



中国、印度尼西亚和俄罗斯塑料 制品的溴化阻燃剂含量概况

2021年9月



中国、印度尼西亚和俄罗斯塑料制品的溴化阻燃剂含量概况

2021年9月

作者:

Straková Jitka^{1,2}, Grechko Valeriya², Brosché Sara¹, Karlsson Therese¹, Buonsante Vito¹

联合作者:

Speranskaya Olga^{1,3}, Ponizova Olga³, Gursky Yaroslav³, Tsitser Oxana³, Ismawati Yuyun⁴, Anissa Anantika⁴, Eribowo Yune⁴, Dewi Panca⁴, Mao Da⁵, He Linghui⁵, Wen Ruihuan⁵

1 International Pollutants Elimination Network (IPEN), Sweden ; **2** Arnika - Toxics and Waste Programme, Prague, Czech Republic; **3** Eco-Accord, Russia; **4** Nexus3, Denpasar, Bali, Indonesia; **5** Toxics Free Corps, China



共筑无毒未来

IPEN 是一个非政府组织网络, 在120多个国家努力减轻乃至消除有毒化学品对人类健康和环境的危害。

www.ipen.org

Arnika 是2001年成立的捷克非政府组织, 其使命是为后世保护自然和健康环境。

www.arnika.org



本研究是在瑞典环境保护局的资助下完成的。

目录

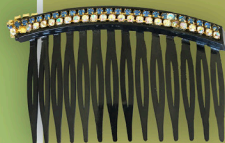
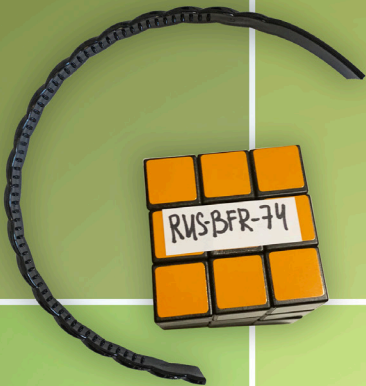
背景	5
材料和方法.....	8
结果和讨论.....	10
结论.....	14
附件1:溴化阻燃剂简介	15
附件2: 分析产品中的溴化阻燃剂	18
附件3:每个样本类别的溴化阻燃剂浓度范围.....	23
参考文献.....	24

© 2022年。国际污染物消除网络。版权所有。

国际污染物消除网络制作团队: Bjorn Beeler, Tim Warner, Betty Wahlund

请按如下方式引用本出版物:

Straková, J., Grechko, V., Brosché, S., Karlsson, T., Buonsante, V. *Brominated flame retardants in plastic products from China, Indonesia and Russia*. International Pollutants Elimination Network (IPEN), 2022.



背景

溴化阻燃剂(BFRs)是人造化学物质,常被添加到消费品中以减少火灾相关伤害和损害。溴化阻燃剂的大量生产和使用最初是为了应对上世纪70年代由香烟引发的频繁火灾。这种解决方案侧重于化学阻燃剂,而非香烟防火安全强化措施^[2, 3],并导致了以化学阻燃为重点的相关消防安全标准的提出^[4]。自上世纪70年代起,溴化阻燃剂已被用于电子产品、家具饰品和汽车内饰、床垫、家用纺织品以及建筑保温材料等消费品^[5-7]。

溴化阻燃剂的问题

溴化阻燃剂包括几种不同类型的化学物质,如多溴二苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)和四溴双酚A(TBBPA),均有各自的危险性。它们通常被用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)塑料、聚氨酯(PU)泡沫和聚苯乙烯(PS)塑料,这些材料则被用于制造电子设备外壳、家用纺织品、家具饰品和建筑保温材料。已知溴化阻燃剂是从含有此类阻燃剂的产品中释放出来的^[8, 9]。此外,其它有害的溴化物质,如溴化二噁英(PBDD/Fs),是含有溴化阻燃剂的产品在使用过程中无意产生的副产品^[10]。

在世界范围内,四溴双酚A是产量最大的阻燃剂。它是一种已知的内分泌干扰物^[11, 12]。多溴二苯醚和六溴环十二烷是持久性有机污染物类溴化阻燃剂(POP-BFRs),已知会扰乱人类内分泌系统、免疫系统和生殖系统。它们会对神经系统发育和儿童智商产生负面影响^[5, 6, 13, 14]。人类通过食物、灰尘摄入和皮肤接触这几种途径接触多溴二苯醚^[9]。在北极地区和海洋中发现了多溴二苯醚和六溴环十二烷,这是因为它们在自然条件下分解非常缓慢,并能通过水流和气流远离其起源地^[15]。

由于对多溴二苯醚和六溴环十二烷的监管措施有所增加,因此包括1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)和八溴三甲基苯基茛满(OBIND)在内的新型溴化阻燃剂(nBFRs)越来越多地被用作替代品。然而,对新型溴化阻燃剂的研究表明,它们具有与持久性有机污染物类似的特性(即它们的降解极其缓慢,并且

由于它们能够长距离传播而在北极被发现)^[16-18]。几乎查不到关于其危险性的信息。由于这些特性，它们可被视为令人遗憾的多溴二苯醚替代品。

持久性有机污染物类溴化阻燃剂的循环利用导致一个产生毒害的漏洞

尽管国际社会目前已采取若干控制措施，但许多研究表明，多溴二苯醚和六溴环十二烷仍存在于新产品和家用设备中^[19, 20]，例如儿童玩具^[20-24]、保温杯、厨房用具^[23, 25, 26]、办公用品^[20]和地毯衬垫^[27, 28]。2018年，国际污染物消除网络和Arnika的一项研究显示，除了持久性有机污染物类溴化阻燃剂之外，四溴双酚A和新型溴化阻燃剂也存在于诸如儿童玩具、发饰和厨房用具之类的消费品中^[29]。值得注意的是，所分析的产品未被要求阻燃，但仍含有溴化阻燃剂。以前的几项研究^[19, 22-24, 29-31]表明，有毒阻燃化学物质并非是有意识被添加到研究人员在欧洲、亚洲、非洲、拉丁美洲和北美洲的30多个国家购买的特定消费品中，而是在电子废弃物塑料被循环利用进入新产品的过程中传递出去的。该做法与五溴二苯醚(PentaBDE)和八溴二苯醚(OctaBDE)被列入《斯德哥尔摩公约》附件A以促进全球消除^[32]之举措相矛盾。当这些物质于2009年被列入附件时，各国政府同意了一项在2030年前有效的豁免，它允许循环利用含有这些物质的材料，如泡沫塑料和普通塑料。此类做法在全球控制措施中导致了一个产生毒害的循环利用漏洞，并有损于循环塑料经济。

