detecta en niveles elevados en las aves y los mamíferos superpredadores (Verrault y otros 2005, Verrault y otros 2004, Norström y otros 2002, Herzke y otros 2003, Vorkamp y otros 2004a y b, Wolkers y otros 2004, Thron y otros 2004, Thomas y otros 2005, Ikonomou y otros 2002), por ejemplo, el gavión hiperbóreo (*Larus hyperboreus*), el oso polar (*Ursus maritimus*), las focas anilladas (*Phoca hispida*) y las ballenas beluga (*Delphinapterus leucas*).

2.2.3 Transporte a gran distancia en el medio ambiente

2.2.3.1 Estudios ambientales sobre transporte y distribución

Existen diversos factores que indican que se produce el transporte transfronterizo a gran distancia de pentaBDE en el medio ambiente. El compuesto tiene una alta persistencia en el aire, con un período de semivida de entre 11 y 19 días (Palm y otros 2002, Vulykh y otros 2004). Los estudios de vigilancia han detectado una presencia extendida en la atmósfera europea (ter Shure y otros 2004, Lee y otros 2004, Jaward y otros 2004, Harrad y Hunter 2004, Harrad y otros 2004), y en el Ártico (AMAP 2002 y AMAP 2005, Peltola y otros 2001).

Entre 1997 y 1999, se realizaron muestreos del aire en la región de los Grandes Lagos de América del Norte, cuyos resultados fueron informados en Strandberg y otros (2001). En todas las muestras tomadas en cuatro lugares se detectó la presencia de compuestos del PBDE, principalmente de BDE-47 y BDE-99, con muy pocas variaciones a lo largo del período. Las concentraciones de PBDE abarcaron desde 5 pg/m³ cerca del Lago Superior a alrededor de 52 pg/m³ en Chicago. A la temperatura de recolección, 20±3oC, aproximadamente el 80% de los congéneros de tetrabromo

estaban en fase gaseosa, pero el 70% de los congéneros de hexabromo estaban asociados con partículas.

Los resultados del extremo norte de la zona del Pacífico abarcaron material en partículas recogido durante el período julio-septiembre de 2003 desde el Mar de Bohai hasta el Ártico superior, a 37° - 80° N (Xin-Ming Wang y otros 2005). Los congéneros dominantes fueron BDE-47, BDE-99, BDE-100 (todos presentes en la mezcla penta comercial) y BDE-209, en concentraciones decrecientes desde las latitudes medias a las altas, probablemente, según los autores, a raíz de la dilución, deposición y descomposición de los PBDE durante el transporte a larga distancia. Las concentraciones totales de PBDE oscilaban entre 2,25 – 198,9pg/m³, con una media de 58,3 pg/m³. Se cree que la fuente de los PBDE está en el continente norteamericano, desde donde se destilan hacia una "trampa de frío" en el Ártico.

Al evaluar la dispersión del pentaBDE en el medio ambiente, el énfasis debe ponerse en el transporte a larga distancia, especialmente hacia las regiones árticas. No obstante, hay cada vez más información acerca de la dispersión de la sustancia y sus congéneros relacionados dentro de las regiones. Los resultados de las muestras de aire tomadas en la zona sur de Ontario en la primavera del año 2000, antes del período de brotación, indicaron concentraciones de PBDE del orden de los 88 - 1250 pg/m³, y la predominancia de los congéneros más livianos (DBE-17, -28 y -47) (Gouin y otros 2002). Las concentraciones disminuyeron a 10-20 pg/m³, un cambio que los investigadores han atribuido, en primer lugar, al mejoramiento de los niveles provocado por la culminación de las nieves de invierno, seguido por la posible sorción del follaje emergente. Otros estudios realizados en Ontario (Harner y otros 2002) revelaron que los niveles de PBDE totales en el aire estaban en el orden de 3,4-46 pg/m³. En un estudio posterior, se examinaron las películas orgánicas de las ventanas de interiores y de exteriores en el sur de Ontario para evaluar el contenido de PBDE (Butt y otros, 2004). Si bien en el contenido de PBDE predominaba el BDE-209 de la mezcla decabromo, había cantidades importantes de los congéneros que derivan de la mezcla pentaBDE. El cálculo inverso arrojó concentraciones totales de PBDE en el aire exterior de 4,8 pg/m³ y de 42,1 pg/m³ para el aire del interior.

Jaward y otros (2004a) estudiaron un total de 71 muestras pasivas de aire, utilizando dispositivos de membrana semi-permeable, para detectar ocho congéneros de BDE (BDE-28, BDE-47, BDE-49, BDE-75, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-154), durante un período de seis semanas en el año 2002, en lugares remotos, rurales y urbanos en 22 países de Europa. Se detectaron BDE en aproximadamente el 50% de las muestras, y las concentraciones equivalentes a la Σ BDE en el aire, estimadas a partir de los datos del muestreo pasivo, oscilaron entre 0,5 y 250 pg/m³. El foco de las concentraciones más elevadas fue el Reino Unido, que tiene un historial de producción de PBDE y también ha sido un usuario importante de las fórmulas de PBDE, debido a las estrictas reglamentaciones contra incendio que rigen en el país. El Reino Unido es claramente una fuente regional de BDE para la atmósfera europea, y por el contrario, los niveles que llegan a Europa desde el oeste (sobre el Océano Atlántico) son bajos. También se detectaron valores altos en centros urbanos del continente europeo: por ejemplo, en las muestras tomadas en Atenas, Bilthoven (Países Bajos), Ginebra, Milán y Sevilla. Los valores registrados en lugares remotos fueron muy bajos o no detectables, especialmente en Islandia, Irlanda, Noruega y Suecia; los valores en Europa del Este por lo general, también fueron bajos. El BDE-47 y BDE-99 contribuyeron casi el 75% de la Σ BDE, similar a la proporción presente en el producto técnico Bromkal 70-5DE PentaBDE.

En los Estados Unidos, se utilizaron muestreadores de gran volumen para examinar las concentraciones de compuestos PBDE gaseosos y partículas, en cinco lugares (urbano, semiurbano, agrícola y remoto) desde la región central hasta el Golfo de México, cada doce días durante 2002-

2003 (Hoh y Hites 2005). En Chicago, la concentración media de los PBDE totales fue de 100 ± 35 pg/m^3 , entre 3 y 6 veces más alta que las de otros sitios, y significativamente más alta que las mediciones tomadas entre 1997 y 1999 (Strandberg y otros 2001). En el sitio de muestreo en Chicago, la concentración media de pentaBDE fue de 31 pg/m^3 , entre 2 y 4 veces más alta que en los demás lugares.

Los resultados del modelo de fugacidad indican que los PBDE se particionan principalmente en carbono orgánico en el suelo y los sedimentos, y que la persistencia dependerá en gran medida de los índices de degradación en estos medios (aunque no son muy conocidos). En el aire y en el agua existe sólo una pequeña proporción de los PBDE. Si éste es el caso, parecería que estos compuestos tienen un potencial limitado de transporte atmosférico a gran distancia (Prevedouros y otros 2004a, Gouin y Harner 2003). Esto se corresponde con la afinidad del pentaBDE con el carbono, su baja solubilidad en agua ($1,0 \text{ } \mu\text{g/l}$) y su baja presión de vapor ($7,6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$). No obstante, Gouin y Harner (2003) sugieren que debido a sus propiedades físico-químicas, los PBDE pueden experimentar un intercambio activo superficie - aire como resultado de la fluctuación de las temperaturas estacionales y diurnas. Posteriormente, esto podría dar lugar al potencial de los PBDE para el transporte atmosférico a gran distancia a través de una serie de saltos por deposición y volatilización, un fenómeno conocido como “efecto saltamontes”. Este supuesto está sustentado en los datos ambientales. Lee y otros (2004) detectaron concentraciones de BDE en la atmósfera, en dos sitios rurales/semirurales en Inglaterra, y en un sitio remoto en la costa occidental de Irlanda, en el 2001 y en el 2000, respectivamente. Las concentraciones de la ΣBDE en Mace Head, Irlanda, fueron de 0,22 a $5,0 \text{ pg/m}^3$, con una media de $2,6 \text{ pg/m}^3$, y se controlaron principalmente por advección. Las concentraciones de la ΣBDE en Hazelrigg (noroeste de Inglaterra) fueron de 2,8 a 37 pg/m^3 , con una media de 12 pg/m^3 , y en Chilton (sudoeste de Inglaterra) fueron de 3,4 a 33 pg/m^3 , con una media de 11 pg/m^3 . El perfil del congénero fue, en promedio, similar al del pentaBDE comercial. Durante el verano, en los dos lugares de Inglaterra, la temperatura influyó marcadamente en las concentraciones de PBDE, lo que indica que los procesos de intercambio tierra-aire juegan un papel muy importante en la determinación de las concentraciones atmosféricas.

Se identificaron las concentraciones de PBDE en muestras de suelo recogidas a lo largo de una sección transversal latitudinal a través del Reino Unido y Noruega, en zonas boscosas remotas/rurales (de coníferas y árboles de hoja caduca) y en zonas de pastoreo (Hassanin y otros 2004). Las concentraciones de la ΣBDE oscilaron entre 65 y 12.000 ng/kg de peso seco. Los congéneros de BDE: BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-154, que abarcan la mayor parte de los componentes del pentaBDE comercial, predominaron en el patrón de congéneros promedio en los suelos. Esto se interpretó como una comprobación de que la transferencia de los congéneros de los materiales tratados con el producto comercial, desde la fuente al aire y luego al suelo, se produce básicamente con la misma eficiencia, y que existe muy poca degradación de los congéneros por procesos que actúan ya sea durante el transporte atmosférico o dentro de los mismos suelos. Se comprobó el fraccionamiento latitudinal de los congéneros del BDE, con cantidades relativas de BDE-47 y un aumento de los congéneros más livianos hacia el norte (al incrementar la distancia desde las áreas fuente), mientras que disminuía la proporción del BDE-99 y de los congéneros más pesados. Al graficar las concentraciones de los congéneros de BDE con respecto al porcentaje de materia orgánica del suelo, se obtuvieron distintas pendientes para los distintos congéneros. En general, se observaron pendientes más pronunciadas para los congéneros más livianos, como el BDE-47, lo que indica que han experimentado un cierto grado de intercambio aire-superficie (“saltos”); en tanto, las de los congéneros más pesados, como el BDE-153, fueron cercanas a cero, lo que indica que tras la deposición el suelo los retiene en forma más efectiva. Un estudio japonés detectó variaciones estacionales en la partición de PBDE entre la fase gaseosa y la particulada. La fracción de las partículas de PBDE en las muestras recogidas en invierno fue mayor

que las recogidas en verano (Hayakawa y otros 2004). Se estima que el pentaBDE se transporta en el medio ambiente principalmente al ser absorbido en partículas, debido a su baja volatilidad, baja solubilidad y elevada afinidad con los compuestos de carbono. Existen resultados de estudios ambientales que indican que los PBDE se transportan en partículas aéreas, y que son susceptibles a la deposición húmeda (ter Schure y otros 2004a, ter Schure y Larsson 2002). El transporte adicional depende del destino de las partículas. El destino tras la deposición en la tierra depende del nivel de erosión eólica, que puede variar según la estación. El destino tras la deposición en el mar depende de procesos oceanográficos, tales como la estratificación del agua y el transporte impulsado por las corrientes en las capas superficiales.

Ter Schure y otros (2004a) recogieron muestras de aire y de deposición atmosférica a granel en la isla de Gotska Sandön, en el Mar Báltico propiamente dicho, durante un período de 10 semanas en el otoño de 2001. El sitio para el muestreo fue seleccionado por su posición central en el mar Báltico, y por la ausencia de fuentes locales puntuales de contaminación. Se determinaron diez congéneros de PBDE (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 y BDE-209). La mediana de las concentraciones de la Σ BDE (la Σ BDE es la suma de las concentraciones de los congéneros identificados en cada estudio) fue de 8,6 mg/m³, y los BDE estaban asociados principalmente con partículas. La comparación con respecto a los niveles de PCB en la atmósfera indicó que, a medida que las concentraciones de PCB en el aire del Báltico han ido disminuyendo, la entrada de compuestos BDE por deposición atmosférica al Báltico propiamente dicho actualmente excede la de PCB por un factor de casi 40 veces.

Se identificaron compuestos BDE en precipitaciones caídas en el sur de Suecia, durante un período de dos semanas en el año 2000 (ter Schure and Larsson, 2002). Durante el muestreo se separaron las fases asociadas a partículas de la "disuelta", y se observó que $65 \pm 18\%$ de la Σ BDE estaba asociada a partículas. La concentración media ponderada por volumen de la Σ BDE (nueve congéneros) en agua de lluvia fue de 209 pg/l, y el índice de deposición total fue de 2 ± 1 ng Σ BDE/m²/día. En el perfil de congéneros en ambas fases de la deposición total predominó el BDE-209, seguido por BDE-47, BDE-99 and BDE-183, que representan el aporte de las tres formulaciones comerciales de PBDE. Los autores observaron que los BDE asociados a partículas son extraídos en forma efectiva durante precipitaciones de poca envergadura, y que el acarreo de partículas es un importante mecanismo para la deposición húmeda de los BDE.

