



Центр по проблемам окружающей
среды и устойчивого развития
«Эко-Согласие»

Амирова З.К.,
Сперанская О.А.

НОВЫЕ СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СУПЕРТОКСИКАНТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

Издательство
Москва
2016 г.

Авторы монографии:

Доктор биологических наук **Амирова З.К.**, эксперт Регионального центра по изучению СОЗ в Восточной и Центральной Европе (RESETOX-TOCOEN), Чехия, Брно; член экспертного совета комитета ГД РФ по природным ресурсам, природопользованию и экологии; эксперт «Эко-Согласия».

Кандидат физико-математических наук **Сперанская О.А.**, руководитель Программы по химической безопасности «Эко-Согласия», сопредседатель Международной сети по ликвидации стойких органических загрязнителей (IPEN), эксперт ЮНЕП и ЮНИТАР, член координационной группы Стратегического подхода к международному регулированию химических веществ (СПМРХВ) по химическим веществам в товарах.

При участии доктора медицинских наук **Галимова Ш.Н.** (глава 5).

Редактор: **Цитцер О.Ю.**, эксперт Минприроды России по вопросам химической и биологической безопасности, технический советник проекта ГЭФ/ЮНЕП/РОССИЯ «Создание Кадастра по ртути в России», эксперт «Эко-Согласия».

Аннотация

Данное печатное издание является коллективной монографией, обзором в актуальной развивающейся области экотоксикологии и аналитической химии стойких органических загрязнителей (СОЗ).

Монография является введением в проблему анализа, мониторинга и воздействия на человека стойких органических загрязнителей, введенных в перечень Стокгольмской Конвенции о СОЗ, начиная с 2009 года. Это новые наиболее опасные для здоровья человека галогенсодержащие органические вещества и группы соединений, которые были включены в список Конвенции в дополнение к первоначальным 12-ти СОЗ.

Кратко рассмотрены физико-химические свойства этих соединений, аналитические методы измерения, показатели токсичности, происхождение и распространение в окружающей среде. Приводятся существующие данные мониторинга «новых» СОЗ, обсуждаются выявленные факторы их воздействие на биоту и здоровье человека. Анализируется потенциальный риск от воздействия «новых» СОЗ, выявленный в различных регионах мира, где были проведены исследования в отношении соединений этой группы, и на территориях, являющихся «белыми пятнами», к которым относится и Россия. Анализируются документы (обзоры и решения) Комитета по рассмотрению новых СОЗ Стокгольмской конвенции и научная литература.

Приводятся результаты исследований, выполненных в Республике Башкортостан по оценке взаимосвязи содержания СОЗ, включая «новые СОЗ», в диагностических жидкостях с параметрами, характеризующими репродуктивное здоровье человека.

Ключевые слова: Стокгольмская конвенция, СОЗ, пестициды, линдан, гексахлорбензол, диоксины, полихлорбифенилы, полибромированные эфиры, репродуктивное здоровье.

Издание выполнено на 169 страницах и содержит 23 рисунка и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Общие сведения о СОЗ.	5
<i>Список литературы к «Введению»</i>	7
Глава 1. Особоопасные стойкие хлорорганические соединения	
1.1. Международные нормативные акты в отношении СОЗ. Положения Стокгольмской конвенции 2004 г.	9
1.2. Выявление «новых» СОЗ.	17
1.3. Ситуация в России по выполнению Стокгольмской конвенции о СОЗ	20
<i>Список литературы к главе 1</i>	31
Глава 2. Свойства соединений новых групп СОЗ	
2.1. Физико-химические свойства соединений группы «новых СОЗ»	33
2.2. Масштаб производства и области применения «новых СОЗ»	51
2.3. Экологические проблемы и параметры воздействия. Токсикологические свойства соединений	66
2.4. Зоны загрязнения соединениями группы «новых» СОЗ	85
<i>Список литературы к главе 2</i>	91
Глава 3. Аналитические аспекты идентификации и количественного определения соединений группы «новых» СОЗ	
3.1. Аналитические проблемы идентификации и количественного определения СОЗ.	94
3.2. Определение содержания стойких органических загрязнителей в биологических и экологических образцах, обзор применяемых методов. Требования ЮНЕП к лабораториям при анализе СОЗ	97
3.3. Уровни «новых» СОЗ в объектах окружающей среды, биоте и биологических тканях человека	104
<i>Список литературы к главе 3</i>	113

Глава 4. Воздействие группы «новых» СОЗ на здоровье человека	
4.1. Эффекты влияния «новых» СОЗ на здоровье	118
4.2. Экспозиция линдана. Изомеры гексахлорциклогексана .	123
4.3. Бромированные антипирены и их воздействие	129
4.4. Проблемы здоровья, связанные с «новыми» СОЗ	135
Список литературы к главе 4.	143
Глава 5. Результаты мониторинга СОЗ и оценочные эксперименты по влиянию СОЗ на репродуктивную функцию	
5.1. «Старые» и «новые» СОЗ в биологических жидкостях человека	151
5.2. СОЗ в сперме и фолликулярной жидкости	159
Список литературы к главе 5.	166

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОЗ

Среди большого числа токсичных веществ десять химических веществ и групп химических веществ вызывают основную обеспокоенность в области общественного здравоохранения. Это *асбест*, воздействие которого может приводить к возникновению рака легких, мезотелиомы, раку гортани, яичников и асбестозу; *бензол* – *вероятная причина* ряда острых и отдаленных последствий для здоровья, в том числе рака и апластической анемии; *диоксины* и *диоксиноподобные соединения*, ассоциирующиеся с целым рядом токсических последствий.

К различного рода заболеваниям приводят и комплексное *загрязнение воздуха помещений*; нехватка или избыток *фтора*; *кадмий*, оказывающий токсическое воздействие на почки, костную и дыхательную системы: *мышьяк*, особенно его растворимые формы; *ртуть*, *свинец*; и особоопасные *пестициды*, оказывающие острое и/или хроническое токсическое воздействие на организм [1].

Среди этих наиболее опасных веществ, воздействие большинства из которых на организм достаточно изучено, выделяется группа соединений, токсичность которых усугубляется свойством биоаккумуляции, создавая эффект отдаленных последствий воздействия низких доз на живой организм, не изученный в настоящее время. Эта группа веществ получила название *стойкие органические загрязнители (СОЗ)*.

Многие СОЗ являются веществами, нарушающими работу эндокринной системы человека (EDCs – endocrine disrupting chemicals). Действуя подобно гормонам, они изменяют функции гормональной системы и разрушают систему внутренней регуляции организма. Выяснено, что EDCs влияют на процессы синтеза, секреции, транспорта, метаболизма, связывания либо ликвидации гормонов, регулирующих гомеостаз, репродукцию и развитие ор-

ганизма [2]. Возможные последствия – процессы ожирения, рост заболеваемости диабетом, осложнения беременности, отклонения в здоровье и развитии детей.

СОЗ – группа токсичных химических соединений различных классов и структуры, крайне медленно разлагающихся в естественных условиях, способных мигрировать на большие расстояния и накапливаться в тканях живых организмов и в объектах окружающей среды. К ним относятся некоторые синтетические пестициды, применявшиеся ранее в сельском хозяйстве, промышленно производимые и используемые или образующиеся самопроизвольно в качестве побочных продуктов галогенсодержащих соединений.

Проблема СОЗ является глобальной экологической проблемой вследствие их высокой токсичности (LD_{50}), стабильности ($t_{1/2}$), липофильности ($K_{o/w}$). Экспериментально доказано, что уровни СОЗ в окружающей среде имели максимальные концентрации в 1960–1980 г.г. (пик их производства). Затем наблюдалось постепенное снижение их уровней в биотканях человека до настоящего времени (до 30% в грудном молоке населения стран ЕС). Однако способность СОЗ к бионакоплению и переносу на большие расстояния от первоначального источника загрязнения привело к тому, что эти вещества в высоких концентрациях были обнаружены на отдаленных от промышленного развития территориях таких, например, как Арктика [3,4].