中国、印度尼西亚和俄罗斯的监管框架

俄罗斯尚未批准《斯德哥尔摩公约》的任何持久性有机污染物类溴化阻燃剂修正案，这为其继续进口这些物质提供了便利。尽管印度尼西亚批准了相关修正案，并实施了监测项目，但与此类溴化阻燃剂相关的任何禁令或限制令尚未被纳入该国法律。中国已被禁止五溴二苯醚和八溴二苯醚的生产、分销、使用和进出口，并且预计将于2021年底实施六溴环十二烷禁令。六溴环十二烷和十溴二苯醚(DecaBDE)已被列入优先控制化学品清单。六溴环十二烷被列入《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》，五溴二苯醚和八溴二苯醚则已被列入禁止出口产品目录和禁止进口产品目录。此外，中国还制定了一系列标准，以控制特定产品的持久性有机污染物类溴化阻燃剂含量。

研究目的

本研究旨在确定中国、印尼和俄罗斯市场上销售的儿童玩具、发饰、办公耗材和厨房用具是否含有溴化阻燃剂。本研究可揭示循环利用且含有阻燃剂的塑料的使用情况,这方面和过往研究的观察结论相似^[24, 27, 29-31]。

上述三国在地方和国家层面均面临着废弃物管理方面的挑战,原因有许多,其中之一是它们进口化学物质含量不明的塑料垃圾。因此,本研究收集之数据所产生的信息将有助于制定适当的标准,并改善对塑料消费品和废弃物中有害溴化阻燃剂流通活动的控制。

材料和方法

2020年10月至12月,研究人员在中国、印度尼西亚和俄罗斯的市场和商店购买了455个黑色塑料制成的消费品样本。选择黑色塑料物品是因为电子产品外壳通常是黑色的,在循环利用过程中会产生黑色塑料。他们有意选择了一些无须符合任何消防标准的产品,以便能够假定它们所含的溴化阻燃剂均非添加剂,而是含有此类阻燃剂的塑料循环利用的结果。儿童玩具、发饰、厨房用具和办公耗材是研究人员最感兴趣的,因为它们是由育龄妇女和儿童使用的,他们若是接触了溴化阻燃剂,所受的影响会格外严重^[22, 33, 34]。玩具经常与儿童的嘴接触,厨房用具会与食物接触,而发饰和办公用品则会与育龄妇女的皮肤接触(分析产品示例见图1的照片)。每个物品均构成一个样本。

X射线荧光是测定塑料所含多溴二苯醚的常用技术^[35, 36],研究人员使用手持NITON XL 3t 800 XRF分析仪对塑料予以初选(塑料消费品程序)。他们选择了溴含量不低于213 ppm、锑含量不低于64 ppm的样本做进一步分析。之所以采用这种筛选标准,是因为溴是溴化阻燃剂的关键成分,而三氧化二锑则是常见



图1. 分析产品示例

的溴化阻燃剂增效剂^[37]。样本选择工作也是为了涵盖不同的国家和样本类别(玩具、办公耗材、发饰、厨房用具和其它物品)。他们从455个样本中选择了73个用于实验室分析,其中30个来自俄罗斯,20个来自中国,23个来自印度尼西亚(表1)。

表1:按国别和样本类别分类的实验室分析样本

	儿童玩具	办公耗材	发饰	厨房用具	其它物品	各国样本总数
中国	5	2	6	2	5	20
印尼	10	4	2	1	6	23
俄罗斯	24	0	2	3	1	30
每个样本类别的总数	39	6	10	6	12	73

根据不同商用溴化阻燃剂混合物的成分,对16种不同的多溴二苯醚同系物¹的含量做了分析。其中包括商用五溴二苯醚混合物(二苯醚28、47、49、66、85、99、100)、八溴二苯醚混合物(二苯醚153、154、183、196、197、203、206、207)和商用十溴二苯醚混合物(二苯醚209)中的同系物。分析了六溴环十二烷三种异构体² α -、 β -、 γ -六溴环十二烷)和四溴双酚A的含量。此外还分析了1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷、十溴二苯乙烷(DBDPE)、六溴代二苯(HBB)、八溴三甲基苯基茛满、五溴乙苯(PBEB)和五溴甲苯(PBT)这六种新型溴化阻燃剂的含量。所有分析均由布拉格化工大学的实验室完成。

用正己烷与二氯甲烷混合物(体积比为4:1)萃取法分离出所需溴化阻燃剂。采用负离子化学电离方式气相色谱与质谱联用(GC-MS-NICI)对多溴二苯醚和新型溴化阻燃剂予以识别和定量。六溴环十二烷异构体的识别和定量采用了液相色谱与串联质谱联用/负电喷雾电离质谱法(UHPLC-MS/MS-ESI)。对二苯醚206和207的定量限(LOQ)为1 ppb,对其它接受分析的多溴二苯醚同系物和溴化阻燃剂的定量限为0.5 ppb。接受分析的溴化阻燃剂概况见附件1。