El EMEP ha llevado a cabo una evaluación modelizada del potencial para el transporte atmosférico transfronterizo a gran distancia y la persistencia del pentaBDE. Se estimó que los valores del potencial de transporte a gran distancia están fuertemente influidos por procesos ambientales tales como la degradación, la deposición, la partición gas/partículas y el intercambio gaseoso con la superficie subyacente. Se observó que el principal proceso de remoción de la atmósfera para los dos congéneros BDE-47 y BDE-49 es la deposición a la tierra y al agua de mar, con valores de 78% a la tierra y 15% al mar para el BDE-47 y 77% a la tierra y 21% al mar para el BDE-99. Sólo se degradó el 7% del BDE-47 y el 2% del BDE-99. El período de semivida en aire se calculó en 7 días para el BDE-47, y 11 para el BDE-99. Los resultados mostraron una distribución espacial de BDE-47 que cubre el Ártico, Europa, el Mar Mediterráneo y el norte de África. El BDE-99 se disemina a mayores distancia, y se extiende por el Ártico, el océano Atlántico, Asia y África. Se calcularon las distancias de transporte (DT) para ambos congéneros. Éstas fueron de 2300 km para el BDE-47 y de 2800 km para el BDE-99 (EMEP 2004).

Wania y Dugani (2003) examinaron el potencial para el transporte a gran distancia de los PBDE mediante diversos modelos (TaPL3-2.10, ELPOS-1.1.1, Chemrange-2, y Globo-POP-1.1), y varias propiedades físicas y químicas, por ejemplo solubilidad en agua, presión de vapor, log Kow, log

Koa, log Kaw, y los períodos estimados de semivida en diversos medios. Observaron resultados comparables en todos los modelos: el éter de tetrabromodifenilo demostró el mayor potencial de transporte atmosférico, y el éter de decabromodifenilo, el menor. Los investigadores estimaron valores de distancia de transporte característica (DTC) de 1113 a 2483 km para el congénero tetrabromo, 608 a 1349 para el pentabromo, 525 a 854 para el hexabromo, y 480 a 735 para el decabromo. La DTC se define como la distancia recorrida por una masa de aire hasta que se extrae 1/e (aproximadamente el 63%) de la sustancia química, por procesos de degradación o deposición (Gouin y Mackay 2002).

La evaluación de riesgo de la UE (UE 2000) concluyó que la mayor parte de las emisiones termina en el suelo. Del suelo, se estima que el pentaBDE se desplaza principalmente a través de lixiviación con agua en la fracción de sólidos en suspensión, o a través de la erosión eólica donde ésta se produce. Una pequeña porción de la sustancia en el suelo puede volatilizarse, especialmente en la estación cálida, de modo que éste puede ser considerado un mecanismo de transporte alternativo plausible, además de la volatilización y el transporte advectivo identificados en la literatura. Si bien el pentaBDE tiene una baja solubilidad en agua, se lo ha detectado en lagos y mares, y puede ser transportado por agua en las fases soluble y particulada (Peltola y otros 2001). La presencia en aves migratorias y peces indica la posibilidad de transporte mediante la migración de animales, pero la vía principal parece ser a través de la atmósfera.

2.2.3.2. Niveles en áreas remotas

Los niveles detectados en la atmósfera, biota y medio ambiente del Ártico son sólidos indicadores del potencial de los pentaBDE para el transporte a gran distancia (Verreault y otros 2005, Verreault y otros 2004, Norstrøm y otros 2002, Herzke y otros 2003, Vorkamp y otros 2004a y b, Wolkers y otros 2004, Thron y otros 2004, Thomas y otros 2004, Ikomomou y otros 2002, Christensen y otros 2002, de Wit y otros 2004, AMAP 2002 y AMAP 2005).

Hay varios estudios que muestran la presencia de pentaBDE también en áreas remotas de Europa (Vives y otros 2004, Hassanin y otros 2004 y Zenegg y otros 2003). Se considera que los niveles en regiones remotas son una indicación de transporte a larga distancia.

Se ha detectado pentaBDE (como BDE total) en el aire del Ártico ruso y canadiense, en concentraciones de hasta 28 pg/m³ (Alaee y otros 2002). Strandberg y otros (2001) informaron concentraciones de PBDE totales (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-190 y BDE-209) en el aire de la zona de los Grandes Lagos durante el período 1997-1999. Las concentraciones promedio basadas en cuatro muestras de cada una de las cuatro locaciones variaron de 4,4 pg/m³ cerca del Lago Superior en 1997 a 77 pg/m³ en Chicago en 1998. La concentración promedio de PBDE totales en el aire (1997, 1998 y 1999) para los sitios de muestreo varió de 5,5 a 52 pg/m³. Los congéneros tetra- y pentabromo constituyeron aproximadamente el 90% de la masa total de PBDE en este estudio. A 20±3°C, alrededor del 80% de los congéneros tetrabromo y 55-65% de los congéneros pentabromo estaban en la fase de vapor, en tanto alrededor del 70% de los congéneros hexabromo se observaron asociados a la fase particulada.

Se llevó a cabo un estudio más amplio que detectó BDE en truchas (tres especies), en once lagos de alta montaña en Europa (entre 566 a 2485 m de altitud) (Vives y otros, 2004). Estos lagos se seleccionaron en función de su distancia a fuentes locales de emisión contaminante, y se consideró que la única fuente de BDE para estos lagos era resultado del transporte atmosférico y la deposición. Los principales congéneros identificados (de los 39 determinados) fueron BDE-47 y BDE-99, seguidos por BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-28; estos congéneros se observaron

en la totalidad de las muestras analizadas. Las mayores concentraciones de la Σ BDE en el hígado y músculos de peces se observaron en Lochnagar, Escocia, con 1,2 y 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo, respectivamente (177 y 366 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en base lipídica). No se observó correlación alguna entre la presencia de estos compuestos y la altitud, latitud ni temperatura, y los autores infirieron que la distribución ambiental de los BDE no ha alcanzado aún un estado estacionario.

2.3 Exposición

2.3.1 Niveles

El pentaBDE está ampliamente diseminado en el medio ambiente mundial. Existe gran cantidad de datos de control con niveles detectados en aves marinas y terrestres, mamíferos marinos y terrestres, sedimentos, suelo, mariscos y peces. Un estudio global realizado por Ueno y otros (2004) sobre la presencia de pentaBDE en atunes listados (*Katsuwonus pelamis*) muestra una amplia difusión en las aguas mar adentro en diversas regiones del mundo. La Tabla 2.5 presenta un panorama de los niveles encontrados en diversas partes del mundo.

La contaminación del medio ambiente y la biota en regiones remotas puede constituir una amenaza a las especies y ecosistemas vulnerables. En el Ártico, junto a otros contaminantes de cuidado, se detecta pentaBDE en niveles elevados en aves y mamíferos superpredadores (Verreault y otros 2005, Verreault y otros 2004, Norström y otros 2002, Herzke y otros 2003, Vorkamp y otros 2004a y b, Wolkers y otros 2004, Thron y otros 2004, Thomas y otros 2004, Ikomomou y otros 2002), lo que demuestra que las redes alimentarias del Ártico están gravemente afectadas. Wolkers y otros (2004) detectaron niveles de pentaBDE en ballenas beluga (*Delphinapterus leucas*) en el Ártico, una especie protegida por el convenio sobre especies migratorias (el Convenio de Bonn). Las concentraciones de la Σ BDE (media geométrica; 22 congéneros) fueron de 234, 161 y 29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en ejemplares juveniles, machos adultos y hembras adultas de ballena beluga.

De hecho, hay altos niveles detectados de pentaBDE en varias especies, con poblaciones de cuidado protegidas por el Convenio de Bonn. Diversos estudios (Jaspers y otros 2004, Herzke y otros 2005, Lindberg y otros 2004, D'Silva y otros 2004, Law y otros 2005, Sinkkonen y otros 2004, Sellström y otros 2003, Kannan y otros 2005, Ramu y otros 2005 y Wolkers y otros 2004) indican que el pentaBDE está ampliamente difundido en halcones peregrinos (*Falco peregrinus*), esmerejones (*Falco columbarius*), azores (*Accipiter gentiles*), águilas doradas (*Aquila chrysaetos*), buitres (*Buteo buteo*), ballenas beluga (*Delphinapterus leucas*), delfines del Irrawaddy (*Orcaella brevirostris*), y delfines de joroba del Indo-Pacífico (*Sousa chinensis*), todas especies protegidas por el Convenio de Bonn. También se han detectado altos niveles de PBDE en huevos de halcón peregrino en Suecia (Lindberg y otros 2004), para los cuales las concentraciones individuales de la Σ BDE llegaban a 39.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso de lípidos, una de las concentraciones más elevadas observadas en animales silvestres hasta el momento.

Las poblaciones de marsopas comunes (*Phocoena phocoena*) en el Mar del Norte y el Báltico están protegidas por el Convenio de Bonn. Los estudios han detectado niveles elevados en estas poblaciones (Thron et al. 2004 y Covaci y otros 2002). En un estudio realizado por Thron y otros (2004), los animales con un deficiente estado corporal (menor espesor medio de la grasa hipodérmica) presentaban concentraciones mucho más altas que otros individuos. Sólo las hembras mostraban concentraciones decrecientes con la edad, lo que indica eliminación a través de la transferencia de las madres a las crías.

La marsopa común, junto al halcón peregrino y el esmerejón, están también en la lista de especies estrictamente protegidas (amenazadas) del convenio para la conservación de la vida silvestre y hábitat naturales europeos (el Convenio de Berna). El águila marina de cola blanca está en la lista de especies amenazadas del Convenio de Berna. Se detectan niveles preocupantes tanto en individuos como en huevos (Herzke y otros 2005). Las ballenas beluga y los delfines de Irrawaddy están incluidos en la lista de especies protegidas (vulnerables). Se observan niveles elevados en delfines de pico blanco (*Lagenorhynchus albirostris*), otra especie amenazada. Las partes de este convenio se han obligado a tomar las medidas apropiadas para garantizar la conservación de las especies amenazadas y vulnerables, y sus hábitats.

Tabla 2.5 Niveles de pentaBDE (BDE-99) en distintas partes del mundo (LW=peso de lípidos, DW=peso seco).

País/Región	Organismo/compartimiento	Niveles de pentaBDE	Referencias	Comentarios
Europa	Atmósfera Fase gaseosa	10-120 pg/m ³	Jaward y otros 2004	22 países
Japón	Atmósfera Particulada Fase gaseosa	0,05-0,9 pg/m ³ 0,05-19 pg/m ³	Hayakawa y otros 2004	Medido en el verano
Suecia	Sedimentos	<0,7-51,4 ng/g DW	Palm y otros 2002	Ríos en fuente puntual
Reino Unido	Suelo	78 – 3200 pg/g DW	Hassanin y otros 2004	
Europa occidental	Sedimentos	<0,2-6,9 ng/g DW	Palm y otros 2002	Estuarios
Japón, Osaka	Sedimentos	9-28 ng/g DW	Palm y otros 2002	
Norte del océano Pacífico	Atún listado	0,18-2,1 ng/g LW	Ueno y otros 2005	
Japón	Atún listado	1,1-1,7 ng/g LW	Ueno y otros 2005	Aguas mar adentro
Mar oriental de China	Atún listado	2,4-4,7 ng/g LW	Ueno y otros 2005	
Taiwán	Atún listado	4,7 ng/g LW	Ueno y otros 2005	Aguas mar adentro
Filipinas	Atún listado	2,1 ng/g LW	Ueno y otros 2005	Aguas mar adentro
Brasil	Atún listado	1,9 ng/g LW	Ueno y otros 2005	Aguas mar adentro
Canadá	Microgado	77 ng/g LW	Law y otros 2003	
Lago Chilika, India	Delfín de Irrawaddy	0,12-0,78 ng/g LW	Kannan y otros 2005	Especies amenazadas
Hong Kong	Delfín de joroba del Indo-Pacífico	33,6-720 ng/g LW	Ramu y otros 2005	Aguas costeras 12% de ΣPBDE
Reino Unido	Delfín de pico blanco	1480 ng/g LW	Law y otros 2003	Especie amenazada
Hong Kong	Marsopa sin aletas	27,6-117,6 ng/g LW	Ramu y otros 2005	Aguas costeras 12% de ΣPBDE
Japón	Oso marino septentrional	2,64-4,56 ng/g LW	Kajiwarra y otros 2004	Costa del Pacífico 12% de ΣPBDE
Svalbard, Ártico noruego	Oso polar	0,7-4,7 ng/g LW	Gabrielsen y otros 2004	
Ártico canadiense	Oso polar	1,04-11,3 ng/g LW	Muir y otros 2006	

Bjørnøya, Ártico noruego	Gavión hiperbóreo	0-7,9 ng/g LW	Herzke y otros 2003	
Noruega	Águila marina de cola blanca	6-184 ng/g LW	Herzke y otros 2005	En huevos. Especie amenazada
Suecia	Halcón peregrino	110-9200 ng/g LW	Lindberg y otros 2004	Especie amenazada
Australia	Ballena cabeza de melón	4,8 ng/g LW	Law y otros 2003	
Canadá	Ballena beluga	108 ng/g LW	Law y otros 2003	Especie vulnerable
Países Bajos	Mejillones	0,3-11 ng/g LW	Law y otros 2003	Agua dulce y marina
Suecia	Ranas	5,6 ng/g LW	De Wit y otros 2004	
Canadá	Zooplankton	0,46 ng/g LW	Law y otros 2003	

2.3.2 Tendencias

La mayoría de los análisis de tendencias muestran un incremento de las concentraciones de compuestos PBDE en el medio ambiente y en humanos desde comienzos de la década de 1970, con un pico observado a mediados de la década de los 90, y una estabilización o nivelación posterior en Europa (Covaci y otros 2002, Fångström y otros 2005, Thomsen y otros 2005 y Knudsen y otros 2005); no obstante, hay un aumento sostenido en el Ártico (Vorkamp y otros 2005, AMAP 2002 y AMAP 2005). Los estudios informan que los pentaBDE muestran la misma tendencia que la Σ PBDE. Este aumento se ha verificado también en América del Norte, en aire, suelo y sedimentos, y en animales silvestres, pero no existen datos suficientes para comentar las tendencias en la población humana.