Существуют определенные критерии для отнесения химического соединения к группе СОЗ, а именно, стойкость к разложению в окружающей среде, способность к переносу на большие расстояния с водными и воздушными течениями, способность к накоплению в биологических организмах и токсичность. Стойкость СОЗ к разложению обусловлена физико-химическими свойствами этих веществ, зависящими от химической структуры соединения. Если период полураспада химического вещества в воде больше, чем два месяца, период полураспада в почве и донных отложениях превышает шесть месяцев, то соединение может быть отнесено к стойким органическим загрязнителям.

Данные мониторинга, доказывающие факт переноса химического вещества на большие расстояния по воздуху, воде или с помощью мигрирующих видов, являются основанием для отнесения вещества к группе СОЗ. Результаты моделирования процессов переноса в окружающей среде, основанные на физико-химических свойствах соединений, также являются основанием для выявления свойств СОЗ.

Третьим по значимости является эффект биоаккумуляции. Критерий биоаккумуляции требует доказательства того, что коэффициент биоконцентрации (КБК), или фактор биоаккумуляции в водных видах химического вещества, превышает 5000 или, в отсутствие таких данных, что коэффициент распределения соединения в водной фазе и фазе модельного органического вещества (октанола) – $\log K_{o/w} > 5$. Существуют и другие доказательства высокой биоаккумуляции, например, данные биомониторинга. Обнаружение повышенного содержания вещества в диагностических жидкостях человека (в крови или в грудном молоке), в тканях наземных и морских млекопитающих является основанием для рассмотрения соединения в качестве кандидата в СОЗ [5].

Для применения критерия токсичности требуется доказательство неблагоприятных эффектов для здоровья человека или окружающей среды, либо указания на потенциальный ущерб для здоровья человека или окружающей среды. Для многих СОЗ зафиксированы инциденты с экстремальным воздействием на группы риска, либо профессиональные поражения, либо для населения.

Важным вопросом является техническая возможность реализации требований Стокгольмской конвенции, предъявляемым к соединениям-кандидатам. В некоторых случаях вступает в действие механизм временных исключений.

Список литературы к введению

1. WHO. (2014). Десять самых опасных химических веществ. http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/ru/.
2. Вещества, нарушающие работу эндокринной системы: состояние проблемы и возможные направления работы. (2014) Ред. О. Сергеев, О. Сперанская. «Эко-Согласие».

3. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) (1997), Arctic Pollution Issues: A state of the Arctic report. ISBN: 82-7655-060-6. AMAP: Oslo.
4. Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants (2013) UNEP/POPS/COP.6/INF/31
5. The 9 New POPs. (2010) Risk Management Evaluations 2005-2008 (POPRC1-POPRC4). POPs Review Committee. Secretariat of the Stockholm Convention. UNEP. Switzerland p.11. <http://chm.pops.int>.

Глава 1. ОСОБО ОПАСНЫЕ СТОЙКИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.1. Международные нормативные акты в отношении СОЗ. Основные положения Стокгольмской конвенции о СОЗ

За последние 25 лет международное сообщество подготовило различные документы для решения проблем, связанных со стойкими органическими загрязнителями. К юридически обязательным международным соглашениям в области СОЗ относятся:

1. Протокол по стойким органическим загрязнителям к Конвенции ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Утвержден в 1998 году и вступил в силу в 2003 году [1]. Он охватывает 16 веществ, которые были выделены на основании согласованных критериев отбора с целью полного запрещения, ликвидации на более позднем этапе или ограниченного использования.

Россия данное соглашение не подписала, что не позволяет ввести в стране некоторые международно принятые нормативы, ограничивающие содержание СОЗ в выбросах или в отходах (например, предельно допустимое содержание полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов в выбросах промышленных предприятий на уровне 0,1 нг/Нм³).

2. Роттердамская конвенция «О процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле» [2] была открыта для подписания в 1998 году и вступила в силу в 2004 году. Россия стала Стороной Конвенции в 2011 году. Роттердамская конвенция является многосторонним природоохранным соглашением, цель которого состоит в том, чтобы способствовать обеспечению общей ответственности и совместным усилиям Сторон в международной торговле отдельными опасными

химическими веществами. Она призвана наделить импортирующие стороны полномочиями принимать обоснованные решения в отношении того, какие химические вещества они намерены импортировать, и исключать те вещества, безопасное регулирование которых они не могут обеспечить.

3. Базельская конвенция о контроле за трансграничным перемещением опасных отходов и их удалением [3] была открыта для подписания в 1989 году и вступила в силу в 1992 году. Россия стала Стороной Конвенции в 1995 году.

4. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях [4] была открыта для подписания в 2001 году и вступила в силу в 2004 году. Россия стала Стороной конвенции в 2011 году [5]. Вещества из списка Конвенции включаются в Приложения А (прекращение производства, экспорта, импорта, безопасное уничтожение), В (ограничение производства и использования), С (непреднамеренное производство) в зависимости от решений, принимаемых на Конференции Сторон.

В первоначальный перечень стойких органических загрязнителей, запрещенных Стокгольмской конвенцией, входили 12 хлорсодержащих органических веществ: пестициды (альдрин, дильдрин, хлордан, эндрин, мирекс, гептахлор, гексахлорбензол, токсафен, ДДТ); промышленные химические вещества (полихлорированные бифенилы) и побочные продукты (полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны).

В настоящее время производство и применение практически всех СОЗ из этого списка, за исключением ДДТ, запрещено. Существуют некоторые исключения, например, в отношении ДДТ (противомаларийный инсектицид) для Индии, некоторых стран Африки, Центральной и Южной Америки.

Наиболее важным техническим вопросом является уничтожение накопленных СОЗ в виде устаревших и обезличенных пестицидов и ПХБ – содержащего электрооборудования. Кроме того, практически во всех странах мира существуют зоны загрязнения вследствие предыдущего производства/применения/складирования СОЗ и последствий непреднамеренных выбросов СОЗ (диок-

синов и ПХБ). С момента вступления Стокгольмской конвенции в силу в 2004 году под юрисдикцию этого соглашения включено уже 14 новых веществ:

1. Хлордекон
2. Гексабромдифенил
3. Пентахлорбензол
4. Линдан
5. Альфа-гексахлорциклогексан
6. Бета-гексахлорциклогексан
7. Тетрабромдифенил эфир и пентабромдифенил эфир (ПентаБДЭ)
8. Гексабромдифенил эфир и гептабромдифенил эфир (ОктаБДЭ)
9. Перфтороктановый сульфонат (ПФОС), его соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОСФ)
10. Эндосульфат
11. Гексаброциклододекан (ГБЦД)
12. Гексахлорбутадиен (ГХБ)
13. Пентахлорфенол (ПХФ)
14. Полихлорированные нафталины (ПХН)

Три последние вещества были добавлены в список Конвенции на седьмой Конференции Сторон в 2015 году.

Комитет по рассмотрению новых СОЗ (КРСОЗ) в настоящее время оценивает информацию по дополнительным веществам, а именно:

- декабромдифениловый эфир
- дикофол
- перфтороктановая кислота (ПФОА)
- парафины с короткой цепью.

Россия входит в число стран, которые по-прежнему работают только с первоначальными двенадцатью СОЗ, то есть действуют в рамках требований Стокгольмской конвенции 2004 года. Для того, чтобы поправки по новым СОЗ вступили в силу в России, страна должна ратифицировать каждую поправку и предоставить соответствующие документы в секрета-

риат Конвенции. В настоящее время в Российской Федерации готовится ратификация по таким «новым» СОЗ, как альфа- и бета-гексахлорциклогексан, хлордекон, линдан и технический эндосульфат.

Лазейки Стокгольмской конвенции

Страны-участницы Стокгольмской конвенции должны выполнять требования соглашения, принимая следующие меры:

- производство, использование, импорт и экспорт 26 самых опасных СОЗ должны быть исключены или ограничены;
- при строительстве новых заводов/установок следует принимать меры по сокращению возможных выбросов СОЗ;
- запасы и отходы, которые загрязнены СОЗ, должны быть занесены в реестр, и их следует уничтожить экологически безопасным методом, не приводящим к образованию СОЗ.

Однако в Стокгольмской конвенции существует несколько лазеек, которыми страны успешно пользуются, чтобы продолжать производство и использование СОЗ. Тем не менее, существует несколько способов, чтобы устранить имеющиеся лазейки в Конвенции.