1 同系物是在起源、结构和功能方面相互联系的化学物质。

2 异构体是分子式相同但分子内的原子排列方式不同的化合物。

结果和讨论

对73个样本的实验室分析显示,所有分析样本均含有持久性有机污染物类溴化阻燃剂(详细结果见附件2)。所有样本的八溴二苯醚浓度范围为0.008至261.7 ppm,72个样本的十溴二苯醚浓度范围为0.088至442.6 ppm。六溴环十二烷和五溴二苯醚的检测浓度很低,这是意料之中的,因为这些阻燃剂主要用于聚苯乙烯保温产品和泡沫产品,而不是用于电子产品外壳。所有样本均无须符合任何消防安全标准。此外,所测得的溴化阻燃剂水平并不足以提供阻燃功能。因此,样本所含的溴化阻燃剂很可能来自循环利用的电子废弃物塑料。表2概述了上述三国的持久性有机污染物类溴化阻燃剂结果。

表2:样本所含持久性有机污染物类溴化阻燃剂(单位:PPM)

国别	五溴二苯醚	八溴二苯醚	十溴二苯醚	多溴二苯醚 合计	六溴环十二烷
中国 (20个样本)	<定量限	0.029 - 99.58	<定量限 - 316.2	0.023 - 366.2	<定量限 - 4.66
俄罗斯 (30个样本)	<定量限	0.842 - 125.4	1.909 - 442.6	2.752 - 497.4	<定量限 - 3.97
印度尼西亚 (23个样本)	<定量限 - 1.775	0.008 - 261.7	0.088 - 255.7	0.101 - 405.3	<定量限 - 1.51

不同样本的溴化阻燃剂组成不同,没有任何特定的组成或浓度模式(见表3)。这表明,来自不同来源的材料被用来生产循环利用塑料,如同这些塑料则可能被用来制造这些产品。

表3: 样本所含四溴双酚A和新型溴化阻燃剂 (单位:PPM)

国别	四溴双酚A	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷	十溴二苯乙烷	六溴代二苯	八溴三甲基苯基茚满	五溴乙苯	五溴甲苯	新型溴化阻燃剂合计
中国 (20个样本)	0.30 - 290	定量限 - 557	定量限 - 74.9	0.014 - 1.14	定量限 - 422	定量限	0.003 - 0.48	5.37 - 728
俄罗斯 (30个样本)	0.32 - 368	0.10 - 557	5.37 - 83.0	0.003 - 0.44	0.38 - 74.9	定量限	0.002 - 0.43	5.85 - 655
印度尼西亚 (23个样本)	0.30 - 268	0.09 - 389	定量限 - 65.6	0.001 - 0.34	定量限 - 17.6	定量限	定量限 - 0.09	1.81 - 408

表4显示, 儿童玩具样本中的八溴二苯醚平均浓度与2017年研究的26个国家(包括中国、印度尼西亚和俄罗斯)玩具中的平均浓度相同^[30]。然而, 本研究中的十溴二苯醚浓度更高。附件3提供了每个样本类别的溴化阻燃剂浓度。

表4: 2017年和2020年(本研究)儿童玩具的多溴二苯醚浓度比较 (单位:PPM)

	八溴二苯醚		十溴二苯醚	
	2017	2020	2017	2020
中国	3 - 58	5 - 94	2 - 36	23 - 136
印度尼西亚	定量限 - 52	0.008 - 71	定量限 - 63	0.09 - 256
俄罗斯	1 - 362	0.84 - 125	定量限 - 217	1.91 - 304

本研究表明, 中国、印度尼西亚和俄罗斯市场上的儿童玩具、发饰、办公耗材和厨房用具含有溴化阻燃剂。这些国家均未出台产品或废弃物中的溴化阻燃剂含量限制规定。但应禁止含溴化阻燃剂的产品上市。

这三个国家既是含有持久性有机污染物类溴化阻燃剂之电子废弃物的生产国, 也是潜在的接收国。为阻止进口含有持久性有机污染物类溴化阻燃剂的废弃物, 需对废弃物的持久性有机

污染物含量确定严格的上限³。《*巴塞尔公约*》和《*斯德哥尔摩公约*》2017年缔约方大会建议对含有多溴二苯醚的持久性有机污染物类废弃物采用50 ppm或1,000 ppm上限(所谓的“持久性有机污染物低含量”水平)⁴。按照较宽松的1,000 ppm上限,所有多溴二苯醚含量低于1,000 ppm的废弃物都将被视为“清洁”废弃物并获准出口,用于循环利用或处置。这种宽松的“持久性有机污染物低含量”水平引起了人们的关注,因为多溴二苯醚的结构和毒理特征与剧毒的多氯联苯(PCBs)非常相似^[38, 39]。依照上述公约,废弃物中的多氯联苯的持久性有机污染物含量水平上限为50 ppm,因此多溴二苯醚的上限也应为50 ppm^[40]。若按50ppm的上限,则在本研究中分析的73种产品中,有62种(85%)应被归类为持久性有机污染物类废弃物。此外,高于50 ppm的、较宽松的“持久性有机污染物低含量”水平将导致对先进废弃物处置技术的需求减少,而这些技术能够充分销毁废弃物中的溴化阻燃剂,同时不排放任何无意产生的持久性有机污染物(U-POPs)。真正无害环境的溴化阻燃剂销毁技术不包括焚烧工艺。尽管俄罗斯和中国拥有技术能力和试点工厂,但它们尚未投入足够的资金来建立用于销毁持久性有机污染物的商业化非焚烧工厂。

对《巴塞尔公约》和《斯德哥尔摩公约》缔约方及各国政府的建议：

采用基于类别的方法来限制所有溴化阻燃剂

为实现无毒循环经济,必须采用基于类别的方法,它可防止使用那些可能同样有害但尚未受到管制的、令人遗憾的持久性有机污染物类溴化阻燃剂替代品。旨在逐步淘汰所有溴化阻燃剂的分类方法是防止人类健康和环境进一步受损的唯一适当对策。