En la región de Asia-Pacífico, un estudio realizado en osos marinos septentrionales en la costa japonesa del Pacífico muestra que los PBDE aumentaron unas 150 veces entre 1972 y 1994, y luego disminuyeron a alrededor del 50% en 1998 (Kajiwara y otros 2004). Se asume que la reducción de los valores de los PBDE se debe a la suspensión gradual de pentaBDE en Japón en 1990. Los niveles de BDE-99 mostraron el mismo patrón que la Σ PBDE.

El análisis de huevos de gaviota argéntea en archivo (muestras recogidas en 1981, 1983, 1987, 1989, 1990, 1992, 1993, 1996, 1998, 1999 y 2000) permitió a Norstrom y otros (2002) establecer tendencias temporales en las concentraciones de PBDE durante el período de 1981-2000. En los sitios donde se tomaron las muestras, en los lagos Michigan, Huron y Ontario, las concentraciones de éteres de tetra y pentabromodifenilo (es decir, BDE-47, BDE-99 y BDE-100) aumentaron entre 71 y 112 veces en las últimas dos décadas (de 4,7 a 400,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo en el Lago Ontario; de 8,3 a 927,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo en el Lago Michigan; y de 7,6 a 541,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo en el Lago Huron). En los tres lugares se observó un crecimiento exponencial ($r^2 = 0,903 - 0,964$, $p < 0.00001$).

Wakeford y otros (2002) se dedicaron a la recolección de muestras de huevos de gran garza azul en 1983, 1987, 1991, 1996, 1998 y 2000 en el sur de la Columbia Británica, y hallaron que las concentraciones de PBDE totales (la suma de congéneros tetra, penta y hexabromo) habían aumentado de 1,31 a 287 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo entre 1983 y 1996, pero luego cayeron ligeramente

a 193 µg/kg de peso húmedo en 2000. También recogieron muestras de huevos de arao de pico ancho en el norte de Canadá en 1975, 1987, 1993 y 1998, y observaron una tendencia al incremento gradual de las concentraciones de PBDE (la suma de congéneros tetra, penta y hexabromo) en dichos huevos desde 0,43-0,89 µg/kg de peso húmedo en 1975, a 1,83-3,06 µg/kg de peso húmedo en 1998.

Se han detectado PBDE en diversos mamíferos marinos. Alaee y otros (1999) informaron concentraciones promedio de PBDE (diBDE a hexaBDE) en la grasa hipodérmica de mamíferos marinos del Ártico canadiense, de 25,8 µg/kg de lípidos en hembras de foca anillada (*Phoca hispida*), de 50,0 µg/kg de lípidos en los machos, de 81,2 µg/kg de lípidos en hembras de ballena beluga (*Delphinapterus leucus*) y de 160 µg/kg de lípidos en los machos. El congénere predominante fue un éter de tetrabromodifenilo, BDE-47, seguido por el pentabromo BDE-99. Ikonomou y otros (2000, 2000b) informaron concentraciones de PBDE en muestras de biota de la costa occidental y los territorios noroccidentales de Canadá. La mayor concentración de residuos de PBDE totales, 2269 µg/kg de lípidos, se observó en la grasa hipodérmica de una marsopa común del área de Vancouver. Con una concentración de alrededor de 1200 µg/kg, uno de los congéneros, BDE-47, constituía una proporción ligeramente superior a la mitad del total de PBDE de la muestra. Ikonomou y otros (2002a) analizaron las tendencias temporales en los mamíferos marinos del Ártico, mediante la medición de los niveles de PBDE en la grasa hipodérmica de focas anilladas macho de dicha zona a lo largo del período 1981-2000. Se observó un incremento exponencial de las concentraciones medias totales, de 0,572 µg/kg de lípidos en 1981 a 4,622 µg/kg en 2000, un aumento de más de 8 veces con respecto a los valores iniciales. Estos investigadores determinaron que los compuestos penta y hexaBDE aumentan a aproximadamente la misma velocidad, (se duplican en 4,7 y 4,3 años, respectivamente), más rápido que los tetraBDE, para los cuales el tiempo de duplicación es de 8,6 años. Una vez más, el compuesto predominante fue el BDE-47, seguido por el BDE-99 y el BDE-100.

También resultó evidente un marcado incremento en los niveles tisulares de PBDE en las muestras de grasa hipodérmica recogidas en focas del puerto de la Bahía de San Francisco, en el período de 1989 a 1998 (She y otros 2002). En este breve lapso los PBDE totales (la sumatoria de los BDE 47, 99, 100, 153 y 154) se elevaron de 88 µg/kg de lípidos a un máximo de 8325 µg/kg de lípidos. Stern y Ikonomou (2000) examinaron los niveles de PBDE en la grasa hipodérmica de ballenas beluga macho del SE de la Bahía de Baffin durante el período 1982-1997, y observaron un aumento significativo en los niveles de PBDE totales (congéneros tri a hexaBDE). Las concentraciones medias de PBDE totales fueron de alrededor de 2 µg/kg de lípidos en 1982, y alcanzaron un valor máximo de alrededor de 15 µg/kg de lípidos en 1997. El congénere dominante fue el BDE-47, con una concentración media de aproximadamente 10 µg/kg de lípidos en 1997. Los residuos totales de PBDE (no se informan las concentraciones de los congéneros en forma individual) en las muestras de grasa hipodérmica de ballenas beluga del estuario del San Lorenzo recogidas en 1997-1999 alcanzaron a 466 (±230) µg/kg de peso húmedo de grasa hipodérmica en machos adultos, y 655 (±457) µg/kg de peso húmedo de grasa hipodérmica en hembras adultas. Estos valores resultaron aproximadamente veinte veces mayores que las concentraciones en las muestras de beluga recogidas en 1988-1990 (Lebeuf y otros 2001).

Prevedouros y otros (2004) presentaron los resultados de un ejercicio de modelización mediante la variante europea (EVn) del modelo multimedia BETR de destino ambiental para los productos técnicos de pentaBDE. Para predecir las tendencias futuras de concentración atmosférica se utilizó el modelo en su modo dinámico pleno, a lo largo del período 1970-2010. Se estimó que las concentraciones atmosféricas habrían alcanzado un pico alrededor de 1997, y luego una declinación, con un período de semivida de “desaparición” en general de 4,8 años. Las

simulaciones de estado estacionario del modelo en general coincidieron con los datos medidos para BDE-47 y BDE-99. Sin embargo, los datos empíricos para América del Norte presentados anteriormente muestran incrementos continuos en las concentraciones, al menos hasta el año 2000; y así, si bien los resultados del modelo coinciden bastante con ciertos datos europeos, no concuerdan con los datos de América del Norte.

Se analizaron tres núcleos de sedimentos fechados, de locaciones en Europa occidental, para detectar la presencia de 14 BDE (Zegers y otros, 2003). Los núcleos provenientes del fiordo de Drammen (Noruega), del Mar de Wadden (Países Bajos) y del Lago Woserin (Alemania) mostraron un patrón en función del tiempo en la distribución de los BDE desde el comienzo de las formulaciones de PBDE. Se pudieron distinguir dos de las tres formulaciones comerciales. La formulación mezcla-penta está claramente presente desde el inicio de la década de 1970. Esto coincide con los datos de la producción industrial de esta formulación. En los núcleos de los Países Bajos y Alemania, en las capas más recientes se observó una nivelación de las concentraciones de congéneros de BDE asociados con el pentaBDE comercial (1995 y 1997), en tanto las del fiordo de Drammen aún eran crecientes en 1999. La ausencia de cualquier congénere de BDE en las capas más antiguas (más profundas) de los tres núcleos, así como en varias capas de 100 a 150 millones de años de antigüedad provenientes de Kimmeridge, en el Reino Unido, indican que estos congéneros de BDE no se producen naturalmente.

La exposición humana a bifenilpoliclorados y a BDE en Japón en 1980 y 1995 mostró que los niveles de éstos últimos se habían incrementado sustancialmente en el período de veinte años, si bien se observó una gran variación entre regiones. Los congéneros principales detectados en suero fueron BDE-47 y BDE-99. La mayoría de los niveles de PBDE totales se habían más que duplicado, y en una de las áreas se habían multiplicado por 20, con valores para 1995 en el rango de 0,6 a 41,4 ng/g de lípidos (Koizumi y otros 2006).

2.3.3. Biodisponibilidad

Los estudios ambientales sobre biodisponibilidad han detectado captación de pentaBDE en organismos del suelo (Matscheko y otros 2002), organismos que habitan en sedimentos (Magnusson y otros 2003) y en organismos acuáticos (Lithner y otros 2003, Voorspoels y otros 2003, Marsch y otros 2004, Kierkegaard y otros 2004, y Sinkkonen y otros 2004), lo que pone en evidencia la ruta de ingreso del pentaBDE a las redes alimentarias. Se ha detectado la consiguiente bioacumulación y biomagnificación del compuesto, que se describe en la Sección 2.2.2.

Se analizaron suelos, expuestos a los PBDE en diversas formas, para detectar la presencia de BDE-47, BDE-66, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-183 (Matscheko y otros, 2002). También se analizaron lombrices de tierra recogidas en todos los sitios de recolección de muestras del suelo. El perfil de los congéneros de BDE en todas las muestras de suelos estuvo dominado por el BDE-47 y el BDE-99. La acumulación de los compuestos en las lombrices provenientes de los sitios mostró una relación directa entre las concentraciones del suelo y las de las lombrices. Los factores de acumulación biota-suelo de los congéneros BDE-47, BDE-99 y BDE-100 fueron de alrededor de 5 (materia orgánica/lípidos). De esta forma, las lombrices de tierra que viven en suelos contaminados acumulan concentraciones tisulares de BDE, y como estos animales representan la base de la cadena alimentaria terrestre para muchos organismos, esto constituye una vía para la acumulación de BDE en los organismos ubicados en niveles tróficos superiores.

El estuario occidental del río Escalda está sujeto a diversas fuentes presuntas de PBDE, tales como una planta de fabricación de retardantes de llama bromados, el puerto de Amberes, y la industria

textil ubicada aguas arriba. Se compararon las concentraciones en muestras de la biota, que incluyeron cangrejo, langostino, estrellas, peces bentónicos (por ejemplo limanda, gobio, platija o lenguado) y peces gadoideos (como faneca y merluza) del estuario, con las concentraciones en muestras del Mar del Norte belga, por debajo de la boca del estuario (Voorspoels y otros, 2003). Se determinaron ocho congéneros de BDE (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 y BDE-209). Las concentraciones observadas en las muestras del estuario fueron hasta 30 veces superiores a las del Mar del Norte belga, con un gradiente creciente en dirección a Amberes. Las concentraciones del Mar del Norte fueron de 0,02 a 1,5 µg/kg de peso húmedo en invertebrados bentónicos y gobios, de 0,06 a 0,94 µg/kg de peso húmedo en músculo, y de 0,84 a 128 µg/kg de peso húmedo en el hígado de los peces. Los rangos correspondientes obtenidos en las muestras del estuario fueron de 0,2 a 30, 0,08 a 6,9, y de 15 a 984 µg/kg de peso húmedo, respectivamente. Se observó que la relación BDE-99/BDE-100 estaba en gran medida en función de la locación y de la especie, posiblemente debido a diferencias de metabolismo. En langostinos, el valor de esta relación (4:1) fue muy similar al observado en la formulación del Bromkal y en los sedimentos del estuario, y fue similar tanto en los langostinos del Mar del Norte como en los del estuario, lo que supone a la vez que estos congéneros son fácilmente biodisponibles y que los langostinos carecen de la capacidad de metabolizar a ninguno de dichos congéneros. Sobre la base del peso de lípidos, las concentraciones de BDE-47 fueron de 3 a 108 µg/kg de peso de lípidos en las muestras del Mar del Norte, y de 8 a 1550 µg/kg de peso de lípidos en las muestras del estuario. En todas las muestras el congénero más abundante fue el BDE-47, que constituyó del 43 al 75% de la ΣBDE.