Конкретные исключения

- Предельный срок: предельные сроки для конкретных исключений составляют пять лет, и их действие прекращается, если ни одна из Сторон не обратится с просьбой об их продлении (этого еще не случалось).
- Решение Стороны: страны могут продвигаться быстрее, чем в пределах разрешенного периода времени, и могут фактически отказываться от своих конкретных исключений, не дожидаясь истечения пятилетнего срока. Они могут также отказываться от применения вещества для разрешенной цели. И такие случаи действительно были!
- Решение Конференции Сторон (КС): КС может принять решение о переквалификации разрешенных целей в конкретные исключения или даже о полном отказе от них, но этого

еще ни разу не происходило. На восьмой Конференции Сторон в 2017 г. будет важно продвигать эту идею в отношении многих разрешенных целей, которыми сопровождалось включение ПФОС в перечень Конвенции. Важно подумать, как привлечь больше внимания к вопросам определения и внедрения альтернатив для ДДТ, чтобы провести в будущем аналогичное обсуждение.

Несколько слов о лазейках, которые прекратили свое существование:

- Действие конкретных исключений для альдрина, хлордана, дильдрина и мирекса прекратилось, и новые исключения уже невозможны.
- Конкретное исключение для применения линдана в фармакологии для борьбы с педикулезом и чесоткой прекратило действовать в августе 2015 г. для большинства Сторон.
- В августе 2015 г. для большинства Сторон прекратилось действие большого числа исключений для ПФОС. Исключения есть, например, у Канады и Китая, которые приняли соответствующие дополнения позднее. Перестали действовать исключения для применения ПФОС в следующих целях: фоторезисты в производстве полупроводников и жидкокристаллических дисплеев, металлические покрытия (защитные и декоративные), электротехнические и электронные узлы для некоторых цветных принтеров и копировальных машин, инсектициды для борьбы с завезенными огненными муравьями и термитами, химические составы для добычи нефти, ковры, кожа и одежда, текстиль и обивочные материалы, бумага и упаковка, покрытия и добавки к ним, резина и пластик.
- Действенное устранение лазеек требует нашего внимания. Например, на КС-7 в 2015 г. Индия успешно добилась продления до 2024 г. исключения для применения ДДТ в качестве промежуточного продукта для синтеза дикофола (пестицид) в закрытых установках в пределах промышленного объекта (*более подробные сведения об этой ошибке ниже*).

Имеется также несколько лазеек, которые прекратят свое существование в ближайшие годы:

- Для большинства Сторон в 2017 г. прекратится действие исключения для эндосульфана. Для нескольких Сторон (таких, как Китай) оно прекратит действовать позднее, поскольку они присоединились к соответствующему дополнению позже.
- Для большинства Сторон в 2019 г. закончится исключение для производства и применения антипирена ГБЦД, но для некоторых стран, которые еще не приняли соответствующее дополнение, оно прекратит действовать позднее.

У Стокгольмской конвенции есть интересная особенность, которая должна побуждать к тому, чтобы страны принимали новые СОЗ без исключений: когда более не имеется стран, зарегистрировавшихся для отдельного конкретного исключения, то «двери закрываются», и новая регистрация становится невозможной. Примером этого является приведенный выше перечень исключений для ПФОС. Если Страна сейчас принимает дополнение по ПФОС, то она этими исключениями более пользоваться не сможет. Это дает эффект для продвижения к ликвидации, что и является целью Конвенции.

Эти примеры показывают, что лазейки для применения СОЗ действительно можно закрыть. В то же время необходимо работать в более широком контексте, чтобы разрешать проблемы, которые связаны с очень длительными временными рамками (утилизация антипиренов) или не ограничены никакими временными рамками (ПФОС и ДДТ). Важно также добиться, чтобы страны быстрее принимали дополнения о включении новых СОЗ.

Исключения, которые прекратили действовать или были отозваны

Альдрин: любое производство и применение запрещено, новые исключения не допускаются.

Хлордан: любое производство и применение запрещено; истек срок действия исключений, которые использовались Ботсваной, Китаем и Замбией; новые исключения не допускаются.

ДДТ: в 2014 году Китай уведомил о прекращении им использования ДДТ для разрешенной цели – использования ДДТ в качестве промежуточного продукта в закрытых установках в пределах промышленного объекта. Бразилия также использовала это исключение, но прекратила в 2015 г. Использование ДДТ в качестве промежуточного продукта для синтеза дикофола в закрытых установках в пределах промышленного объекта прекратилось в 2015 г. для всех стран, однако Индия возобновила это исключение до 2024 г. К сожалению, Конференция Сторон (КС) допустила ошибку, согласившись на запрос Индии. Принимая во внимание, что Индия подала свой запрос о продлении исключения в марте 2014 г., а Комитет по рассмотрению СОЗ на своем 10-м заседании в октябре 2014 г. согласился с тем, что дикофол отвечает критериям для СОЗ согласно Приложению D Конвенции, то такое исключение предоставлять **не следовало**.

Дильдрин: любое производство и применение запрещено, новые исключения не допускаются.

Эндосульфан: Коста Рика запрашивала исключение для производства и применения, которое закончилось в 2014 г.

Гексахлорбензол: любое производство и применение запрещено; Китай уведомил, что он прекращает исключение для применения ГХБ в качестве промежуточного продукта в закрытых установках в пределах промышленного объекта в 2014 г.; новые исключения не допускаются.

Гексабромдифениловый эфир и гептабромдифениловый эфир (ОктаБДЭ): 21 апреля 2014 г. Япония уведомила, что отзывает свои исключения для следующих применений: утилизация измельченных отходов при переработке непригодных автомобилей для производства топлива на основе отходов бумаги и пластика; утилизация этих отходов для производства звукоизолирующих материалов; утилизация пластика из отдельных непригодных бытовых приборов (кондиционеры, телевизоры, холодильники, морозильники, стиральные машины и сушилки) и персональных компьютеров для производства строительных материалов и бытовых изделий, таких как вешалки и книгодержатели.

Линдан: Нигерия отозвала свое исключение для линдана 15 октября 2012 г. Конкретные исключения для линдана закончились 25 августа 2015 г. для всех сторон, которые приняли соответствующее дополнение, кроме Канады и Китая. Канада и Китай отложили ратификацию, и для них срок действия исключения исчисляется позднее.

Мирекс: любое производство и применение запрещено; исключения для Австралии и Китая в отношении утилизации отходов закончились, и новые исключения не допускаются.

ПФОС: 25 августа 2015 г. для большинства Сторон прекратилось действие конкретных исключений для ПФОС. К исключениям относятся, например, Канада и Китай, которые приняли соответствующее дополнение позднее. Перестали действовать исключения для следующих целей: фоторезисты в производстве полупроводников и жидкокристаллических дисплеев, металлические покрытия (защитные и декоративные), электротехнические и электронные узлы для некоторых цветных принтеров и копировальных машин, инсектициды для борьбы с завезенными огненными муравьями и термитами, химические составы для добычи нефти, ковры, кожа и одежда, текстиль и обивочные материалы, бумага и упаковка, покрытия и добавки к ним, резина и пластик.

Не могут запрашиваться новые исключения для следующих видов применения ПФОС: ковры, кожа и одежда, текстиль и обивочные материалы, бумага и упаковка, покрытия и добавки к ним, или резина и пластик.

В будущем присоединяющиеся Стороны могут запрашивать конкретные исключения для следующих применений: фоторезисты в производстве полупроводников и жидкокристаллических дисплеев, металлические покрытия (защитные и декоративные), электротехнические и электронные узлы для некоторых цветных принтеров и копировальных машин, инсектициды для борьбы с завезенными огненными муравьями и термитами.

Тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир (ПентаБДЭ): 21 апреля 2014 г. Япония уведомила об от-

зыве исключений для следующих видов применения: утилизация измельченных персональных компьютеров для производства строительных материалов и бытовых изделий, таких как вешалки и книгодержатели.