3 《*斯德哥尔摩公约*》要求对持久性有机污染物类废弃物予以处理,以便销毁其所含的持久性有机污染物,或将其不可逆地转化,使其不再表现出持久性有机污染物的特征。《公约》规定了持久性有机污染物低含量限值(LPCL),超过限值就需要处理。持久性有机污染物类废弃物被禁止循环利用,也不得跨境运输——见《*斯德哥尔摩公约*》第6条

4 关于对由持久性有机污染物构成、含有此类污染物或受其污染的废弃物实行环境无害化管理的一般性技术准则修订草案(一般性技术准则),2018年3月版本可在以下网址查阅: [http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/TechnicalGuidelines\(versionMarch2018\)/tabid/6303/Default.aspx](http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/TechnicalGuidelines(versionMarch2018)/tabid/6303/Default.aspx)

在《巴塞尔公约》中对持久性有机污染物类废弃物设定环境和健康保护限制

《斯德哥尔摩公约》和《巴塞尔公约》缔约方应把废弃物所含多溴二苯醚的科学且环境无害化上限设为50 ppm, 把六溴环十二烷的上限设为100 ppm。唯有设定严格的“持久性有机污染物低含量”水平, 才能确保那些被多溴二苯醚和六溴环十二烷处理过的产品在报废时从循环利用流中分离出来。必须按照上述两项公约, 以无害环境的方式来管理相关物质浓度超过“持久性有机污染物低含量”水平的废弃物, 即必须销毁或不可逆地转化废弃物所含的持久性有机污染物。不应允许这种危险废弃物出口到那些缺乏适当的、真正无害环境的持久性有机污染物销毁技术的国家。

制定适当的持久性有机污染物类溴化阻燃剂分离方法

在生产不含上述有毒物质的产品之前, 应使用分离方法去除含有多溴二苯醚和其它有毒物质的物品, 然后再循环利用。在印度的非正规塑料循环利用行业, 一种简单的沉浮法被用于分离被溴化阻燃剂处理过的塑料^[45]。在欧洲, X射线荧光和X射线透射(XRT)被用来测量总溴浓度, 并实现了工业规模应用^[45]。此类方法可在全球使用, 例如用于国家边境线的进口废弃物管制。

遵照《巴塞尔公约》的规定, 停止向发展中国家和转型国家出口电子废弃物

电子废弃物必须被明确界定为有害物质, 这将促使经合组织根据《巴塞尔公约禁令修正案》禁止向非经合组织国家出口电子废弃物。此外, 必须修改《巴塞尔公约》电子废弃物准则, 以防止向任何缺乏危险废弃物管理方面的监管基础设施以及技术及经济能力的国家出口电子废弃物。



结论

本研究表明, 中国、印度尼西亚和俄罗斯市场上的儿童玩具、发饰、办公耗材和厨房用具含有溴化阻燃剂。溴化阻燃剂可能来自不受监管的电子废弃物塑料循环利用活动。这种做法污染并损害了循环塑料经济, 这意味着含有危险化学物质的塑料生产不能继续下去。若采用基于类别的办法, 则将显著提高循环性。此类方法限制所有持久性有机污染物类溴化阻燃剂的使用, 包括目前在目标国家的产品中使用的令人遗憾的替代品, 而这些替代品未受到任何监管、监测或控制。此外, 必须将现有的受污染材料与废弃物流分离, 并销毁或不可逆地转化持久性有机污染物类化学物质, 以阻止持久性有机污染物类溴化阻燃剂的进一步扩散。实现无毒循环经济的一个关键的初始步骤, 是为废弃物设定一个严格的持久性有机污染物低含量限值。这一浓度限值应能防止持久性有机污染物类溴化阻燃剂被循环用于新产品, 并阻止将持久性有机污染物类溴化阻燃剂污染的废弃物出口到发展中国家和转型国家。

附件1:溴化阻燃剂简介

多溴二苯醚

多溴二苯醚按照卤素的数量被分为几类,包括五溴二苯醚(溴二苯醚同系物82-127)、八溴二苯醚(溴二苯醚同系物194-205)和十溴二苯醚(溴二苯醚同系物209)。

五溴二苯醚被广泛用于纺织品和聚氨酯泡沫,但也出现在电子产品中。八溴二苯醚被用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和办公设备等电子产品所用的其它塑料。十溴二苯醚广泛存在于电子产品所用的塑料中,是电子废弃物的一种常见成分。

已知这些化学物质会扰乱人类激素系统,对神经系统和儿童智力的发展产生不良影响[7, 46, 47]。由于这些有害影响和生物蓄积性,多溴二苯醚受到环境主管部门(例如欧洲REACH法规和《斯德哥尔摩公约》)的密切关注。多溴二苯醚是亲脂性的,与多氯联苯以及多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃(PCDD/Fs)有一些结构上的相似之处。

六溴环十二烷

商用六溴环十二烷产品由 α -、 β -和 γ -六溴环十二烷这三种非对映异构体组成。技术用六溴环十二烷通常主要由 γ -六溴环十二烷组成^[48]。

六溴环十二烷主要被用于建筑保温用挤出发泡聚苯乙烯泡沫、发泡聚苯乙烯,但也被用于盒式录像机外壳和电子产品。最终产品包括家具饰品、室内纺织品、汽车内饰纺织品、汽车座垫、卡车和大篷车的保温垫,以及房屋墙壁、地窖、屋顶和多层停车场等的建筑材料,成为基础设施单元的一部分。六溴环十二烷也存在于包装材料、录像机外壳和电气设备中^[29]。

六溴环十二烷对水生生物有剧毒,并对哺乳动物的生殖、发育和行为产生负面影响,包括代际影响^[6]。事实上,六溴环十二烷具有生物蓄积性和持久性,在空气中的半衰期为3天,在水中的半衰期为2-25天^[49]。