Thomas y otros (2004) llevaron a cabo un estudio de equilibrio de entrada-salida de BDE en tres ejemplares juveniles de focas grises en cautiverio. Se alimentó a los animales con una dieta de arenques durante seis meses, y se realizó el estudio en los últimos tres meses de este período. El análisis de BDE se realizó mediante GC-ECNIMS. Se observó una absorción consistentemente elevada (89 - 99%) para todos los congéneros de PBDE estudiados (BDE-28, BDE-47, BDE-49, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-209).

2.3.4 Exposición humana

Los estudios, las evaluaciones y las revisiones a los que se hace referencia en esta sección han demostrado que las principales rutas para la exposición humana son los alimentos y la exposición al polvo en el aire interior en los hogares y lugares de trabajo, debido a los niveles contenidos en productos tales como muebles y dispositivos electrónicos. Para los seres humanos, las principales fuentes alimentarias de pentaBDE son el pescado y los productos agrícolas, y la leche materna lo es para el lactante. Los peces grasos de las áreas contaminadas son una de las principales fuentes (Sjödín y otros 2003). Se ha detectado pentaBDE en diversos alimentos (VKM 2005, Burniston y otros 2003 y Bocio y otros 2003), al igual que en el polvo en ambientes de interiores (Shoeib y otros 2004 y Wilford y otros 2005). Schechter y otros (2004), Schechter y otros (2006), y Huwe y otros (2005) han informado niveles en alimentos en los Estados Unidos. Existen diversas evaluaciones de riesgo en la UE y los Estados Unidos, que estudian la exposición en humanos (VCCEP 2003, COT 2004, VKM 2005). Llegan a la conclusión de que la información disponible sobre exposición o peligros es inadecuada para caracterizar plenamente los riesgos.

Es probable que el polvo hogareño sea una fuente significativa allí donde los muebles, alfombras o aparatos contienen pentaBDE. Este aspecto se analizó en la Sección 2.1.1. No está claro cuáles son las mayores fuentes, y podría haber marcadas variaciones según la dieta y el estilo de vida.

Diversos estudios han detectado niveles de pentaBDE en lodos de aguas residuales (Matscheko y otros 2002, Fabrellas y otros 2004, Motche y Tanner 2004 y Sjödin y otros 2003, Hale 2002). Se considera que los lodos de aguas residuales son uno de los principales receptores de PBDE. La aplicación de lodos residuales a las tierras agrícolas es una de las razones para los niveles detectados de pentaBDE en alimentos. Esto puede explicar los niveles detectados en vegetales y raíces comestibles en estudios experimentales. Los niveles en peces y raíces comestibles pueden ser la fuente de la exposición para los animales domésticos como pollos y cerdos, y la fuente de PBDE en los productos cárnicos para la alimentación humana.

Un estudio global canadiense demostró que el pentaBDE está ampliamente difundido en la leche materna en poblaciones de todo el mundo (Ryan 2004). Hay datos sobre los niveles en suero y leche de humanos de EE.UU., Canadá, México, Japón, la UE, el Ártico y Escandinavia. Un metaanálisis realizado por Hites (2004), con datos publicados hasta mediados de 2003, demostró que los niveles séricos y en la leche en los Estados Unidos eran muy superiores a los encontrados en Europa (~ 35 ng/g contra ~ 2 ng/g de lípidos), y en promedio se duplicaban cada 4-6 años. Los principales congéneros detectados fueron BDE-47 y BDE-99.

Se han observados niveles crecientes desde 1980 a la década del 2000, en la leche materna en Suecia y también en sangre en Alemania y Noruega (Sjödin y otros 2003). Un estudio más reciente llevado a cabo en Suecia (Fångström y otros 2005) evaluó las tendencias temporales de la presencia de éteres de difenil polibromado (PBDE) en la leche materna en el área de Estocolmo. Las muestras combinadas abarcaban el período 1980 a 2004, con énfasis en las muestras de los últimos 10 años. Las concentraciones de BDE-47, BDE-99 y BDE-100 alcanzaron un máximo a mediados de la década de 1990, y actualmente muestran niveles claramente decrecientes. No obstante, las concentraciones aún son mucho más altas que en 1980.

Recientemente se realizó un estudio noruego con el objetivo de completar y ampliar un estudio anterior sobre las tendencias temporales de PBDE en muestras combinadas de suero noruego (Thomsen y otros 2005). Se compararon estos niveles con los de otras muestras humanas provenientes de Noruega, a fin de elaborar un panorama de la carga corporal de PBDE en la población general, de 1977 a 2004. La tendencia temporal de la sumatoria de siete PBDE (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-183) en el suero combinado del estudio actual tiene una coincidencia muy estrecha con los niveles observados por los mismos autores en un estudio previo, salvo para los reservorios de 1991 a 2002, cuyos resultados fueron considerablemente superiores a los esperados a partir de los resultados anteriormente obtenidos de años precedentes y posteriores. Esto resultó sorprendente, ya que los reservorios contenían al menos veinte muestras individuales (con una media de edad de 40 – 50 años). En las muestras de 2002, la media de la sumatoria de siete PBDE es de 3,8 ng/g de lípidos (con exclusión del suero del grupo más joven), y 3,5 ng/g de lípidos en hombres de 25-59 años de edad. En general, para períodos similares los niveles observados en la leche materna parecen ser algo inferiores a los observados en el suero, pero se observa la misma tendencia general. Esto confirma que en estas regiones las cargas de PBDE en el organismo aumentaron rápidamente desde 1977 hasta aproximadamente 1997, pero ahora parecen haberse estabilizado, o incluso disminuido. Esto concuerda con las tendencias observadas en leche materna en Suecia, como indicador de la situación europea, pero puede que no sea válido con respecto a los niveles en América del Norte. Previamente se observó que el nivel de PBDE era alrededor del doble en un reservorio de suero de infantes de hasta cuatro años de edad, comparado con reservorios de suero de personas mayores. Este resultado se confirmó en el estudio noruego. No obstante, en 2002, los niños comprendidos entre los 5 y los 14 años de edad mostraron niveles más altos de PBDE que el adulto promedio.

Las concentraciones contemporáneas de PBDE en Europa y Asia son notablemente similares, con bajos valores de la mediana en base lipídica para todos los países, y variaciones relativamente pequeñas. La situación en América del Norte es completamente distinta, con medianas en estudios individuales en el rango de los 20-50 ng/g de lípidos (Ryan 2004). Sin embargo, en paralelo con las diferencias regionales informadas precedentemente para la biota, los niveles en tejido adiposo mamario extraído de mujeres residentes en el área de la Bahía de San Francisco en 2000 fueron superiores en casi dos órdenes de magnitud con respecto a los informados en leche materna en Suecia (Sjödín y otros 2003). Un estudio más reciente sobre los niveles en tejido adiposo humano en Nueva York fue publicado por Johnson-Restrepo y otros (2005). El estudio de 40 hombres y 12 mujeres de diversas edades y etnias mostró amplias variaciones en las concentraciones de PBDE en lípidos, con medias sustancialmente superiores a las medianas. Las medianas de las concentraciones fueron: BDE-47, 29,3 ng/g de lípidos; BDE-99, 10,3 ng/g de lípidos; BDE-100, 12,0 ng/g de lípidos.

En un estudio preliminar de detección de PBDE en muestras de plasma y leche de mujeres mexicanas, los niveles fueron holgadamente superiores a los niveles europeos de PBDE informados hasta el momento (López y otros 2004). El nivel medio de PBDE (con exclusión de BDE-209) en mujeres mexicanas residentes en áreas urbanas fue de 20 ng/g de lípidos en plasma. Sin embargo, los niveles de las mujeres residentes en áreas rurales de México fueron comparables a los de las mujeres de áreas rurales de Suecia. (Sólo se detectaron niveles de BDE-209 en mujeres residentes en el entorno urbano mexicano).

Ryan (2004) detectó una gran variación en los niveles de la población general en un estudio de Canadá. Los valores se extienden más de tres órdenes de magnitud, con algunos valores que muestran un nivel muy superior. Los niveles detectados en el Ártico canadiense en el estudio de Ryan (2004) eran crecientes. Los valores en leche humana de las Islas Faroe mostraron la misma tendencia (Fängström y otros 2004).

Dos estudios realizados en Australia indicaron que los niveles de PBDE en leche materna y suero sanguíneo son superiores a los de Europa, pero inferiores a los observados en América del Norte (Harden y otros 2004 y 2005).

Tabla 2.6 Datos de los niveles medios de pentaBDE (BDE-99) (ng/g de lípidos) en humanos de distintos lugares del mundo.

Datos	País/Región	Niveles	Referencias	Año	Comentarios
sangre	Países Bajos	0,8	Weiss y otros 2004	se desconoce	
sangre	Noruega	1,0	Thomsen y otros 2004	1999	
sangre	México	2,0	López y otros 2004	2003	Población urbana
sangre	Australia	2,3	Harden y otros 2004	2003	
leche	Alemania	0,2	Harden y otros 2004	2000	
leche	Suecia	0,3	Fängström y otros 2005	2003	Población urbana
leche	México	0,6	López y otros 2004	2003	Población rural
leche	Suecia	0,5	López y otros 2004	2003	Población rural
leche	Reino Unido	0,9	Harden y otros 2004	?	Mediana
leche	Islas Faroe	1,0	Fängström y otros 2004	1999	Población rural
leche	Australia	1,9	Harden y otros 2005	2002/2003	
leche	Canadá	4	Ryan y otros 2002	2002	Población rural
leche	EE.UU.	28	Päpke y otros 2001	2000	Población urbana

Si bien los resultados de estudios ocupacionales son menos pertinentes que los datos ambientales, confirman la facilidad con que el organismo humano capta los PBDE. En Suecia, se ha identificado exposición ocupacional al PBDE entre el personal de reciclado de electrónicos (Sjodin y otros, 1999) y en los técnicos a cargo de las reparaciones y el mantenimiento de computadoras (Jacobsson et al., 2002), al igual que en los suelos y sedimentos cercanos. (Wang y otros 2005). También pueden verse expuestos al pentaBDE los trabajadores de la industria fabricante de pentaBDE, o de espumas de poliuretano y equipos electrónicos que lo contienen. Existe una bibliografía muy amplia sobre dichas exposiciones.

2.3.5 Desbromación

El interés sobre el destino de los PBDE en el medio ambiente es cada vez mayor. En experimentos informados por Stapleton y otros (2004), se alimentaron carpas con alimento inyectado con congéneros individuales de BDE durante 62 días, y se examinaron tejidos y excreciones. Al menos $9,5 \pm 0,8\%$ del BDE-99 en el intestino se desbromó reductivamente a BDE-47 (un átomo de bromo menos) y se asimiló en los tejidos de las carpas. Igualmente, el 17% del congénero heptabromo BDE-183 se desbromó a congéneros hexabromados. Los autores destacaron que las cargas orgánicas de PBDE pueden así reflejar la captación directa de la exposición, y también la desbromación de congéneros más bromados. En experimentos informados por He y otros (2006) se observaron desbromaciones microbianas altamente selectivas. En cultivos de *Sulfurospirillum multivorans* a los que se había añadido decaBDE se produjeron hepta y octaBDE, pero el octaBDE no fue atacado en un sistema similar. Los cultivos de un organismo alternativo, *Dehalococcoides sp.*, no atacaron al decaBDE, pero una mezcla de octaDBE se modificó en gran medida, dando lugar a una mezcla de compuestos hepta a diBDE, entre los que se incluía el pentaBDE, BDE-99. Los autores señalaron el potencial de conversión de los congéneros más bromados en el medio ambiente a congéneros más tóxicos con menos sustituyentes de bromo.