1.2. Выявление «новых» СОЗ

Идентификация химических веществ, которые отвечают критериям СОЗ, затруднена тем, что надежные количественные данные о стойкости, токсичности, параметрах биоаккумуляции и процесса переноса на большие расстояния доступны лишь для очень немногих химических веществ [7]. Для ряда проблемных химических веществ, которые обладают выраженными свойствами СОЗ, информация имеется, для части из них требуются дальнейшие исследования (таблица 1).

Среди этих соединений 18 включены или предлагаются для включения в Приложение А (А-1–18) Стокгольмской конвенции, 2 соединения, классифицированные как непреднамеренно производимые, предлагается для включения в Приложение С (С-1 и С-2) Стокгольмской конвенции.

Таблица 1.

«Новые» СОЗ и кандидаты Стокгольмской конвенции, 2016 год

Категория	Группа	Новые СОЗ и кандидаты
А-1	Пестициды, инсектициды, биоциды, фунгициды	Хлордекон
А-2		гексахлорциклогексан (ГХЦГ) (включая линдан)
А-3		пентахлорфенол (ПХФ)
А-4		эндосульфат
А-5		гексахлорбутадиен (ГХБД)
А-6		Дикофол
А-7		Метоксихлор

A-8	Бромированные пламягасители	гексабромциклодекан (ГБЦД)
A-9		гексабромбифенил (Гекса-БФ)
A-10		пентабромированный дифениловый эфир (пента-БДЭ)
A-11		октабромированный дифениловый эфир (окта-БДЭ)
A-12		декабромированный дифениловый эфир (дека-БДЭ)
A-13	Перфторированные соединения	перфтороктилсульфонат (ПФОС)
A-14		перфтороктановая кислота и ее соли (ПФО-кислота)
A-15	Другие хлорированные соединения или группы	пентахлорбензол (пента-ХБ)
A-16		хлорированные парафины с короткой цепью (ХПКЦ)
A-17		полихлорированные нафталины (ПХН)
A-18		тетрахлорбензол (ТХБ)
C-1	Непреднамеренно производимые	октахлорстирол (ОХС)
C-2		полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)

Для некоторых из «новых» СОЗ сделаны исключения:

- А-9, гексабромдифенил – **Производство:** разрешено Сторонам, включенным в список Регистра специальных исключений **Использование:** в соответствии с частью VII Приложения А;
- Гексабромдифенил эфир и гептабромдифенил эфир – **Производство:** Нет. **Использование:** в соответствии с частью IV Приложения А;
- Линдан – **Производство:** Нет. **Использование:** в качестве лекарственного препарата для борьбы с волосатыми вшами;
- Пентахлорфенол, его соли и эфиры – **Производство:** в соответствии с Приложением А, раздел VIII. **Использование:** в соответствии с Приложением А, раздел VIII. Перфтороктановый сульфонат (ПФОС), его соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОСФ) – **Производство:** Да, согласно Приложению В, Часть III;

- Полихлорированные нафталины – **Производство:** Да, в соответствии с использованием. **Использование:** производство полихлорированных нафталинов, включая октафторированный нафталин;
- Технический эндосульфат и его изомеры – **Производство:** разрешено Сторонам, включенным в список Регистра специальных исключений. **Использование:** в соответствии с частью VI Приложения А;
- Тетрабромдифенил эфир и пентабромдифенил эфир – **Производство:** Нет. **Использование:** в соответствии с частью IV Приложения А.

Поскольку для формирования перечней Стокгольмской конвенции используются сведения, полученные ранее, то многие из них уже входят в другие соглашения и протоколы. Так, четыре из химических веществ или химических групп (А-1, 2, 9 и С-2) были определены в качестве СОЗ в региональном Протоколе по стойким органическим загрязнителям к Конвенции ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния.

Девять химических веществ или химических групп (А -3–6, А-10, 13 и А-15–17) были предложены в список Конвенции ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния после того, как некоторыми европейскими странами были оценены критерии отбора, аналогичные критериям Стокгольмской конвенции.

Семь химических веществ и групп перечислены в Конвенции о защите морской среды Северо-Восточной Атлантики (Конвенция OSPAR) как требующие безотлагательных действий.

Четыре химических вещества (А-8, 14, 18, С-1) были предложены, поскольку установлен факт их токсичности и обнаружения в удаленных от источника эмиссии местах.

1.3. Ситуация в России по выполнению Стокгольмской конвенции о СОЗ

Процесс ратификации и принятые обязательства

Российская Федерация постановлением Правительства РФ от **18.05.2002 г. № 320** подписала Стокгольмскую конвенцию о СОЗ и спустя 9 лет, **27.06.2011 г.**, в соответствии с постановлением Правительства РФ от 06.04.2011 № 245 «О внесении на ратификацию Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» **ратифицировала** Стокгольмскую конвенцию. Правительство России приняло на себя обязательства добросовестно исполнять и неукоснительно соблюдать все положения Конвенции.

В целях выполнения Российской Федерацией **обязательств**, предусмотренных Стокгольмской конвенцией, Правительство Российской Федерации **приняло соответствующее Постановление от 30 июля 2014 г. № 720.**

Российская Федерация **ратифицировала** Стокгольмскую конвенцию с первоначальным списком, включающим **12 СОЗ**, в том числе 8 пестицидов (альдрин, хлордан, диелдрин, эндрин, гептахлор, мирекс, токсафен и ДихлорДифенилТрихлорЭтан (ДДТ)), которые подлежат уничтожению (за исключением ДДТ, который подлежит ограничению в использовании); 2 промышленных химиката (гексахлорбензол (ГХБ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ)), которые подлежат уничтожению; 2 побочных продукта, производимых непреднамеренно вследствие неполного сгорания, а также при производстве пестицидов и других хлорированных веществ (полихлорированные дибензо-*p*-диоксины и полихлорированные дибензофураны (ПХДД/ПХДФ)), которые подлежат уничтожению.

Включенные в списки Конвенции с 2009 года **новые вещества** по условиям, принятым на себя Россией, **должны проходить отдельную ратификацию по каждому веществу.**

Для Российской Федерации проблемными являются ГХБ и ПХБ, остальные химические вещества, главным образом уста-

ревшие пестициды, в Российской Федерации не включены в Каталог разрешенных препаратов, не производятся и не применяются.

На дальнейшем использовании гексахлорбензола в производстве специзделий настаивает Минобороны России. Эта проблема для Российской Федерации решается пунктом 3 статьи 4 «Реестр конкретных исключений», в соответствии с которым любое государство может путем письменного уведомления Секретариата зарегистрировать для себя конкретные исключения для веществ, перечисленных в приложениях А или В, а также воспользоваться примечаниями iii) и iv) к приложению А, в соответствии с которым гексахлорбензол как промежуточный продукт может использоваться в течение 10–20 лет.

По ДДТ Россия оговорила при подписании Конвенции **исключение** на применение этого препарата под надзором Минздрава России **в чрезвычайных эпидемиологических условиях.**

Полихлорированные бифенилы в Российской Федерации не производятся с 1993 года, однако в настоящее время в энергосистемах топливно-энергетического комплекса России, предприятий химической и нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, целлюлозно-бумажной промышленности, машиностроения и др. эксплуатируется около 7 200 трансформаторов и около 360 тысяч конденсаторов, в которых ПХБ используется в качестве диэлектрика. В соответствии с требованиями Конвенции разрешено использовать содержащее ПХБ оборудование, такое как трансформаторы или конденсаторы, до 2025 года и полностью ликвидировать его к 2028 году.

В соответствии со Стокгольмской конвенцией подлежат постоянной минимизации и, по возможности, ликвидации непреднамеренно образующиеся СОЗ (полихлорированные дибензо-*p*-диоксины и полихлорированные дибензофураны (ПХДД/ПХДФ), ГХБ и ПХБ).

История формирования Национального плана

В период между подписанием и ратификацией Стокгольмской Конвенции **по приказам МПР России от 18.09.2002 г. № 583** на базе Центра международных проектов (ЦМП) был создан Нацио-

нальный координационный центр Российской Федерации по Стокгольмской конвенции о СОЗ (РКЦ СОЗ) и от **08.10.2003 № 899** создан Межведомственный Совет по подготовке Национального плана выполнения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (Межведомственный Совет НПВ СОЗ).