四溴双酚A

四溴双酚A是全球使用量最大的阻燃剂^[11], 约占全球溴化阻燃剂市场总量的60%^[50], 而大多数四溴双酚A是化学键合在印刷电路板的聚合物基体上, 它也作为添加阻燃剂被应用于ABS树脂和高抗冲聚苯乙烯(HIPs)的生产, 作为多溴二苯醚和六溴环十二烷的替代品, 特别被用于替代ABS塑料中禁用的八溴二苯醚混合物^[51, 52]。ABS树脂被用于汽车零件、管道和配件、冰箱、商业机器和电话。

含有四溴双酚A的塑料主要可被用于电视机后壳和商业设备外壳。四溴双酚A具有细胞毒性和免疫毒性, 是一种甲状腺激素受体激动剂, 可能会破坏雌激素信号传导^[12, 48]。四溴双酚A被归类为对水生生物极具毒性的化学物质, 由于其持久性和毒性, 被列入奥斯巴委员会的优先行动化学物质清单^[53]。

新型溴化阻燃剂

各种替代型卤化阻燃剂, 亦即新型溴化阻燃剂, 或是已被工业界使用, 或是最近被其引进以取代多溴二苯醚。总体而言, 作为阻燃剂销售的新型溴化阻燃剂缺乏足够的毒性信息。然而现有的信息已引起关切。一些新型溴化阻燃剂具有持久性、生物蓄积性和长距离传播能力, 而且可能通过与多溴二苯醚相同的机制释放到环境中, 并与空气、土壤和沉积物中的持久性污染物有着类似的归宿。尽管存在这些毒理隐患, 并且缺乏全面信息, 但新型溴化阻燃剂仍被用作多溴二苯醚的替代品。

下述简介涉及那些使用最广泛的新型溴化阻燃剂^[54]。

十溴二苯乙烷

十溴二苯乙烷是十溴二苯醚的重要商用替代品, 用于电视机塑料外壳以及其它一系列塑料、树脂、橡胶、粘合剂和纺织产品。这种物质的一个重要特性是能够长距离传播^[55]。

1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷

1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷是取代八溴二苯醚的新型阻燃剂之一。它被用于电脑、电视机和手机的塑料外壳中。该化合物在鱼类体内具有生物蓄积和生物放大作用^[56, 57]。

八溴三甲基苯基茛满

八溴三甲基苯基茛满是多溴二苯醚的另一种替代品,用于电子产品的不同塑料成分中。有关方面已在鸟蛋中发现了该物质^[58]。关于其毒性的公开信息很少。

五溴乙苯

五溴乙苯是一种阻燃剂,主要在上世纪70和80年代使用,当时名为FR-105。它被用于聚合物中,毒理特征信息很少,但该物质是致癌物质乙苯的溴化类似物^[29]。

五溴甲苯

五溴甲苯被用于电子产品的聚苯乙烯外壳、ABS塑料和其它塑料聚合物,以FR-105或Flammex的名称销售。若干研究证实了实验室大鼠的组织变化,但除此之外,人类几乎不了解这种物质。这种物质的一个重要特性是能够长距离传播^[55]。

六溴代二苯

六溴代二苯是一种用于电子产品的阻燃剂。它通常被用于制造纸张、木材、纺织品、塑料和电子产品^[59, 60]。这种物质的一个重要特性是能够长距离传播^[55]。

附件2: 分析产品中的溴化阻燃剂(单位:PPM)

样本ID	样本类别	样本说明	五溴二苯醚	八溴二苯醚	十溴二苯醚	六溴环十二烷	新型溴化阻燃剂合计	四溴双酚A
CHN-BFR-70	儿童玩具	玩具手风琴	<定量限	43.2	96.4	0.48	254	109
CHN-BFR-142	儿童玩具	玩具枪	<定量限	94.0	136	1.29	281	69.2
CHN-BFR-129	发饰	发带	<定量限	67.0	113	0.51	112	87.9
CHN-BFR-10	厨房用具	加长夹	<定量限	6.50	90.8	<定量限	77.3	1.90
CHN-BFR-91	其它物品	手机支架	<定量限	7.38	60.5	<定量限	80.9	33.0
CHN-BFR-141b	办公耗材	钢笔	<定量限	57.4	134	0.26	92.9	47.9
CHN-BFR-140	发饰	发夹	<定量限	99.6	69.7	1.26	728	290
CHN-BFR-12	厨房用具	汤勺	<定量限	5.46	57.7	<定量限	7.15	1.07
CHN-BFR-132	其它物品	手机支架	<定量限	74.2	107	4.66	468	62.1
CHN-BFR-01	发饰	梳子	<定量限	16.8	183	0.20	23.4	101
CHN-BFR-82	发饰	发带	<定量限	48.4	77.0	0.65	87.4	76.7
CHN-BFR-81	发饰	发夹	<定量限	22.4	270	0.53	68.8	33.1
CHN-BFR-98	其它物品	泵	<定量限	14.0	231	0.44	13.6	4.42
CHN-BFR-108	儿童玩具	记忆游戏	<定量限	18.9	85.9	<定量限	108	45.6
CHN-BFR-76	其它物品	锁	<定量限	13.3	75.8	<定量限	62.8	71.6
CHN-BFR-37	发饰	发夹	<定量限	1.42	10.0	<定量限	14.7	4.53