Se han detectado e identificado BDE hidroxilados (OH-BDE) en forma de metabolitos en diversas especies, tras la exposición a congéneros de BDE específicos, pero también se ha observado que se producen como productos naturales en ascidias y esponjas marinas (Marsch y otros 2004). También se han informado BDE metoxilados (MeO-BDE) como productos naturales presentes en esponjas marinas y algas verdes. Parecería que el origen de estas sustancias puede ser natural, antropogénico, o ambos. Se identificaron nueve OH-BDE y seis MeO-BDEs en la sangre de salmones del Mar Báltico (*Salmo salar*) mediante estándares recientemente sintetizados (Marsch y otros, 2004). Todos los OH- y MeO-BDE identificados fueron sustituidos con cuatro o cinco átomos de bromo, y cinco de ellos presentaron también un sustituyente cloruro. Catorce de ellos muestran los grupos metoxi o hidroxil sustituidos en la posición *orto* respecto del enlace difenil éter. Las estructuras de varios de los compuestos respaldan los orígenes naturales más que antropogénicos. No obstante, al menos uno de los OH-BDE (4'-OH-BDE-49) puede ser un metabolito hidroxilado de BDE-47. Meerts y otros (2001) han informado actividad estrogénica en ciertos PBDE hidroxilados.

En la Sección 2.2.2.1. aparecen resumidos otros estudios sobre el metabolismo de los PBDE.

2.4 Evaluación de riesgo para las variables en estudio

Las pruebas hasta la fecha sugieren que los principales congéneros de la formulación técnica del pentaBDE, BDE-47 y BDE-99, probablemente sean más tóxicos y bioacumulables que otros congéneros de PBDE. No se comprende bien la toxicología de los PBDE, pero algunos estudios sobre el pentaBDE han demostrado toxicidad reproductiva, toxicidad para el neurodesarrollo y

efectos sobre las hormonas tiroideas. Los efectos neurotóxicos de los PBDE son similares a los observados en los PCB. Los niños expuestos a PBDE son proclives a tener problemas de desarrollo, leves pero mensurables. Se presume que los PBDE son disruptores endocrinos, pero los resultados de las investigaciones en esta área son insuficientes (Siddiqi y otros 2003).

Si bien para elaborar una evaluación plena del riesgo de las situaciones de los niños podrían ser necesarios más estudios conforme a directrices internacionalmente aceptadas, hay datos suficientes para el desarrollo del presente perfil de riesgos.

Se admite que estas conclusiones en alguna medida se apoyan en el examen de revisiones más que en el nuevo análisis de datos primarios, pero en general los estudios en revisión se han ajustado a protocolos experimentales internacionalmente aceptados. No obstante, no hay discordancia significativa entre ciertos resultados informados y los análisis posteriores, tales como los del Programa Voluntario Estadounidense de Evaluación de Sustancias Químicas en Niños (VCCEP, por sus siglas en inglés) (2005).

2.4.1 Ecotoxicidad

Estudios recientes muestran que la exposición al BDE-47 puede causar inhibición del crecimiento en colonias de algas del plancton (*Skeletonema costatum*) y una depresión del resultado reproductivo del zooplancton *Daphnia magna* (Källqvist y otros 2006).

Un trabajo reciente de Timme-Laragy y otros (2006) mostró efectos adversos sobre el desarrollo de peces en concentraciones bajas. Sin embargo, las variables afectadas en este informe (aprendizaje conductual) no son variables de evaluación de riesgos usualmente aceptadas. Otras variables que serían aceptables, como crecimiento o supervivencia, no fueron afectadas.

2.4.2 Efectos en mamíferos

En un artículo de revisión sobre los efectos tóxicos de los retardantes de llama bromados, Darnerud (2003) se basó en una gama de publicaciones primarias para llegar a la conclusión de que la exposición de PBDE da lugar a efectos adversos en modelos experimentales, *in vivo*, y que según el tipo de productos se observan distintos efectos, que se producen en niveles variables de dosis. Generalmente, los productos técnicos de pentaBDE causan efectos a las dosis más bajas. Los efectos críticos del pentaBDE son aquellos que afectan el desarrollo neuroconductual y, si bien en alguna medida menos sensible, las hormonas tiroideas en las crías (de 0,6 a 0,8 y de 6 a 10 mg/kg de peso corporal respectivamente) (Darnerud 2003). Adviértase que algunos de los datos que aparecen en la Tabla 2.7 muestran niveles inferiores a éstos. Hay más información disponible, especialmente para América del Norte, en Birnbaum y Staskal (2004).

Durante 1998 y 1999 se recogieron muestras de sangre y biopsias de grasa hipodérmica de cachorros destetados y ejemplares jóvenes de foca gris (*Halichoerus grypus*) (Hall y otros, 2003). Se estudiaron 54 cachorros destetados y 55 jóvenes de 1 año (de los cuales 13 eran cachorros post-destete recapturados). La mediana de las concentraciones de la Σ BDE (14 congéneros) fue de 0,17 y 0,46 μ g/kg de lípidos, en la grasa hipodérmica de los cachorros y los ejemplares jóvenes, respectivamente. El estudio indicó que los niveles de hormonas tiroideas en la sangre de las focas grises durante el primer año de vida estaban significativa y positivamente relacionados con las concentraciones de la Σ BDE en la grasa hipodérmica, después de contemplar los efectos de variables que podrían causar confusión. Tal asociación no es, por sí misma, prueba suficiente de

una relación causal, pero concuerda con la hipótesis de que estos compuestos pueden actuar como disruptores endocrinos en los cachorros de foca gris.

En su revisión, Darnerud (2003) llegó a la conclusión de que para los pentaBDE, los estudios parecieran indicar que los efectos críticos son la neurotoxicidad en el desarrollo y, si bien generalmente se producen a dosis algo más altas, las alteraciones en la homeostasis de las hormonas tiroideas. Con respecto a la neurotoxicidad en ratones no se pudo definir un mecanismo claro, pero se analizaron los efectos de los pentaBDE tanto a través de la disrupción de las hormonas tiroideas y directamente sobre la transmisión de señales en el cerebro. Por ejemplo, los PBDE fueron capaces de inducir la muerte de células granulares del cerebelo en cultivos (Reistad y otros, 2002, Reistad y Mariussen 2005). Se pudo establecer el valor del LOAEL para el pentaBDE pudo en 0,6–0,8 mg/kg de peso corporal, tomando como base el efecto más sensible observado, los efectos neuroconductuales durante las primeras etapas del desarrollo (Darnerud 2003), si bien no es función del POPRC establecer un LOAEL, para cuya construcción debería recurrirse a un rango de datos más amplio.

En una evaluación de riesgos realizada por el Comité de Seguridad en los Alimentos en Noruega (VKM 2005), se informaron los siguientes efectos tóxicos de la exposición al BDE-99 o a la formulación técnica del pentaBDE: neurotoxicidad, efectos sobre el desarrollo neuroconductual, efectos en el sistema de hormonas tiroideas y alteraciones histopatológicas en tiroides e hígado.

*Tabla 2.7 Descripción del nivel sin efectos observados (No Observed Effect Level, NOEL) y nivel mínimo de efectos observados (Lowest Observed Effect Level, LOEL) tras la administración oral de congénero BDE-99 o de las formulaciones comerciales del pentaBDE. Los valores en negrita corresponden a los menores LOEL o NOEL detectados.**

PENTABDE	Duración	Dosis	NOEL mg/kg/ día	LOEL mg/kg/ día	Variable	Especie	Referencia
BDE-99	d.u.	0,8 o 12,0 mg/kg	n.d.	0,8	Neurotoxicidad Conducta, nivel de actividad motora y aprendizaje	ratón	Eriksson y otros 2001
BDE-99	d.u.	0,6, 6, o 30 mg/kg	n.d.	0,6	Toxicidad en el desarrollo y neurotoxicidad Conducta - hipoactividad	ratón	Branchi y otros 2002
BDE-99	d.u.	0,4, 0,8, 4,0, 8,0, o 16 mg/kg	0,4	0,8	Toxicidad en el desarrollo y neurotoxicidad Conducta	ratón	Viberg y otros 2004 Sand y otros 2004
BDE-99	d.u.	0,06 y 0,3 mg/kg a hembras preñadas	n.d.	0,06	Toxicidad en el desarrollo y neurotoxicidad Conducta (aumento de la actividad)	rata, generación F1	Kuriyama y otros 2005
BDE-99	d.u.	0,06 y 0,3 mg/kg a hembras preñadas	0,06	0,3	Reducción del tamaño de testículos y cantidad de espermatozoides	rata, generación F1	Kuriyama y otros 2005

PENTABDE	Duración	Dosis	NOEL mg/kg/ día	LOEL mg/kg/ día	Variable	Especie	Referencia
Mezcla-penta DE-71	30 d	0,01, 0,05, 0,1, 0,5, o 1,0 mg/kg	1	n.d.	Crecimiento, ingesta de alimento, hematología, histopatología Química clínica	rata	Great Lakes Chemical Corporation 1985
Mezcla-penta DE-71	30 d	0, 3, 30, o 60 mg/kg/d ía	3	30	Peso del hígado, pubertad, reproducción, enzimas hepáticas, reducción de T4	rata macho	Stoker y otros 2004
Mezcla-penta DE-71	30 d	0, 3, 30, o 60 mg/kg/d ía	n.d.	3	Reducción de T4	rata hembra	Stoker y otros 2004
Mezcla-penta DE-71	35 d	0, 1, 10, o 30 mg/kg/d ía	1	10	Reducción de T4 Enzimas hepáticas	rata preñada	Zhou y otros 2002, Zhou y otros 2001
Mezcla-penta DE-71	90 d	0-0,44 mg/kg/d ía	n.d.	0,44	Enzimas hepáticas	rata	Carlson 1980
Mezcla-penta DE-71	90 d	0, 2, 10 o 100 mg/kg/d ía	0-2	2-10	Hepatocitomegalia Hiperplasia tiroidea	rata	Great Lakes Chemical Corporation 1984

n.d. = no definido, d.u. = dosis única

* La mayoría de los estudios se ajustan a las directrices para ensayos de la OCDE; para aquellos que no lo hacen, se estima que la calidad del estudio es adecuada.

La mezcla de PBDE conocida como DE-71 (71% de bromo en masa, y que contiene BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154) demora la pubertad y suprime el crecimiento de los tejidos andrógeno-dependientes en ratas Wistar macho tras una exposición peripuberal. Estos efectos sugieren que el DE-71 puede estar induciendo el metabolismo de las hormonas esteroideas, o bien actuando como antagonista de los receptores de andrógenos (Stoker y otros 2005).

Talsness y otros (2005) evaluaron los efectos de concentraciones pertinentes de BDE-99 desde el punto de vista ambiental (dosis bajas) sobre el sistema reproductivo femenino en ratas. En los ovarios de las crías F1 se observaron cambios ultraestructurales compatibles con una alteración de la morfología mitocondrial. No se observaron cambios estadísticamente significativos en los recuentos de folículos ováricos. Se detectaron anomalías externas y esqueléticas en las crías (F2) de dos madres diferentes (F1) con exposición en el desarrollo temprano a 300 µg de BDE-99/kg de peso corporal. La exposición al BDE-99 dio lugar a cambios en el tracto reproductivo femenino en la generación F1 que se hicieron evidentes en la adultez.

La exposición *in utero* a una única dosis de BDE-99 provoca la interrupción del desarrollo neuroconductual, y causa efectos permanentes sobre el sistema reproductivo de las ratas macho, que se manifiestan en la adultez ((Kuriyama y otros 2005). En este estudio se evaluaron también los efectos de la exposición al BDE-99 durante el desarrollo sobre los niveles de actividad motora basal juvenil y la salud reproductiva de los machos adultos. La exposición a dosis bajas de BDE-99 durante el desarrollo causó hiperactividad en las crías en ambos puntos cronológicos (días 36 y 31 después del nacimiento), y afectó la espermatogénesis en forma permanente en términos de reducción de los recuentos de espermátidas y espermatozoides. Las dosis utilizadas en este estudio,

de 60 y 300 µg/kg de peso corporal, son relevantes con respecto a los niveles de exposición humana, ya que son aproximadamente 6 y 29 veces, respectivamente, superiores a los más altos niveles informados en tejido adiposo mamario humano. Este es menor nivel de dosis de PBDE informado a la fecha con efecto tóxico *in vivo* en roedores, y respalda la premisa de que deben alentarse estudios de dosis bajas para la identificación de contaminantes ambientales persistentes. El estudio realizado por Viberg y otros (2004) muestra que la exposición neonatal al BDE-99 puede inducir efectos neurotóxicos en el desarrollo, como cambios en la conducta espontánea (hiperactividad), efectos que están relacionados con la respuesta a la dosis y que empeoran con la edad. Los cambios se observan en ratones C57/B1 de ambos sexos. Se observó la conducta espontánea (locomoción, crianza y actividad total) en ratones de dos, cinco y ocho meses de edad.