Первоначальная работа по созданию НПВ СОЗ проводилась в рамках проекта ГЭФ/ЮНЕП/ЦМП «Подготовительная деятельность к выполнению Стокгольмской конвенции о СОЗ: разработка Проекта Национального Плана выполнения конвенции для Российской Федерации».

В 2004 г Центром международных проектов был подготовлен проект ПДФ-А «**Предварительное определение и оценка требований к разработке НПВ в качестве первого шага выполнения Российской Федерацией Стокгольмской конвенции о СОЗ**».

В 2007 г. ЮНЕП был принят поддержанный ГЭФ проект «Создание в Российской Федерации потенциала для внедрения Стокгольмской Конвенции о СОЗ и разработки Национального плана выполнения», реализованный МПР России.

Продолжением этого проекта стал проект ГЭФ/ЮНЕП «Подготовительная деятельность к выполнению Стокгольмской конвенции о СОЗ: разработка Проекта Национального Плана выполнения конвенции для Российской Федерации». В ходе проекта была выполнена предварительная оценка ситуации, связанная с СОЗ, а также определены требования к разработке Национального плана выполнения по СОЗ. Выполняемые мероприятия охватывали пять основных этапов, перечисленных в документе ГЭФ «**Первоначальные руководства по выполнению мероприятий в рамках Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях**»:

- определение механизма координации и организация процесса проведения инвентаризации СОЗ,
- оценка национальной инфраструктуры и ее возможностей,
- определение приоритетов и целей управления СОЗ;
- составление НПВ;

- обеспечение запланированного участия заинтересованных лиц.

Разработанный ЦМП-РКЦ-СОЗ проект НПВ СОЗ был представлен в Минприроды России и неоднократно обсужден на Межведомственном совете НПВ СОЗ.

Ввиду ряда реорганизационных изменений в Правительстве Российской Федерации, изменения статуса ЦМП за прошедший период и длительности (2002–2014) срока подготовки ратификации Конвенции, Минприроды России решило изменить практику разработки НПВ СОЗ, что нашло отражение в **ПП РФ от 30 июля 2014 г. № 720**.

Тем не менее, Региональный центр Базельской конвенции по подготовке кадров и передаче технологий для Восточно-Европейского региона в Российской Федерации (РЦБК РФ) функционирует на базе АНО «Центра международных проектов» с 1996 г. по настоящее время и в соответствии с мандатом, одобренным Конференцией Сторон, РЦБК РФ включен в глобальную сеть Региональных центров Базельской конвенции (14 центров).

Одновременно в 2011 г. решением Конференций Сторон Стокгольмской конвенции SC-2/15, SC-3/15, SC-4/22 и SC-5/21 АНО ЦМП утвержден как Региональный Центр Стокгольмской Конвенции по усилению потенциала и передаче технологии для стран Центральной и Восточной Европы и продолжает им оставаться по настоящий момент.

В 2014 году Минприроды России подготовлен новый предварительный проект Плана выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией, и включающий мероприятия, направленные на:

- совершенствование нормативно-правового регулирования в области обращения со стойкими органическими загрязнителями;
- совершенствование системы учета стойких органических загрязнителей;
- осуществление экологически безопасного хранения и обезвреживания (удаления) имеющихся отходов, содержащих стойкие органические загрязнители;

- выявление, обследование, очистку территорий, загрязненных стойкими органическими загрязнителями, восстановление нарушенного состояния окружающей среды;
- сокращение и прекращение непреднамеренных выбросов стойких органических загрязнителей в результате их производства;
- создание государственной системы мониторинга стойких органических загрязнителей в рамках государственного экологического мониторинга;
- совершенствование системы мониторинга стойких органических загрязнителей (биомониторинг);
- повышение эффективности научных исследований в области стойких органических загрязнителей;
- осуществление обмена информацией по вопросам стойких органических загрязнителей с Секретариатом и Сторонами Стокгольмской конвенции;
- информирование общественности по вопросам стойких органических загрязнителей.

В соответствии с запросом Минприроды России, получены разрозненные предложения от отдельных министерств и ведомств, от субъектов федерации, которые были представлены на совещании 18.06.2014 г. в Минприроды России. Интерес в этих материалах представляют предложения Минпромторга России в рамках выполнения ФЦП «Химическая и биологическая безопасность России», в том числе запуск установки по уничтожению ПХБ в Поволжье и реализуемый в настоящее время проект ГЭФ/ЮНИДО/РЖД по ликвидации запасов ПХБ в России.

Предложения регионов носят разрозненный и в основном не увязанный с задачами выполнения обязательств по Стокгольмской конвенции характер.

Интерес и возможности участия НПО в реализации указанных обязательств учтены недостаточно, как, впрочем, и накопленный за прошедшие десятилетия опыт.

В настоящее время продолжается формирование вышеуказанного Плана. Кроме этого, следует отметить, что продолжающееся развитие Стокгольмской конвенции воспринимаются заинтересо-

ванными органами в Российской Федерации недостаточно серьезно. Так, после состоявшегося 10 заседания Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей Стокгольмской конвенции о СОЗ (октябрь 2015, Рим) Минприроды России сообщила в МИД России, что планирует проинформировать Исполнительного секретаря Стокгольмской конвенции о том, что Российская Федерация не исключает в дальнейшем отказ от присоединения к поправкам к Стокгольмской конвенции в отношении отдельных химических веществ ввиду недостаточной, по мнению Российской Стороны, научной достоверности предлагаемых поправок.

Новые СОЗ в России

Оценка объемов производства, применения, имеющаяся статистическая информация и данные мониторинга, количественная оценка уровней в окружающей среде и биоте «новых» СОЗ для Российской Федерации были проведены при подготовке дополнений к проекту Национального плана по выполнению Стокгольмской конвенции о СОЗ в РФ [8, 9].

Хлордекон

Хлордекон – сельскохозяйственный хлорорганический пестицид (известный также как Кероне, Merex и Curlone), использовался против бананового долгоносика, против яблоневой парши, мучнистой росы, колорадского жука, виноградного клеща, проволочника, домашних муравьев и в тараканьих ловушках. К настоящему времени хлордекон нигде в мире больше не производится и не используется. Хлордекон не производился и не использовался в Российской Федерации.

Пентахлорбензол

Пентахлорбензол использовался как пестицид и антипирен, а также вместе с ПХБ в диэлектрических жидкостях в электротехническом оборудовании. Использовался как промежуточный продукт для производства пестицида пентахлорнитробензола (квинтозена). Пентахлорбензол может присутствовать в качестве при-

меси в некоторых хлорорганических растворителях и пестицидах (квинтозен, эндосульфат, хлорпирифос-метил, атразин). В России пентахлорбензол не производился. Непреднамеренно может получаться при производстве продуктов хлорорганического синтеза (промежуточный или побочный продукт), при сжигании бытовых и промышленных отходов.

Линдан

Линдан (или гамма – гексахлорциклогексан, γ – ГХЦГ) содержит не менее 99% γ -гексахлорциклогексана, одного из 8 стереоизомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ). В промышленности линдан производили при выделении из смеси изомеров ГХЦГ (технический гексахлорциклогексан или технический ГХЦГ), получаемого аддитивным хлорированием бензола. Технический ГХЦГ содержит 50–70% α – ГХЦГ, 3–14% β – ГХЦГ, 8–16% γ – ГХЦГ. Из технического продукта получали обогащенный ГХЦГ, содержащий не менее 80% γ – ГХЦГ.

Среди восьми стереоизомеров ГХЦГ только γ – изомер обладает выраженными инсектицидными свойствами контактного, кишечного и фумигантного действия. Легко всасывается в организм насекомого и вызывает быстрое поражение нервной системы.

В России ГХЦГ применялся в сельском хозяйстве в виде dustов, смачивающихся порошков, концентратов эмульсий, дымовых шашек и т.д. В протравителях семян ГХЦГ использовался в виде комбинированных смесевых препаратов:

1. комбинированный ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД – 50%, линдан – 12–20% или гептахлор – 20%),
2. фентиурам (40% ТМТД, 10% трихлорфенолята меди и 20% γ – ГХЦГ),
3. меркуран (2% этилмеркурхлорида и 12% γ – ГХЦГ),
4. меркурбексан (1% этилмеркурхлорида, 20% гексахлорбензола, 12% γ – ГХЦГ) и некоторые др.