样本ID	样本类别	样本说明	八溴二苯醚				十溴二苯醚		六溴环十二烷		新型溴化阻燃剂合计	
			五溴二苯醚	八溴二苯醚	十溴二苯醚	十溴二苯醚	六溴环十二烷	四溴双酚A				
CHN-BFR-54	办公室耗材	钢笔	<定量限	50.0	316	<定量限	112	121				
CHN-BFR-45	儿童玩具	玩具车	<定量限	5.00	22.9	<定量限	57.6	53.8				
CHN-BFR-42	其它物品	橡胶鞋底	<定量限	0.02	LOQ	<定量限	5.37	<定量限				
CHN-BFR-107	儿童玩具	玩具车	<定量限	19.2	57.2	<定量限	95.13	92.9				
RUS-BFR-103	儿童玩具	玩具车	<定量限	14.8	107	<定量限	57.4	54.1				
RUS-BFR-104	儿童玩具	玩具枪	<定量限	20.4	232	0.68	51.6	30.9				
RUS-BFR-107	儿童玩具	玩具枪	<定量限	125	180	1.16	166	116				
RUS-BFR-121	儿童玩具	玩具车	<定量限	30.7	249	0.46	45.1	75.1				
RUS-BFR-122	儿童玩具	玩具车	<定量限	31.9	120	<定量限	94.4	49.5				
RUS-BFR-131	儿童玩具	玩具车	<定量限	10.6	38.9	<定量限	54.2	34.1				
RUS-BFR-133	儿童玩具	玩具车	<定量限	15.8	77.4	<定量限	50.0	65.3				
RUS-BFR-134	儿童玩具	玩具车	<定量限	0.84	1.91	<定量限	5.85	<定量限				
RUS-BFR-142	儿童玩具	玩具枪	<定量限	119	64.2	3.97	361	249				
RUS-BFR-144	儿童玩具	玩具枪	<定量限	52.4	261	<定量限	89.8	79.0				
RUS-BFR-145	儿童玩具	玩具枪	<定量限	3.55	22.1	<定量限	38.2	51.5				
RUS-BFR-150	儿童玩具	玩具枪	<定量限	43.2	146	0.52	70.4	52.0				
RUS-BFR-25	发饰	梳子	<定量限	54.8	443	0.59	160	273				

样本ID	样本类别	样本说明	八溴二苯醚				六溴环十二烷		新型溴化阻燃剂合计	
			五溴二苯醚	十溴二苯醚	二溴	四溴双酚A	二溴	四溴双酚A		
RUS-BFR-35	发饰	发夹	<定量限	53.4	159	0.27	106	53.3		
RUS-BFR-42	其它物品	电池盒	<定量限	47.6	278	<定量限	89.1	297		
RUS-BFR-43	儿童玩具	拼装玩具	<定量限	76.6	231	1.55	655	257		
RUS-BFR-46	厨房用具	把手	<定量限	13.2	93.1	<定量限	77.6	29.6		
RUS-BFR-50	儿童玩具	魔方类	<定量限	46.8	117	<定量限	98.6	145		
RUS-BFR-67	儿童玩具	魔方类	<定量限	6.56	34.5	<定量限	57.3	17.9		
RUS-BFR-73	儿童玩具	魔方类	<定量限	8.81	46.9	<定量限	55.2	41.7		
RUS-BFR-74	儿童玩具	魔方类	<定量限	98.7	253	<定量限	246	368		
RUS-BFR-79	厨房用具	把手	<定量限	69.2	255	0.72	217	104		
RUS-BFR-80	厨房用具	把手	<定量限	58.8	124	0.78	163	115		
RUS-BFR-84	儿童玩具	玩具枪	<定量限	19.7	76.3	0.67	50.8	32.4		
RUS-BFR-85	儿童玩具	玩具枪	<定量限	103	212	0.76	237	107		
RUS-BFR-86	儿童玩具	玩具枪	<定量限	97.9	169	0.94	145	194		
RUS-BFR-143	儿童玩具	蝙蝠侠玩具	<定量限	5.91	80.5	<定量限	31.9	16.7		
RUS-BFR-53	儿童玩具	魔方类	<定量限	13.3	158	<定量限	90.3	24.4		
RUS-BFR-96	儿童玩具	机器人玩具	<定量限	11.2	190	<定量限	8.26	0.79		
RUS-BFR-68	儿童玩具	魔方类	<定量限	25.3	304	<定量限	32.3	7.12		

样本ID	样本类别	样本说明	八溴二苯醚				十溴二苯醚		六溴环十二烷		新型溴化阻燃剂合计	
			五溴二苯醚	苯醚	十溴二苯醚	二烷	计	四溴双酚A				
IDN-BFR-62	办公室耗材	刷子	<定量限	7.54	136	<定量限	11.0	1.75				
IDN-BFR-77	其它物品	瓶架	<定量限	0.63	1.97	<定量限	10.5	0.54				
IDN-BFR-18	儿童玩具	算盘	<定量限	47.0	44.5	1.51	83.1	38.1				
IDN-BFR-142	儿童玩具	玩具车	<定量限	6.21	48.1	<定量限	17.0	55.8				
IDN-BFR-87	厨房用具	钳子	<定量限	5.72	65.6	<定量限	7.72	<定量限				
IDN-BFR-148	儿童玩具	机器人玩具	<定量限	8.39	188	0.35	14.9	14.9				
IDN-BFR-76	其它物品	自拍杆	<定量限	32.9	85.5	0.62	87.1	51.8				
IDN-BFR-98	儿童玩具	玩具枪	<定量限	71.1	71.4	0.61	116	78.7				
IDN-BFR-83	儿童玩具	玩具车	<定量限	28.6	101	<定量限	104	126				
IDN-BFR-85	其它物品	染发碗	<定量限	9.35	0.09	<定量限	22.7	<定量限				
IDN-BFR-32	儿童玩具	玩具望远镜	<定量限	0.01	0.09	<定量限	1.81	1.38				
IDN-BFR-59	办公室耗材	木工胶带	<定量限	15.9	58.3	<定量限	18.8	22.2				
IDN-BFR-95	发饰	发夹	0.20	262	143	<定量限	24.6	29.6				
IDN-BFR-20	发饰	发夹	<定量限	7.71	93.7	0.22	22.7	9.9				
IDN-BFR-104	办公室耗材	放大镜	<定量限	8.04	38.5	<定量限	43.6	27.9				
IDN-BFR-45	儿童玩具	玩具枪	<定量限	19.2	256	0.21	22.8	7.25				
IDN-BFR-96	儿童玩具	魔方类	<定量限	12.5	159	<定量限	37.6	0.90				