2.4.3 Toxicidad en humanos

Se han producido diversas evaluaciones de riesgo en los EE.UU. y en la UE. Las conclusiones de las evaluaciones de riesgo están calificadas por la falta de conocimientos suficientes sobre la toxicología del pentaBDE para permitir la evaluación del riesgo para los seres humanos (COT 2004, VKM 2005 y VCCEP, 2003). La importancia toxicológica para los seres humanos de los efectos detectados en animales de laboratorio no está clara. Todavía se carece de conocimientos suficientes sobre los mecanismos, período de semivida y metabolismo del pentaBDE en animales experimentales y en humanos (VKM 2005).

La conclusión de la evaluación del riesgo realizada por el Comité de Seguridad de los Alimentos de Noruega fue que la exposición a través de los alimentos y la leche materna es considerablemente menor al NOEL observado en mamíferos en laboratorio (VKM 2005). Se piensa que la exposición a largo plazo a dosis menores de pentaBDE puede causar efectos sobre la salud, ya que el pentaBDE se acumula en el organismo humano. Como se desconoce cuál es el período de semivida del pentaBDE en los seres humanos, no se pueden sacar aún conclusiones sobre los efectos de la exposición a largo plazo. Esto es válido incluso para la situación en los Estados Unidos, donde los niveles pueden ser de 10 a 20 veces mayores que los observados en Europa, pero se carece de datos de farmacocinética, toxicología, exposición y otros de índole también crítica.

Sin embargo, los grupos vulnerables podrían ser las mujeres embarazadas, embriones e infantes, debido a los efectos sobre el equilibrio de las hormonas tiroideas y sobre el desarrollo del sistema nervioso central del feto. Durante el embarazo, el mantenimiento del equilibrio de las hormonas tiroideas es un desafío fisiológico. Los embriones e infantes son particularmente vulnerables a las reducciones en los niveles de hormonas tiroideas (VKM 2005). Los infantes se ven expuestos al pentaBDE a través de la alimentación con leche materna, ya que el pentaBDE es lipofílico y se acumula en la leche (VKM 2005).

3. Síntesis de la información

3.1 Resumen

El producto comercial éter de pentabromodifenilo (pentaBDE) es una mezcla principalmente de los congéneros tetra a hexaBDE (más trazas de triBDE y 0-1% de heptaBDE). Se utiliza con fines retardantes de llama en forma de aditivo en productos de consumo. La proporción de congéneros PBDE en las mezclas comerciales de pentaBDE es diferente en diversas partes del mundo.

Se ha identificado una gama significativa de estudios sobre el pentaBDE. Los nuevos datos respaldan aún más la conclusión de que las propiedades del pentaBDE satisfacen los criterios de selección especificados en el Anexo D del Convenio de Estocolmo.

El pentaBDE se libera al medio ambiente durante la fabricación de la mezcla comercial de pentaBDE, en la fabricación de productos, durante su utilización y tras ser descartados en forma de desechos. La fuente principal en América del Norte y Europa occidental han sido los productos con espuma de poliuretano, pero actualmente este uso ha sido en gran medida discontinuado. La información es demasiado limitada para sacar conclusiones sobre la importancia de otros usos, como en productos textiles, eléctricos y electrónicos, fluidos para la perforación petrolera y productos de caucho. El desarmado y reutilización de productos eléctricos y electrónicos de consumo puede ser una fuente extensa de emisiones de pentaBDE. Además, se carece de información sobre el uso en muchas regiones del mundo.

Las emisiones van al aire, al agua y al suelo. La mayor parte termina en el suelo. La distribución entre los compartimientos ambientales es: suelo>>>agua>aire. La mayor parte del pentaBDE del ambiente está unida a partículas; sólo una pequeña porción se transporta en fase gaseosa o diluida en agua.

Debido a la elevada persistencia del pentaBDE en el aire, la vía principal para el transporte a gran distancia es a través de la atmósfera. Los estudios ambientales y de modelización indican que el transporte se produce mediante una serie de saltos de deposición y volatilización en dirección a los polos. En menor medida, también puede darse el transporte a gran distancia a través del agua y de los animales migratorios. Varios estudios muestran que el pentaBDE en el suelo y los sedimentos es biodisponible, y así ingresa a la cadena alimentaria, y que se bioacumula y biomagnifica en las redes alimentarias, de modo tal que termina en los niveles altos, en los superpredadores.

El pentaBDE está ampliamente diseminado en el medio ambiente global, y en los humanos. La mayoría de los análisis de tendencias muestran un rápido aumento de las concentraciones de pentaBDE en el medio ambiente y en humanos desde el comienzo de la década de 1990; en ciertas regiones se han alcanzado niveles de meseta, pero en otras siguen creciendo. Los ecosistemas y especies vulnerables se ven afectados, entre ellos varias especies amenazadas. Algunos ejemplares de especies amenazadas muestran niveles de preocupación elevados. El potencial para los efectos tóxicos sobre la vida silvestre y los mamíferos es evidente.

Los seres humanos se ven expuestos a esta sustancia a través de los alimentos, el uso de productos y en el aire y el polvo en interiores. El pentaBDE se transfiere de las madres a fetos y lactantes. Los niveles detectados son considerablemente inferiores a los NOEL observados en mamíferos en laboratorio, pero como se carece de comparaciones entre especies, no puede evaluarse la significación de esta observación. Igualmente, los conocimientos son demasiados escasos para sacar conclusiones sobre los efectos de la exposición a largo plazo. Las embarazadas, los fetos y los infantes pueden ser grupos vulnerables.

La mayoría de los países ha cesado la producción, y otros lo harán próximamente. En varios países se han interrumpido gradualmente los usos del pentaBDE, pero en muchas regiones del mundo todavía está en el mercado; en cualquier caso, hay una reserva significativa de pentaBDE en productos que podrían liberar la sustancia al medio ambiente.

El patrón general de producción y uso del pentaBDE queda claro en los estudios llevados a cabo en las últimas dos décadas. La detección de cantidades significativas de la sustancias en locaciones próximas y remotas (especialmente el Ártico) demuestra su dispersión en el medio ambiente, pero

aún no se han identificado conexiones directas entre las fuentes y los vertederos, especialmente para congéneros particulares. Los resultados que se han obtenido recientemente sobre la desbromación reductiva de congéneros altamente bromados a sus parientes más tóxicos sugieren que la situación puede ser más compleja de lo que se había previsto al principio. Queda mucho por aprender.

Un destacado investigador (Hites, R. A. 2004) resumió la situación hace unos años en los siguientes términos: "A la fecha queda claro que los PBDE son contaminantes ambientales ubicuos, y que sus concentraciones en la mayoría de los compartimientos ambientales están aumentando exponencialmente, con tiempos de duplicación de 4 a 6 años." Al observar que el uso del pentaBDE en Europa se estaba suspendiendo gradualmente, que la producción en los Estados Unidos se estaba achicando, y que tanto el penta como el octaBDE quedarían prohibidos en California a partir de 2008, Hites avanzó en la reflexión con respecto a la probable caída en las concentraciones ambientales a medida que la regulación fuera avanzando. Destacó que ya los niveles de PBDE en leche materna en Suecia habían decrecido en los últimos años (Darnerud y otros 2002).

3.2 Síntesis

El pentaBDE cumple con facilidad todos los criterios de selección especificados en el Anexo D; por otra parte, se incluyen los detalles (a los fines de una presentación completa) en la Tabla 3.2 que aparece a continuación.

En ausencia de controles a la producción, se ha observado que aumentan marcadamente los niveles detectados en humanos, otras especies y el medio ambiente, y que este aumento se observa tanto en lugares remotos como en los sitios cercanos a las áreas de producción y uso. En los Estados Unidos, donde el uso del pentaBDE fue muy intenso hasta hace poco tiempo, y donde todavía persiste en materiales tales como la espuma de poliuretano incorporada en los productos de consumo, ha habido una acumulación en el tejido humano.

El pentaBDE del suelo o los sedimentos se incorpora con facilidad a la cadena alimentaria y se bioacumula en los tejidos grasos de los superpredadores, incluidos los humanos.

Hay estudio toxicológicos preocupantes que demuestran los impactos sobre el neurodesarrollo en animales a bajos niveles tisulares, que se relacionan con los niveles observados en las poblaciones. A dichas cargas en el organismo aún se las revisa de cerca.

Environment Canada (2006) concluyó recientemente una evaluación del impacto de los PBDE sobre el medio ambiente, tomando en cuenta estudios críticos y líneas de prueba que respalden la conclusión de que estas sustancias comerciales que ingresan al medio ambiente tienen, o pueden tener un efecto nocivo inmediato o a largo plazo sobre el medio o su biodiversidad. Si bien hay escasez de datos toxicológicos pertinentes (comparados con las observaciones de la presencia ambiental de PBDE), Environment Canada pudo realizar un análisis de coeficiente de riesgo para

cada congénero, que integra las exposiciones conocidas o potenciales con los efectos adversos conocidos o potenciales. En su forma más simple, se puede describir el coeficiente de riesgo mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Coeficiente de riesgo} = \frac{\text{valor de referencia de exposición}}{\text{valor de referencia de toxicidad}}$$

y se acostumbra a usar valores conservadores a fin de destacar el caso más desfavorable. Un valor del coeficiente de riesgo >1 significa la posibilidad o potencial de que se produzcan efectos adversos, en tanto aquellos <1 no suponen ningún riesgo para los organismos. Los resultados canadienses que aparecen en la Tabla 3.1 se basan parcialmente en datos empíricos de Canadá, y parcialmente en datos sustitutos proporcionados por fuentes suecas y estadounidenses.

Tabla 3.1 Valores de coeficientes de riesgo para el pentaBDE (Environment Canada 2006).

Producto comercial	Organismos pelágicos	Organismos bentónicos	Organismos del suelo	Consumidores de animales silvestres
PentaBDE	4x10 ⁻³	45,2	0,13-0,26	149

Estos valores reflejan la bioacumulación de pentaBDE que produce la exposición a mayores riesgos de aquellos organismos ubicados más arriba en la cadena alimentaria.

3.3 Repetición del Anexo D

Tabla 3.2 Características de COP del pentaBDE (del “Anexo a la decisión POPRC-1/3” de UNEP/POPS/POPRC.1/10)

Criterio	Satisface el criterio	Observaciones
Potencial de transporte atmosférico a larga distancia	Sí	El pentaBDE tiene una baja presión de vapor (9,6x10 ⁻⁸ a 4,7x10 ⁻⁵ Pa), y los datos extraídos de modelos muestran un período estimado de semivida en el aire superior a 2 días. Los períodos de semivida estimados para el BDE-47 y BDE-49 en el aire son de entre 10 y 20 días. Los datos de control muestran que la sustancia se encuentra en áreas remotas. Se han encontrado congéneros del pentaBDE en el aire del Ártico, en concentraciones de <1 a 20 pg/m ³ . Existe también una cantidad significativa de datos de control sobre animales marinos, aves, peces, sedimentos lacustres, etc. en áreas remotas.
Toxicidad (Efectos adversos)	Sí	Hay evidencias de toxicidad reproductiva en invertebrados y peces. La CE50 para el desarrollo larval de copépodos marinos fue de 13 y 4 mg/l para BDE-47 y BDE-99, respectivamente. El menor nivel con efectos adversos observados (LOAEL) para

Criterio	Satisface el criterio	Observaciones
		neurotoxicidad en el desarrollo y hepatotoxicidad en roedores varió de 0,6 a 10 mg/kg de peso corporal por día.
Persistencia	Sí	El período estimado de semivida para los congéneros de PBDE BDE-47 y BDE-99 es de 150 días, que excede el criterio del BCF. Los depósitos de congéneros de PBDE que se encontraban en sedimentos marinos hace varias décadas están aún presentes en cantidades claramente cuantificables.
Bioacumulación	Sí	El Log Kow es superior a 5 (valores observados 6,46-6,97). Los factores de bioconcentración informados para <i>Cyprinus carpio</i> son de 66.700 para BDE-47 y 17.700 para BDE-99. Datos de todo el mundo demuestran niveles crecientes de congéneros de pentaBDE con posiciones tróficas más elevadas. Publicaciones recientes confirman la transferencia a cadenas alimentarias en el Ártico.

* El BDE-47 y el BDE-99 son dos de los principales congéneros componentes de la mezcla comercial pentaBDE (2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter y 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter, respectivamente).

4. Conclusión

En función de la información que se proporciona en este perfil de riesgos, y a consecuencia del transporte ambiental a gran distancia y la demostrada toxicidad en una variedad de especies no humanas, es probable que el pentaBDE provoque efectos adversos significativos sobre la salud humana o el medio ambiente, de modo tal que se justifica la adopción de medidas a nivel mundial.