Непосредственно линдан в Российской Федерации не производили, однако, технический и обогащенный ГХЦГ производили в г. Чапаевск Самарской области. После 1990 г. производство

было прекращено. В настоящее время в России применение всех препаратов, содержащих изомеры ГХЦГ (α -, β -, γ -), запрещено.

Альфа – и бета – гексахлорциклогексан

Альфа – и бета – гексахлорциклогексан (α – ГХЦГ и β – ГХЦГ) являются стереоизомерами гексахлорциклогексана (ГХЦГ), образуются как побочные продукты при производстве линдана. На каждую тонну производимого линдана получалось до восьми тонн этих изомеров. α – ГХЦГ и β – ГХЦГ входят в состав технического и обогащенного ГХЦГ и, соответственно, в препараты, изготовленные из них, хотя не обладают специфическими инсектицидными свойствами. α -ГХЦГ и β -ГХЦГ рассматриваются как опасные отходы, которые могут быть более токсичными, чем линдан.

По данным частичной инвентаризации на 1 ноября 2003 года, на территории России среди запрещенных к применению хлорорганических пестицидов (? 1,1 тыс. тонны) хранилось около 340 т ГХЦГ (α -, β -, γ -). Углубленная инвентаризация запасов устаревших пестицидов проводилась в 2003 г. в рамках международного проекта АКАП-ЦМП «Экологически обоснованное управление запасами устаревших пестицидов на территории Российской Федерации» [9]:

Таблица 2.

Наличие технического ГХЦГ в смесевых композициях

Регион	Примерная оценка
Алтайский край и Республика Алтай	ГХЦГ (гексахлоран) – 74,4 т, Гексатиурам (содержит ГХЦГ) – 1,1 т, фентиурам (содержит гамма – ГХЦГ) – 0,6; уныш (содержит гамма – ГХЦГ) – 2,6 т.
Архангельская область	ГХЦГ (гексахлоран) – 0,7 т;
Красноярский край	ГХЦГ (гексахлоран) – 0,15 т, Гексатиурам (содержит ГХЦГ) – 10,0 т; уныш (содержит гамма – ГХЦГ) – 0,2 т.
Курганская область	ГХЦГ (гексахлоран) – 2,3 т; фентиурам(содержит гамма – ГХЦГ) – 15,3 т уныш (содержит гамма – ГХЦГ) – 18,9 т.

Магаданская область	ГХЦГ (гексахлоран) – 0,110 т.
Омская область	ГХЦГ (гексахлоран) – 54,4 т; Шашки ГХЦГ (содержит гамма – ГХЦГ) – 0,9 т; Гаммагексан – 0,4 т; гексатиурам (содержит ГХБ и ГХЦГ) – 1,2 т. фентиурам (содержит гамма – ГХЦГ) – 7,0 т уныш (содержит гамма – ГХЦГ) – 15,0 т.
Тюменская область	ГХЦГ (гексахлоран) – 15,3 т; фентиурам(содержит гамма – ГХЦГ) – 1,75 т уныш (содержит гамма – ГХЦГ -) – 1,8 т.

Летом 2008 года в рамках международного сотрудничества Финляндии и Республики Карелия после тщательной инвентаризации и идентификации химических веществ удалось организовать перевозку 12 т пестицидов из Петрозаводска в Рийхимяки, Финляндия на предприятие ЭКОКЕМ. Это были пестициды 21 вида, включая стойкие органические загрязнители – ДДТ и линдан. Их транспортировка осуществлялась в соответствии с положениями Базельской конвенции и правилами ООН, которые налагают жёсткие требования в отношении их сортировки, затаривания и погрузки, условий перевозки, типа используемых при этом мешков. После утилизации в Рийхимяки Совет Баренцева/Евроарктического региона смог исключить склады пестицидов в Карелии из перечня 42 горячих экологических точек Арктического региона.

Однако полная инвентаризация запасов устаревших, в том числе и СОЗ-пестицидов, а также складов и баз их хранения в Российской Федерации не проводилась. В настоящее время около 50% запасов устаревших пестицидов в РФ, а в некоторых регионах и до 90%, составляют неизвестные, неидентифицированные препараты и смеси. Существует опасность, что среди обезличенных, неидентифицированных смесей могут находиться СОЗ-пестициды, в том числе и пестициды, содержащие ГХЦГ (α -, β -, γ -). По экспертным оценкам, запасы ГХЦГ в РФ составляют 1000–1500 тонн.

Гексабромбифенил

Гексабромбифенил (ГББ) использовался с 1970 года как антипирен (ингибитор горения) для термопластиков, в строительном бизнесе, в корпусах механизмов и в промышленной и электрической продукции; в полиуретановой пене для внутренней обшивки в автомобилях. ГББ производились в США до 1979 г., в Германии до середины 80-х годов, во Франции до середины 90-х годов. В Российской Федерации ГББ не производился, но импортировался в составе изделий.

Пентабромдифениловый эфир

Пентабромдифениловый эфир (пента – БДЭ) использовался как антипирен. Коммерческий пента – БДЭ может содержать тетра – БДЭ, пента – БДЭ и гекса – БДЭ. В России пента – БДЭ не производился, но импортировался в виде антипиренов и в составе промышленной продукции.

С 2000 по 2004 год, по данным Федеральной таможенной службы Российской Федерации, было импортировано около 21,3 т пента – БДЭ.

Октабромдифениловый эфир

Октабромдифениловый эфир (окта – БДЭ) использовался как ингибитор горения специально для АБС пластиков в офисном оборудовании. Коммерческий окта – БДЭ может содержать 6–8 атомов брома. С 2000 по 2004 год, по данным Федеральной таможенной службы РФ, импортировано около 75 т окта – БДЭ. Окта – БДЭ поступал на территорию страны и в составе импортируемых изделий. ПБДЭ использовался в виде трех коммерческих смесей:

1. смесь пента – БДЭ, которая может содержать БДЭ с 3–6 атомами брома (основные соединения – тетра – БДЭ; пента – БДЭ; и гекса – БДЭ);

2. смесь окта – БДЭ, которая содержит в основном БДЭ с 8 атомами брома, а также БДЭ с 6-, 7-, 9 атомами брома (основные соединения – гекса -, гепта -, окта – БДЭ);

3. смесь дека – БДЭ, которая состоит в основном из полностью бромированного дека-БДЭ.

Производство пента – БДЭ в США, ЕС и Норвегии прекращено в конце 2004 г. [3]. Использование в электрических и электронных приборах прекращено с 2006 года в рамках введенного ЕС «Ограничения содержания опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании». Продукция, содержащая более 0,25 процента пента – БДЭ, классифицируется в качестве опасных отходов во время ее утилизации.

В Российской Федерации единственным предприятием, выпускающим бромсодержащие органические соединения, являлся ОАО «Алтайхимпром», где, однако, пента – и окта – БДЭ не производились. Производство было прекращено в 2004–2005 гг., кроме того, после происшествия на железнодорожной станции Челябинска 1 сентября 2011 г., в результате которого произошла утечка брома – вагон с бромом сгорел прямо на станции, стала проводиться процедура банкротства предприятия в целом (кроме того, «Алтайхимпром» закупал бром, производимый на Украине, и мономер, который производился в Кирово-Чепецке).

Номенклатура импортных изделий, содержащих ПБДЭ, чрезвычайно широка: электронное и электротехническое оборудование (телевизоры, мониторы, компьютеры, ноутбуки, мобильные телефоны и др.); детали бытовой и автомобильной техники; строительные материалы (пенные наполнители, теплоизоляционные плиты, панели и др.); текстиль; изделия из пенополиуретана (матрасы, сидения) и др.

Количественная оценка ввезенных в Россию изделий, содержащих бромированные антипирены, относимых к СОЗ, вряд ли возможна. Очевидно, что часть изделий продолжает использоваться, а часть – выведена из использования и представляет собой смешанные отходы производства и потребления, содержащие полимеры. Такого рода отходы хранятся в основном на полигонах для хранения твердых бытовых отходов либо на свалках, либо несанкционированно сжигаются.