样本ID	样本类别	样本说明	五溴二苯醚	八溴二苯醚	十溴二苯醚	六溴环十二烷	新型溴化阻燃剂合计	四溴双酚A
IDN-BFR-115	儿童玩具	喷水玩具	<定量限	5.40	117	<定量限	18.3	5.99
IDN-BFR-69	儿童玩具	玩具车	<定量限	15.8	81.6	0.96	35.0	13.3
IDN-BFR-41	其它物品	赞珠	1.74	97.7	149	<定量限	408	152
IDN-BFR-106	其它物品	相框	<定量限	85.7	187	0.24	99.3	52.3
IDN-BFR-61	其它物品	手机三脚架	1.23	44.5	71.8	<定量限	70.3	268
IDN-BFR-88	办公室耗材	切割器	<定量限	42.1	58.9	1.17	85.3	55.4

附件3:每个样本类别的溴化阻燃剂浓度范围(单位:PPM)

	儿童玩具	发饰	厨房用具	办公室耗材	其它产品
样本数量	39	10	6	6	12
八溴二苯醚	0.008 - 125	1.42 - 262	5.46 - 69	7.54 - 57.4	0.02 - 97.7
十溴二苯醚	0.09 - 304	10 - 442	58 - 255	38.5 - 316	定量限 - 278
多溴二苯醚合计	0.10 - 351	11 - 497	63 - 324	46.5 - 366	0.02 - 326
六溴环十二烷	定量限 - 3.97	定量限 - 1.26	定量限 - 0.78	定量限 - 1.17	定量限 - 4.66
新型溴化阻燃剂合计	1.81 - 655	14.7 - 727	7.15 - 217.4	11.0 - 112	5.37 - 468
四溴双酚A	0.32 - 368	4.53 - 290	0.38 - 115	1.75 - 120.5	0.30 - 297
溴化阻燃剂合计	3.07 - 1220	30.6 - 1188	134 - 460	115 - 599	5.69 - 808
总溴	307 - 19900	418 - 18567	342 - 3890	374 - 6114	213 - 16967

参考文献

1. Kim, Y.R., et al., *Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review*. Chemosphere, 2014. **106**: p. 1-19.
2. Callahan, P.R.S., *Playing with fire A deceptive campaign by industry brought toxic flame retardants into our homes and into our bodies. And the chemicals don't even work as promised*. 2002.
3. D' silva, K., et al., *Brominated organic micropollutants—igniting the flame retardant issue*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004. **34**(2): p. 141-207.
4. Guerra, P., et al., *Introduction to brominated flame retardants: Commercially products, applications, and physicochemical properties*, in *Brominated flame retardants*. 2010, Springer. p. 1-17.
5. UNEP POPRC (2007); *Risk profile on commercial octaBDE (UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.6)*.
6. UNEP POPRC (2010); *Risk profile on Hexabromocyclododecane (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2)*.
7. POP RC (2006). *Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether, UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1, Stockholm Convention POPs Review Committee*.
8. Rauert, C., et al., *Mass transfer of PBDEs from plastic TV casing to indoor dust via three migration pathways--A test chamber investigation*. Sci Total Environ, 2015. **536**: p. 568-574.
9. Liu, X., et al., *Estimation of human exposure to halogenated flame retardants through dermal adsorption by skin wipe*. Chemosphere, 2017. **168**: p. 272-278.
10. Petrlik, J., Brabcova, K., *Toxic Soup Flooding Through Consumer Products: Brominated dioxins recycled together with flame retardants into toys and other consumer products -now a widespread problem, in 14th meeting of the Conference of the Parties to the Basel Convention Geneva, 29 April - 10 May 2019*. 2019, Arnika, IPEN: Geneva. p. 4.
11. Kodavanti, P.R.S., Loganathan, B.G., , *Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, and brominated flame retardants.*, in *Biomarkers in Toxicology*, R.C. Gupta, Editor. 2019, Academic Press. p. 433-450.
12. Kitamura, S., et al., *Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2002. **293**(1): p. 554-559.
13. UNEP POPRC (2007b); *Risk profile on commercial pentaBDE (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1)*.
14. Sepúlveda, A., et al., *A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India*. Environmental Impact Assessment Review, 2010. **30**(1): p. 28-41.
15. Segev, O., et al., *Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability)*. Int J Environ Res Public Health, 2009. **6**(2): p. 478-91.
16. Gewurtz, S.B., et al., *Wastewater Treatment Lagoons: Local Pathways of Perfluoroalkyl Acids and Brominated Flame Retardants to the Arctic Environment*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**(10): p. 6053-6062.
17. de Wit, C.A., et al., *Brominated flame retardants in the Arctic environment – trends and new candidates*. Science of The Total Environment, 2010. **408**(15): p. 2885-2918.
18. Lee, H.-J., et al., *Chapter Six - Persistence and bioaccumulation potential of alternative brominated flame retardants*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, J.-E. Oh, Editor. 2020, Elsevier. p. 191-214.
19. Turner, A., et al., *Bromine in plastic consumer products - Evidence for the widespread recycling of electronic waste*. Sci Total Environ, 2017. **601-602**: p. 374-379.