Referencias:

- Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant. I: atmospheric concentrations. *Atmos. Environ.* 38: 5139-3148.
- Alaee, M., Luross, M.J., Whittle, M.D. and Sergeant D.B. 2002. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohalogen Compounds* 57: 427-430.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. and Bergman, Å. 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of releases. *Env. Int.* 29: 683-689.
- AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. Arctic monitoring and assessment program, Oslo 2004.
- AMAP 2005. Fact sheet: Brominated flame retardants in the Arctic. <http://www.amap.no>
- Ballschmiter, K., Mennel, A. and Buyten, J. 1993. Long-chain Alkyl Polysiloxanes as Non-Polar Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346: 396-402.
- Birnbaum, L., Staskal, D.F. and Diliberto, J.J. 2003. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environ. Int.* 29: 855-860.
- Birnbaum, L. And Staskal, D.F. 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspectives.* 112: 9-17.
- Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixidó, A. and Casas C. 2003. J. Agric. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *Food Chem.* 51: 3191 - 3195; (Article) DOI: 10.1021/jf0340916
- Branchi, I., Alleva, E. and Costa, L.G. 2002. Effects of perinatal exposure to a polybrominated diphenyl ether (PBDE-99) on mouse neurobehavioral development. *Neurotoxicology* 23:375-84.
- Broman, D., Balk, L., Zebühr, Y. and Warman K. 2001. Miljöövervakning i Stockholmskommun Saltsjön och Mälaren . KEMI Slutrapport: Provtagningsåren 96/97, 97/98 och 98/99. Laboratoriet för akvatisk ekotoxikologi, ITM, Stockholms universitet samt Miljölaboratoriet i Nyköping.
- BSEF, Brominated Science and Environmental Forum. 2001. Major brominated flame retardants volume estimates. Total market demand by region 2001. 21 January 2003. www.bsef.com.
- BSEF 2006. Information provided by the BSEF in July 2006. Figures for 2004 and 2005 will be forthcoming.
- Burniston, D.A., Symons, R.K., Croft, M., Trout, M. and Korth, W. 2003. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Australian pig fat. *Organohalogen Compounds, Volumes 60-65 (Dioxin 2003)* Boston, MA.
- Burreau, S., Broman, D. and Zebühr Y. 1999. Biomagnification quantification of PBDEs in fish using stable nitrogen isotopes. *Organohalogen Compounds* 40: 363 - 366.

- Burreau, S., Zebühr, Y., Ishaq, R. and Broman D., 2000. Comparison of biomagnification of PBDEs in food chains from the Baltic Sea and the Northern Atlantic Sea. *Organohalogen Compounds* 47: 253-255.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D. and Ishaq, R. 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studies in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55: 1043-1052.
- Butt, C.M., Diamond, M.L., Truong, J., Ikonomou, M.G. and ter Schure, A. 2004. A Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario as Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films. *Environ. Sci. Technol.* 38: 724-731.
- Carlson, G.P. 1980. Induction of xenobiotic metabolism in rats by brominated diphenyl ethers administered for 90 days. *Toxicol. Lett.* 6:207-12.
- Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J. and Pritzl, G. 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47: 631-638.
- CITI. 2000. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo. As cited in: Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative, Commission of the European Communities, 2000.
- Committee on toxicity of chemicals in food consumer products and the environment. COT statement on brominated flame retardants in fish from Skerne-Tees rivers system. 2004. <http://www.food.gov.k/multimedia/pdfs/bfrstatement.pdf>
- Covaci, A., Gheorghe, A., Steen Redeker, E., Blust, R. and Schepens, P. 2002a. Distribution of organochlorine and organobromine pollutants in two sediment cores from the Scheldt estuary (Belgium). *Organohalogen Compounds* 57: 239-242.
- Covaci, A., Van de Vijver, K., DeCoen, W., Das, K., Bouquegneau, J.M., Blust, R. and Schepens, P. 2002b. Determination of organohalogenated contaminants in liver of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded on the Belgian North Sea coast. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1157-1165.
- Danish EPA. 1999. Brominated flame retardants. Substance flow analysis and assessment of alternatives.
- Darnerud, P.O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. *Environ. Int.* 29: 841-853.
- Darnerud, P.O., Aune, M., Atuma, S., Becker, W., Bjerselius, R., Cnattingius, S. and Glynn, A. 2002. Time trend of polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in breast milk from Uppsala, Sweden, 1996-2001. *Organohalogen Compd.* 58: 233-236.
- de Wit, C., Alae, M. and Muir, D. 2004. Brominated flame retardants in the Arctic – an overview of spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds* 66: 3764-3769.
- D'Silva, K., Thompson, H., Fernandes, A. and Duff, M. 2004. PBDEs in Heron Adipose Tissue and Eggs from the United Kingdom. Abstract. BFR 2004.

Ebert, J. and Bahadir, M. 2003. Formation of PBDD/F from flame retarded plastic materials under thermal stress. *Environ. Int.* 29: 711-716.

EMEP. 2004. New substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on POPs. Information note 10/2004.

Environment Canada. 2006. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). January 2006.

Eriksson, P., Jakobsson, E. and Fredriksson, A. 2001. Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environmental Health Perspectives* 109: 903-8.

EU. 2000. Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative (Pentabromodiphenyl Ether). CAS Number: 32534-81-9, EINECS Number: 251-084-2. Final Report of August 2000, Commission of the European Communities. Rapporteur: United Kingdom.

Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E. and Barceló, D. 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in Spanish sewage sludges: important contribution of deca-BDE. *Organohalogen Compounds*. 66: 3755-3760.

Fängström, B., Strid, A., Athanassiadis, I., Grandjean, P., Wiehe, P. and Bergman Å. 2004. A retrospective study of PBDEs in human milk from the Faroe Islands. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.

Fängström, B., Strid, A. and Bergman, Å. 2005. Rapport til Naturvårdsverket för prosjektet "Analys av polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCDD) i human mjölk från Stockholm – en tidstrend studie. (Dnr 721-2653-05Mm) Stockholm 2005-11-23.

Fjeld E., Mariussen, M., Strand-Andersen, M., Hjerpset, M. og Schlabach M. 2003. Bioakkumulering og fordeling av polybromerte difenyletere i norske innsjøer. NFRs program for forurensninger: kilder, spredning, effekter og tiltak (ProFO). Foredrag, forskerseminar 15. okt. 2003, Olavsgård hotell.

Fjeld, E., Schlabach, M., Berge, J.A., Eggen, T., Snilsberg, P., Källberg, G., Rognerud, S., Enge, E.K., Borgen, A. and Gundersen, H. 2004. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter – bromerte flammehemmere, klorerte parafiner, bisfenol A og triclosan (Screening of selected new organic contaminants – brominated flame retardants, chlorinated paraffins, bisphenol-A and triclosan). NIVA-rapport 4809-2004, Oslo. (SFT: TA-2006). 106 sider.

Fjeld, E. et al. 2005. Screening of selected new organic contaminants 2004. Brominated flame retardants, perfluorated alkylated substances, irgarol, diuron, BHT and dicofol. NIVA-report 5011-2005, Oslo, pp. 97.

Fredonia Group. 2005. Specialty Plastic Additives to 2009. Study # 1961. Available for a fee from www.fredonia.ecnext.com (accessed July 2006).

- Gabrielsen, G.W., Knudsen, L.B., Verreault, J., Push, K., Muir, D.C. and Letcher, J. 2004. Halogenated organic contaminants and metabolites in blood and adipose tissues of polar bears (*Ursus maritimus*) from Svalbard. SFT-report 915/2004. www.sft.no
- Gouin, T., Thomas, G.O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D. and Jones, K.C. 2002. Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorobiphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1426-1434.
- Gouin, T. and Harner, T. 2003. Modelling the Environmental Fate of the PBDEs. *Environment International.* 29:717-724.
- Great Lakes Chemical Corporation (1984). 90-day dietary study in rats with pentabromodiphenyl oxide (DE-71). Final report. 1984. Report No.: Project No. WIL-12011, WIL Research Laboratories, Inc.
- Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P. and Mainor, M. 2002. Potential role of fire-retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere.* 46: 729-735.
- Hall, A.J., Kalantzi, O.I. and Thomas, G.O. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in grey seals during their first year of life – are they thyroid hormone endocrine disrupters? *Environmental Pollution* 126: 29-37.
- Harden, F.A., Toms, L.M.L., Ryan, J.J. and Mueller, J. F. 2004. Determination of the levels of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in pooled blood sera obtained from Australians aged 31-45 years. In: *Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants*, June 6-9 2004, Toronto, Canada: 59-62
- Harden, F., Müller, J. and Toms, L. 2005, Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Australian Population: Levels in Human Milk, Environment Protection and Heritage Council of Australia and New Zealand http://www.ephc.gov.au/pdf/EPHC/OCP_PBDE_human_milk_jan%202005.pdf
- Harner, T., Ikononou, M., Shoeib, M., Stern, G. and Diamond, M. 2002. Passive air sampling results for polybrominated diphenyl ethers along an urban-rural transect. 4th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, Canada centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, pp. 51-54.
- Harrad, S. and Hunter, S. 2004. Spatial Variation in Atmospheric Levels of PBDEs in Passive Air Samples on an Urban-Rural Transect. *Organohalogen Compounds.* 66: 3786-3792.
- Harrad, S., Wijesekara, R., Hunter, S., Halliwell, C. and Baker, R. 2004. Preliminary Assessment of UK Human Dietary and Inhalation Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2345-2350.
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 38: 738-745.
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I. and Sakai S. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-

polychlorinated dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57: 343-356.

He, J., Robrock, K.R. and Alvarez-Cohen, L. 2006. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Environ. Sci. Technol.* 40: 4429-4434.

Herzke, D., Gabrielsen, G.W., Evenset, A. and Burkow, I.C. 2003. Polychlorinated camphenes (toxaphenes), polybrominated diphenylethers and other halogenated organic pollutants in Glaucous Gull (*Ularus hyperboreus*) from Svalbard and Bjørnøya (Bear Island). *Environmental Pollution* 121: 293-300.

Herzke, D., Berger, U., Kallenborn, R., Nygård, T. and Vetter, W. 2005. Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. *Chemosphere* 61: 441-449.

Hites, R.A. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38: 945-956.

Hoh, E. and Hites, R.A. 2005. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7794-7802.

Huwe, J.K. and Larsen, G.L. 2005. Polychlorinated Dioxins, Furans, and Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in a U.S. Meat Market Basket and Estimates of Dietary Intake. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5606-5611.

Ikonomou, M.G., Raine, S. and Adisson, R.F. 2002. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic From 1981-2000. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1886-1892.

International Environment Reporter. 2006. Material available for a fee – see www.bna.com.

Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagnar, L. and Bergman, A. 2002. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. *Chemosphere* 46: 709-716.

Jaspers, V., Covaci, A., Maervoet, J., Dauwe, T., Schepens, P. and M. 2004. Brominated flame retardants in Belgian little owl (*Athene noctua*) eggs. *Organohalogen Compounds* 66: 3856-3860.

Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 34-41.

Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P., and Rodan, B.D. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue from New York. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5177-5182.

Kajiwara, N., Ueno, D., Takahashi, A., Baba, N. and Tanabe, S. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Archived Northern Fur Seals Samples From The Pacific Coast of Japan, 1972-1998. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3804-3809.

- Kannan, K., Ramu, K., Kajiwara, N., Sinha, R.K. and Tanabe, S. 2005. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in Irrawaddy dolphins from India. *Arch. Environ. Contamination* 49: 415-420.
- Källqvist, T., Grung, M. and Tollefsen, K-E. Chronic toxicity of 2,4,2',4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* (accepted for publication).
- Kierkegaard, A., Bignert, A., Sellström, U., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. and de Wit, C.A. 2004a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environmental Pollution* 130: 187-198.
- Knudsen, L. B., Gabrielse, G. W., Verreault, J., Barrett, R., Skåre, J.U., Polder, A. and Lie, E. 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SFT-report 942/2005.
- Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, N., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T. and Ikeda, M. 2006. Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environmental Res.* Accepted for publication December 2004, still 'in press' when accessed at www.elsevier.com/locate/envres in June 2006.
- Kuriyama, S.N., Talsness, C.E., Grote, K. and Chahoud, I. 2005 Developmental exposure to low dose PBDE-99: effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring. *Environmental Health Perspectives* 113(2):149-54.
- Law, R. J., Alaei, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P. and Stern, G.A. 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and brominated flame retardants in wildlife. *Environment International* 29: 757-770.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and de Wit, C.A. 2005. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in European and Greenland Environments. *Chemosphere* 64: 187-208.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in the Atmosphere of Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 699-706.
- Lindberg, P., Sellström, U., Häggberg, L. and de Wit, C.A. 2004. Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 38: 93-96.
- Lithner, G., Holm, K. and Ekström, C. 2003. *Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001*. ITM Rapport 108, 87 pp., Institute of Applied Environmental Research (ITM), Stockholm University, Stockholm, Sweden, ISBN 91-631-3758-5 (in Swedish).