Перфтороктановый сульфонат (перфтороктановая сульфоновая кислота; ее соли, перфтороктановый сульфонилфторид; ПФОС)

ПФОС и связанные с ним химические вещества используются при производстве: противопожарной пены, ковров, кожаной одежды, текстиля, обивочной ткани, бумаги и упаковки, лакокрасочных материалов, чистящей продукции для применения в промышленности и домашних условиях, пестицидов и других инсектицидов, фотографической промышленности, фотолитографии и производстве полупроводников, гидравлических жидкостей и гальванических покрытий. Промышленность стран, входящих в ЕС, потребляет свыше 12 тонн ПФОС в год.

В Российской Федерации ПФОС не производился, поступал в составе импортируемой промышленной продукции и потребительских товаров. Количественная оценка ПФОС в России требует тщательного анализа.

Список литературы к главе 1.

1. Протокол по стойким органическим загрязнителям (СОЗ) к Конвенции ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/persist.pdf).
2. Роттердамская конвенция «О процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле» (<http://www.pic.int/>).
3. Базельская конвенция о контроле за трансграничным перемещением опасных отходов и их удалении (<http://www.basel.int/>).
4. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Текст и приложения /Изд. Секретариата Стокгольмской конвенции о СОЗ и Подразделения по химическим веществам Программы Организации объединенных наций по окружающей среде (ЮНЕП). – Швейцария, Женева. – 2001. – 53 с.
5. Федеральный закон Российской Федерации от 27.06.2011 N164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».
6. UNEP/POPS/COP.7/36 para 43
7. Девять новых СОЗ. Вводная информация по девяти дополнительным химическим веществам, включенным в Стокгольмскую Конвенцию Конференцией Сторон на ее четвертом совещании. – Август 2010. – ЮНЕП. – 16 с. <http://pops.int/poprc/>

8. Stockholm Convention: «New POPs» Screening Additional POPs Candidates April 2005. Global Toxics Programme. World Wildlife Fund WWF International p. 37. www.worldwildlife.org/toxics
9. Проект Национального плана реализации Стокгольмской конвенции в Российской Федерации, ЦМП, 2010.
10. Отчет «Подготовить информационно-аналитические материалы, обеспечивающие выполнение международных обязательств Российской Федерации в рамках Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ) в части охраны окружающей среды», ООО «Международный центр содействия бизнесу», 2015 г.
11. Трегер Ю.А. Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути решения. – Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 5.

Глава 2. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НОВЫХ ГРУПП СОЗ СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ

2.1. Физико-химические свойства соединений группы «новых» СОЗ

2.1.1. Хлордекон – сельскохозяйственный хлорорганический пестицид для контроля широкого спектра вредителей [1]. Включен в Приложение А Стокгольмской конвенции.

Хлордекон обладает острой и хронической токсичностью, нейротоксичен, иммунотоксичен, токсичен для репродуктивной системы, печени и скелетно-мышечной системы. Хлордекон очень опасен для водных организмов, наиболее чувствительны к нему беспозвоночные. Обладает большой способностью к биоаккумуляции и не распадается в водной среде и почве. Моделирование и учет физико-химических свойств показывает, что хлордекон способен перемещаться на большие расстояния. Химически сходен с мирексом (пестицидом из перечня Стокгольмской конвенции), атом кислорода кетонной группы в хлордеконе замещен в мирексе двумя атомами хлора.

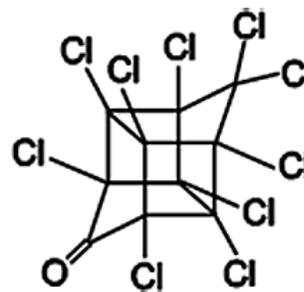


Рис. 1. Структура хлордекона.

- Регистрационный номер КАС: 143–50–0
- Химическое наименование: 1,1а,3,3а,4,5,5,5а,5b,6-декалор-октагидро-1,3,4-метан-2Н-циклобута[сd]пентален-2-один
- Молекулярная формула $C_{10}Cl_{10}O$
- Молекулярный вес г/моль 490,6
- Белое кристаллическое твердое вещество с бежеватым оттенком
- Торговые марки Kerone® и GC-1189

Хлордекон получают в результате реакции гексахлорциклопентадиена и трехоксида серы при высокой температуре и под давлением с использованием в качестве катализатора пятихлористой сурьмы. Продукт реакции подвергается гидролизу щелочным раствором и нейтрализуется кислотой; хлордекон извлекается путем центрифугирования или фильтрования и высушивания горячим воздухом.

Соединение является липофильным (коэффициент распределения октанол/вода: $\log K_{ow}$ 4,50–5,41), вследствие чего хлордекон обладает способностью к биоаккумуляции и биомагнификации в водных пищевых цепях.

2.1.2. Пентахлорбензол – пестицид и антипирен [2], включен в Приложение А Стокгольмской конвенции. Использовался как полупродукт органического синтеза. Пентахлорбензол может также непреднамеренно образовываться и попадать в окружающую среду как побочный продукт при неполном сгорании. ПХБ может являться продуктом деградации некоторых пестицидов. Пентахлорбензол не имеет коммерческого значения, сведения о торговле и о его запасах неизвестны.

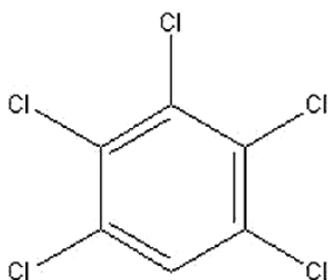


Рис. 2. Структура пентахлорбензола.

- Регистрационный номер КАС: 608-93-5
- Молекулярная формула C_6HCl_5
- Молекулярный вес, г/моль 250,3
- Температура кипения: 275–277°С
- Температура плавления: 86°С
- Растворимость в воде: нерастворимо
- $\log K_{ow}$: 5.03–5.63

Пентахлорбензол высокотоксичен для водных организмов и вызывает долговременные изменения в водной экосистеме. Накапливается в почве и донных отложениях. В пищевой цепи имеет значение для человека, наблюдается биоаккумуляция, в особенности в рыбах, молоке, растениях и животных.

2.1.3. Линдан (гамма-гексахлорциклогексан, γ -ГХЦГ) – инсектицид, широко использовался для контроля большого спектра растительноядных и почвенных вредителей, паразитов животных и человека [3].

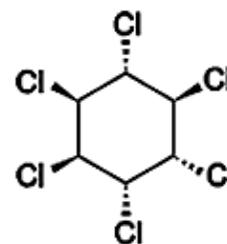


Рис. 3. Структура линдана (γ -ГХЦГ)

- Регистрационный номер КАС: 58–89–9
- Линдан: гамма-гексахлорциклогексан
- Химическая формула: $C_6H_6Cl_6$
- Номер КАС: 58–89–9
- Молекулярный вес: 290,83

Линдан – общепринятое название гамма-изомера 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (ГХЦГ). Технический ГХЦГ представляет собой смесь изомеров, состоящую преимущественно из пяти форм данного вещества, которые отличаются друг от друга только пространственным (аксиальным или экваториальным) расположением атомов хлора по отношению к циклогексановому кольцу (рис. 4.). Пять основных изомеров присутствуют в смеси в следующих пропорциях: альфа-гексахлорциклогексан (53–70%) (в двух энантиомерных формах (+) альфа-ГХЦГ и (–) альфа-ГХЦГ), бета-гексахлорциклогексан (3–14%), гамма-гексахлорциклогексан (11–18%), дельта-гексахлорциклогексан (6–10%)

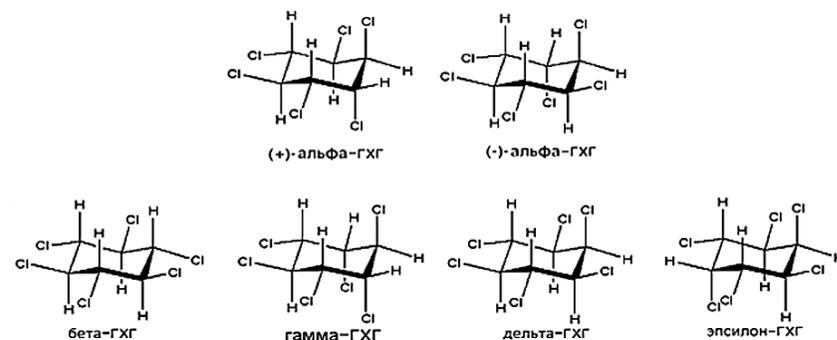


Рис. 4. Структура α -, β -, γ -, δ - и ϵ -изомеров ГХЦГ

и эпсилон-гексахлорциклогексан (3–5%). Свойствами сильнодействующего инсектицида обладает только гамма-изомер.