20. Li, Y., et al., *Occurrence, levels and profiles of brominated flame retardants in daily-use consumer products on the Chinese market*. Environmental Science: Processes & Impacts, 2019. **21**(3): p. 446-455.
21. Chen, S.-J., et al., *Brominated flame retardants in children's toys: concentration, composition, and children's exposure and risk assessment*. Environmental science & technology, 2009. **43**(11): p. 4200-4206.
22. Ionas, A.C., et al., *Downsides of the recycling process: harmful organic chemicals in children's toys*. Environ Int, 2014. **65**: p. 54-62.
23. Guzzonato, A., et al., *Evidence of bad recycling practices: BFRs in children's toys and food-contact articles*. Environ Sci Process Impacts, 2017. **19**(7): p. 956-963.
24. Fatunsin, O.T., et al., *Children's exposure to hazardous brominated flame retardants in plastic toys*. Science of The Total Environment, 2020. **720**: p. 137623.
25. Samsonek, J., et al., *Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market*. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2013. **30**(11): p. 1976-86.
26. Puype, F., et al., *Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market*. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2015. **32**(3): p. 410-26.
27. DiGangi, J., et al., *A survey of PBDEs in recycled carpet padding*. Dioxin, PCBs, and Wastes Working Group, IPEN, available at <http://ipen.org/sites/default/files/documents/A-survey-of-PBDEs-in-recycled-carpet-padding.pdf>, 2011.
28. Abdallah, M.A.-E., et al., *Dermal contact with furniture fabrics is a significant pathway of human exposure to brominated flame retardants*. Environment International, 2018. **118**: p. 26-33.
29. Strakova, J., et al., *Toxic LOOPHOLE: Recycling Hazardous Waste into New Products*. 2018, Arnika IPEN, HEAL, Sweden.
30. DiGangi, J., et al., *POPs recycling contaminates children's toys with toxic flame retardants*. IPEN, 2017.
31. Pivnenko, K., et al., *Recycling of plastic waste: Screening for brominated flame retardants (BFRs)*. Waste Management, 2017. **69**: p. 101-109.
32. Commercial octabromodiphenyl ether (OctaBDE) is listed in the Stockholm Convention as hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether. Decabromodiphenyl ether (DecaBDE) is listed as the commercial mixture of DecaBDE. HBCD is Hexabromocyclododecane. Listing of POPs in the Stockholm Convention. Available at: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
33. Oulhote, Y., et al., *Exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hypothyroidism in Canadian women*. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism, 2016. **101**(2): p. 590-598.
34. Bannan, D., et al., *Brominated Flame Retardants in Children's Room: Concentration, Composition, and Health Risk Assessment*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021. **18**(12): p. 6421.
35. Gallen, C., et al., *Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products*. Sci Total Environ, 2014. **491-492**: p. 255-65.
36. Petreas, M., et al., *Rapid methodology to screen flame retardants in upholstered furniture for compliance with new California labeling law (SB 1019)*. Chemosphere, 2016. **152**: p. 353-9.
37. Schlummer, M., et al., *Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management*. Chemosphere, 2007. **67**(9): p. 1866-76.

38. Walter, K.M., et al., *Association of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) with hyperthyroidism in domestic felines, sentinels for thyroid hormone disruption*. BMC veterinary research, 2017. 13(1): p. 1-12.
39. Manchester-Neesvig, J.B., et al., *Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids*. Environmental science & technology, 2001. 35(6): p. 1072-1077.
40. *Basel Convention (2017). General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. Technical Guidelines. Geneva.*
41. *Reducing Releases of PBDEs and UPOPs Originating from Unsound Waste Management and Recycling Practices and the Manufacturing of Plastics in Indonesia*. Project Summary; Available from: <https://www.thegef.org/project/reducing-releases-pbdes-and-upops-originating-unsound-waste-management-and-recycling>.
42. *Report on preliminary inventories of short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and polybrominated diphenyl ethers in Indonesia*. 2021, UNEP.
43. Irawan, A., *Kajian Penyusunan Regulasi Untuk Pengendalian Dan Pengawasan Bahan Penghambat Nyala PBDEs*. 2019, UNDP - KMinistry of Industry.
44. Sudaryanto, A., et al., *Persistent toxic substances in the environment of Indonesia*. Developments in Environmental Science, 2007. 7: p. 587-627.
45. UNEP (2017). *Guidance on BAT and BEP for the recycling and disposal of wastes containing PBDEs*.
46. POP RC (2014). *Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE), UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2, Stockholm Convention POPs Review Committee: 58*.
47. POP RC (2007). *Risk profile on commercial octabromodiphenyl ether, UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.6, Stockholm Convention POPs Review Committee*.
48. Birnbaum, L.S., et al., *Brominated flame retardants: cause for concern?* Environmental health perspectives, 2004. 112(1): p. 9-17.
49. Lyman, W.J., et al., *Handbook of chemical property estimation methods*. 1990.
50. Law, R.J., et al., *Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment*. Chemosphere, 2006. 64(2): p. 187-208.
51. Abdallah, M.A.-E., *Environmental occurrence, analysis and human exposure to the flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)-A review*. Environment international, 2016. 94: p. 235-250.
52. *POP RC (2008). Risk management evaluation for commercial octabromodiphenyl ether, UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.1, Stockholm Convention POPs Review Committee*.
53. *OSPAR Commission (2011). Hazardous Substances Series Background Document on Tetrabromobisphenol-A, OSPAR Commission: 50*.
54. McGrath, T.J., et al., *Detection of novel brominated flame retardants (NBFRs) in the urban soils of Melbourne, Australia*. Emerging Contaminants, 2017. 3(1): p. 23-31.
55. de Wit, C.A., et al., *Emerging brominated flame retardants in the environment*, in *Brominated flame retardants*. 2010, Springer. p. 241-286.
56. Tomy, G.T., et al., *Dietary exposure of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 1, 2-bis (2, 4, 6-tribromo-phenoxy) ethane: bioaccumulation parameters, biochemical effects, and metabolism*. Environmental science & technology, 2007. 41(14): p. 4913-4918.
57. Wu, J.-P., et al., *Several current-use, non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative: evidence from field determined bioaccumulation factors*. Environment international, 2011. 37(1): p. 210-215.

58. Marvin, C., et al., *Emerging halogenated flame retardants in peregrine falcon (Falco peregrinus) eggs from Canada and Spain*. *Organohalogen Compounds*, 2010. 72: p. 718-722.
59. Watanabe, I., et al., *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. *Environment International*, 2003. 29(6): p. 665-682.
60. Yamaguchi, Y., et al., *Hexabromobenzene and its debrominated compounds in human adipose tissues of Japan*. *Chemosphere*, 1988. 17(4): p. 703-707.



共筑无毒未来

www.ipen.org

ipen@ipen.org

[@ToxicsFree](#)