- López, D., Athanasiadou, M. and Athanassiadis, I. 2004. A preliminary study on PBDEs and HBCD in blood and milk from Mexican women. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Magnusson, K., Agrenius, S. and Ekelund, R. 2003. Distribution of a tetrabrominated diphenyl ether and its metabolites in soft-bottom sediment and macrofauna species. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255: 155-170.
- Marsch, G., Athanasiadou, M., Bergman, Å. and Asplund, L. 2004. Identification of Hydroxylated and Methoxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) Blood. *Environ. Sci. Technol.* 38: 10-18.
- Matcheko, N., Tysklind, M., de Wit, C., Bergek, S., Andersson, R. and Sellström, U. 2002. Application of sewage sludge to arable land – soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earth worms. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2515-2525.
- Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J.G., van der Burg, B. and Brouwer, A. 2001. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 109(4): 399-407.
- Moche, W. and Thanner, G. 2004. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR2004, Toronto, Canada, June 6-9 2004. pp. 167-170.
- Morf, L.S., Tremp, J., Huber, Y., Stengele, M. and Zenegg, M. 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flow in a recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8691-8699.
- Muir, D.C.G., Backus, S., Derocher, A.E., Dietz, R., Evans, T.J., Gabrielsen, G.W., Nagy, J., Norström, R.J., Sonne, C., Stirling, I., Taylor, M.K. and Letcher, R. J. 2006. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland, and Svalbard. *Environ. Sci. Technol.* 40: 449-455.
- Norström, R.J., Simon, M., Moisey, J., Wakeford, B. and Weseloh, D.V.C. 2002. Geographical Distribution (2000) and Temporal Trends (1981-2000) of Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs from Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K. and Sellström, U. 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediments and sewage sludge. *Chemosphere*, 24: 1721-1730.
- Päpke, O., Bergman, Å., Fürst, P., Meironyté, G.D., and Herrmann, T. 2001. Determination of PBDEs in human milk from the United States - comparison of results from three laboratories. *Organohalogen Compounds.* 52: 197-200.
- Palm, A. 2001. The Environmental Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in the centre of Stockholm – Assessment of Using a Multimedia Fugacity Model. Master of Science Thesis, Umeå Universitat.

- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalf, C. and Alaei, M. 2002. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the PBDEs. *Environ. Poll.* 117: 195-213.
- Peltola, J. and Ylä-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. *TemaNord* 2001, vol. 579. Copenhagen: Nordic Council of Ministers; ISBN 92-893-0690-4: 78 pp.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004a. European-Scale Modelling of Concentrations and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Pentabromodiphenyl Ether Product. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5993-6001.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004b. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Europe Between 1970 and 2000. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3224-3231.
- Ramu, K., Kajiwara, N., Tanabe, S., Lam, P.K.S. and Jefferson, T.A. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Marine Poll. Bull.* 51: 669-676.
- Reistad, T., Mariussen, E. and Fonnum, F. 2002. The effects of polybrominated flame retardants on cell death and free radical formation in cerebellar granule cells. *Organohalogen Compd* 57: 391-394.
- Reistad, T. and Mariussen, E. 2005. A commercial mixture of the brominated flame retardant pentabrominated diphenyl ether (DE-71) induces respiratory burst in human neutrophil granulocytes in vitro. *Toxicol. Sci.* 87: 57-65.
- Ryan, J.J., Patry, B., Mills, P. and Beaudoin G. 2002. Recent trends in levels of brominated diphenyl ethers (BDEs) in human milks from Canada. *Organohalogen Compounds.* 58: 173-176.
- Ryan, J.J. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk; occurrence worldwide. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Sand, S., von Rosen, D., Eriksson, P., Fredriksson, A., Viberg, H., Victorin, K. and Filipsson, A.F. 2004. Dose-response modeling and benchmark calculations from spontaneous behaviour data on mice neonatally exposed to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether. *Toxicol. Sci.* 81: 491-501.
- Schechter, A., Pöpke, O., Tung, K-C., Staskal, D. and Birnbaum, L. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers Contamination of United States Food. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5306-5311.
- Schechter, A., Pöpke, O., Harris, T.R., Tung, K-C., Musumba, A., Olson, J. and Birnbaum, L. 2006. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded market basket Survey of United States (US) Food and Estimated PBDE Intake by Age and Gender. *Environ. Health. Perspectives.* Doi:10.1289/ehp.9121 (prepublication viewed online 13 July 2006).
- ter Schure, A.F.H. and Larsson, P. 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). *Atmos. Environ.* 36: 4015-4022.

ter Schure, A.F.H., Larsson, P., Agrell, C., and Boon, J.P. 2004a. Atmospheric Transport of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls to the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1282-1287.

ter Schure, A.F.H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant. II: atmospheric deposition. *Atmos. Environ.* 38: 5149-5155.

Sellström, U. 1996. PBDEs in the Swedish environment. Licentiate Thesis, Institute of Applied Research, Stockholm University.

Sellström, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Häggberg, L., de Wit, C.A., Olsson, M. and Jansson, B. 2003. Temporal Trend Studies on Tetra- and Pentabrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs From the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.

Shoeib, M., Harner, T., Ikonou, M. and Kannan, K. 2004. Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1313-1320.

Siddiqi, M.A., Laessig, R.H. and Reed, K.D. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants – old diseases. *Clin Med Res.* 1(4):281-90.

Sinkkonen, S., Rantalainen, A.-L., Paasivirta, J. and Lahtiperä, M. 2004. Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments. *Chemosphere* 56: 767-775.

Sjödin, A., Patterson, D.G. and Bergman Å. 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Int.* 29: 829-839.

Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E. and Bergman, A. 1999. Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ. Health perspectives* 107: 643-648.

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., Dodder, N.G., Offenber, J.H., Schantz, M.M. and Wise, S.A. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint. *Environ. Sci. Technol.* 39: 925-931.

Stoker, T.E., Laws, S.C., Crofton, K.M., Hedge, J.M., Ferrell, J.M. and Cooper, R.L. 2004. Assessment of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture, in the EDSP male and female pubertal protocols. *Toxicol Sci.* 78(1): 144-55.

Stoker, T.E., Cooper, R.L., Lambright, C.S., Wilson, V.S., Furr, J. and Gray, L.E. 2005. In vivo and in vitro anti-androgenic effects of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207(1): 78-88.

- Strandberg, B., Dodder, N.G., Basu, I. and Hites, R.A. 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1078-1083.
- Swiss Agency for the Environment. 2002. Environmentally hazardous substances: Selected polybrominated flame retardants, PBDE and TBBPA – Substance flow analysis. Environmental series No. 338.
- Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Bæk, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Pettersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E. and Skaare, J.U. 2006. Biomagnification of brominated flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Accepted for publication in *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Talsness, C.E., Shakibaei, M., Kuriyama, S.N., Grande, S.W., Sterner-Kock, A., Schnitker, P., de Souza, C., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Ultrastructural changes observed in rat ovaries following in utero and lactational exposure to low doses of a polybrominated flame retardant. *Toxicol. Lett.* 157(3):189-202.
- Thomas, G.O., Moss, S.E.W., Asplund, L. and Hall, A.J. 2005. Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals (*Halichoerus grypus*). *Environ. Pollut.* 133: 581-6.
- Thomsen, C., Frøshaug, M., Becher, G., Kvalem, H.E, Knutsen, H., Alexander, J., Bergsten, C. and Meltzer, H.M. 2004. PBDEs in serum from persons with varying consumption of fish and game. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Thomsen, C., Liane, V., Frøshaug, M. and Becher, G. 2005. Levels of brominated flame retardants in human samples from Norway through three decades. *Organohalogen Compounds.* 67: 658-661.
- Thron, K.U., Bruhn, R. and McLachlan, M.S. 2004. The influence of age, sex, body-condition, and region on the levels of PBDEs and toxaphene in harbour porpoises from European waters. *Fresenius Environ. Bull.* 13: 146-155.
- Timme-Laragy, A.R., Levin, E.D. and Di Giulio, R.T. 2006. Developmental and behavioural effects of embryonic exposure to the polybrominated diphenyl ether mixture DE-71 in the killfish (*Fundulus heteroclitus*). *Chemosphere* 62: 1097-1104.
- Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K. and Tanabe, S. 2004. Global Pollution Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2312-2316.
- Van der Goon, D., van het Bolscher, M., Visschedijk, A.J.H. and Zandveld, P.Y.J. 2005. Study to the effectiveness of the UNECE persistent organic pollutants protocol and cost of possible additional measures. Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP protocol. TNO-report 2005/194.
- VCCEP. 2003. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program. 2003. Tier 1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated With Exposure to the Commercial Pentabromodiphenyl Ether Product, prepared for Great Lakes Chemical Corporation.

VCCEP. 2005. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program (VCCEP), Summary of Tier 1 Hazard Assessment, document 25 August 2005, accessed July 2006. <http://www.epa.gov.chemrtk/vccep/pubs/finalpenoct.pdf>.

Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Letcher, R.I., Muir, D.C.G., and Chu, S. 2004. New and established organohalogen contaminants and their metabolites in plasma and eggs of glaucous gulls from Bear Island. SPFO-Report: 914/2004.

Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Chu, S., Muir, D.C.G., Andersen, M., Hamaed, A. and Letcher, R.I.. 2005. Flame Retardants and Methoxylated and Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Norwegian Arctic Top Predators: Glaucous Gulls and Polar Bears. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6021-6028.

Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2002. Neonatal exposure to the brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether causes altered susceptibility in the cholinergic transmitter system in the adult mouse. *Toxicol. Sci.* 67: 104-7

Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2004. Investigation of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicol. Sci.* 81: 344-53.

VKM 2005. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (Norwegian Scientific Committee for food safety.) Utalelse fra faggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisinrester i matkjeden. Risikovurdering av PBDE. 04/504.

Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillamón, M., Barceló, D. and Rosseland, B.O. 2004. Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2338-2344.

Voorspoels, S., Covaci, A. and Schepens, P. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, Profiles and Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4348-4357.

Vorkamp, K., Christensen, J.H., Glasius, M. and Riget, F.R. 2004a. Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cephus grylle*) from Greenland – levels, compound patterns and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 111-121.

Vorkamp, K., Christensen, J.H. and Riget, F.R. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine compounds in biota from the marine environment of East Greenland. *Sci. Total Environ.* 331: 143-155.

Vorkamp, K., Thomsen, M., Falk, K., Leslie, H., Møller, S. and Sørensen, P.B. 2005. Temporal Development of Brominated Flame Retardants in Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from South Greenland (1986-2003). *Environ. Sci. Technol.* 39: 8199-8206.

Vulykh, N., Dutchak, S., Mantseva, E. and Shatalov, V. 2004. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. New Substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and

persistence of PentaBDE. EMEP MSC-E Information Note 10/2004. Metrological Synthesizing Centre-East.

Wang, D., Cai, Z., Jiang, G., Leung, A., Wong, M.H. and Wong, W.K. 2005. Determination of polybrominated diphenylethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere* 60: 810-816.

Washington State Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Chemical Action Plan: Draft Final Plan, December 1, 2005.

Weber, R. and Kuch, B. 2003. relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ. Int.* 29: 699-710.

Weiss, J., Meijer, L., Sauer, P., Lindeholm, L., Athanasiadis, I. and Bergman, Å. 2004. PBDE and HBCDD levels in blood from Dutch mothers and infants. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.

Wilford, B.H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J. and Jones, K.C. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada: Implications for Sources and Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39(18): 7027-7035.

Wolkers, H., van Bavel, B., Derocher, A.E., Wiig, Ø., Kovacs, K.M., Lydersen, C. and Lindström, G. 2004. Congener-Specific Accumulation and Food Chain Transfer of Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Arctic Food Chains. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1667-1674.

Xin-Ming Wang, Ding, X., Mai, B-X., Xie, Z-Q., Xiang, C-H., Sun, L-G., Sheng, G-Y., Fu, J-M. and Zeng, E.Y. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Airborne Particulates Collected During a Research Expedition from the Bohair Sea to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7803-7809.

Zegers, B.N., Lewis, W.E. and Boon, J.P. 2000. Levels of Some Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Dated Sediment Cores. *Organohalogen Compounds*, 47: 229-232.

Zegers, B.N., Lewis, W.A., Booij, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., de Boer, J. and Boon, J.P. 2003. Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3803-3807.

Zennegg, M., Kohler, M., Gerecke, A.C. and Schmid, P. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* 51: 545-553.

Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J. and Crofton, K.M. 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 61: 76-82.

Zhou, T., Taylor, M.M., De Vito, M.J. and Crofton, K.M. 2002. Developmental exposure to brominated diphenyl ethers results in thyroid hormone disruption. *Toxicol. Sci.* 66: 105-116.