Гидролиз не играет большой роли в разложении линдана в водной среде при нейтральном рН. При рН = 5–7 период его полураспада составляет 732 суток, при рН = 9 период полураспада составляет 43–182 суток.

Линдан устойчив к воздействию света. Не имея в своем составе поглощающих свет хромофоров, он не подвергается прямому фотолизу ни в атмосфере, ни в воде, ни в почве. Косвенный фотолиз не наблюдается. Линдан очень медленно разлагается под воздействием микроорганизмов; в анаэробной среде разложение происходит быстрее, чем в присутствии кислорода. Возможными продуктами разложения являются пентахлорциклогексен, 1,2,4-, – трихлорбензол и 1,2,3-трихлорбензол [4].

ГХЦГ длительно сохраняется в почве: через 3 года после обработки в почве обнаруживалось 5% препарата. В водоемы ГХЦГ поступает из почвы с поверхностными стоками и ирригационными водами, из воды мигрирует по водным биологическим цепям. Линдан вошел в приложение А Стокгольмской Конвенции с исключением для продолжения его использования в фармацевтических целях против паразитов человека.

2.1.4. Альфа-гексахлорциклогексан (α -ГХЦГ) является побочным продуктом производства линдана. Вошел в приложение А Стокгольмской Конвенции [5].

2.1.5. Бета-гексахлорциклогексан (β -ГХЦГ) является побочным продуктом производства линдана, производство которого подлежит прекращению так же, как использование, импорт и экспорт.

Физико-химические свойства обоих изомеров несколько различаются, общим является то, что они обуславливают их перенос на большие расстояния и «холодную конденсацию», обогащение в холодном климате по сравнению с концентрацией вблизи источников по высотной и широтной шкале, а также биоаккумуля-

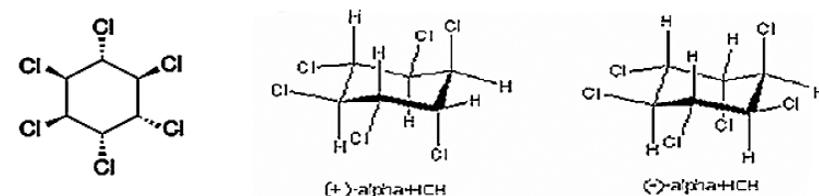


Рис. 5. Структура α – ГХЦГ и его рацемических форм.

- Регистрационный номер CAS No: 319–84–6
- Молекулярный вес 290.83
- Молекулярная формула $C_6H_6Cl_6$
- Точка плавления 431
- Точка кипения 561 (0.5 мм Hg)
- Растворимость в воде (моль*м-3 при t 25 °C) 0.33
- Log Kow (25°C) 3.9

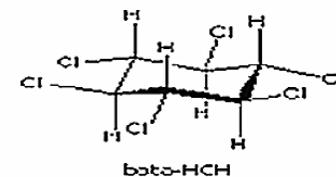


Рис. 6. Структура β -ГХЦГ

- Регистрационный номер CAS No: 319–85–7
- Молекулярный вес 290.83
- Молекулярная формула $C_6H_6Cl_6$
- Точка плавления 588
- Точка кипения 333 0.5 мм Hg
- Растворимость в воде (моль*м-3 при $t = 25$ °C) 1.44
- Log Kow (25 °C) 3.9

ляцию в водных и наземных организмах [6]. Альфа-и бета-ГХЦГ рассматриваются как опасные отходы, которые могут быть более токсичными, чем линдан.

2.1.6. Гексабромбифенил (ГББ) – антипирен (ингибитор горения) для термопластиков. В окружающей среде высокоустойчив, обладает свойствами биоаккумуляции, способен к переме-

шению на большие расстояния. Вошел в Приложение А Стокгольмской конвенции [7]. Гексабромдифенил принадлежит к широкой группе полибромированных дифенилов (ПБД), бромированных углеводородов, которые образуются путем замещения в дифениле атомов водорода бромом. Гексабромированные соединения дифенила существуют в 42 возможных изомерных формах.

Технология производства ПБД включает в себя химическую реакцию типа реакции Фриделя – Крафтса, в которой дифенил реагирует с бромом в присутствии хлорида в органическом растворителе с использованием хлорида алюминия, бромида алюминия или железа в качестве катализатора.

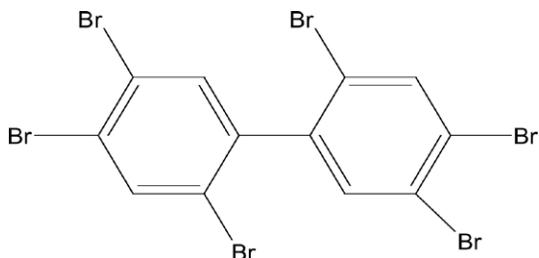


Рис. 7. Структура гексабромдифенила.

- Химическое название: Гексабром 1,1' дифенил
- Торговая марка: FireMaster^(R) BP 6 и FireMaster^(R) FF 1.
- Молекулярный вес г/моль: 627,58
- Молекулярная формула $C_{12}H_4Br_6$
- $\log K_{ow}$ 6,39

Процесс разложения гексабромдифенила в окружающей среде определяется высокими значениями K_{ow} (6,39) и малой растворимостью в воде (3 мкг/л), что приводит к сорбции на твердых частицах (пыль, почва и отложения) и органических веществах (включая живые организмы). Сочетание этих свойств и относительно низкого давления паров ($6,9 \times 10^6 - 7,5 \times 10^4$ Па) обуславливают низкую летучесть гексабромдифенила, так период его полуразложения в воздухе составляет 23 дня. Перенос ПБД из воды в атмосферу за счет улетучивания представляется несущественным.

2.1.7. Тетрабромированный дифениловый эфир (тетра-БДЭ) и пентабромированный дифениловый эфир (пента-БДЭ) относится к классу полибромированных дифениловых эфиров. В окружающей среде они высокоустойчивы, обладают свойствами биоаккумуляции, способны к перемещению на большие расстояния. Промышленный пентабромдифениловый эфир (п-пента-БДЭ) обозначает смеси соединений из группы бромдифениловых эфиров, основными компонентами, входящими в состав которых, являются 2,2', 4,4'-тетрабромдифениловый эфир (БДЭ-47 КАС № 40088-47-9) и 2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир (БДЭ-99 КАС № 32534-81-9).

В состав смеси, кроме преимущественно тетрабромированных – гексабромированных соединений из группы БДЭ, входят также три-БДЭ в следовых количествах и гепта-БДЭ в количестве 0–1%. Промышленный ПБДЭ вошел в приложение А Стокгольмской конвенции [8–10].

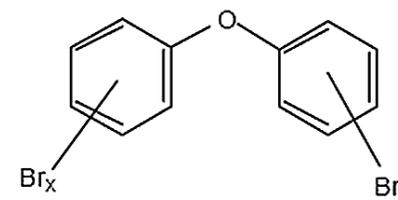


Рис. 7. Структура полибромированных дифениловых эфиров (x, y 1–10).

$\log K_{ow}$ пента-БДЭ: 6,5–7,4.

В зависимости от положения заместителя – атомов брома – существуют несколько изомеров тетра- и пента- изомеров:

2,2',4,4' – тетрабромированный дифениловый эфир (№ 47)

2,2',4,5' – тетрабромированный дифениловый эфир (№ 49)

2,2',4,4',5 – пентабромированный дифениловый эфир (№ 99)

2,2',4,4',6 – пентабромированный дифениловый эфир (№ 100)

В окружающей среде пента-БДЭ в основном сорбируется на твердых частицах; лишь небольшое его количество переносится

в газообразном состоянии или растворяется в воде. Но ввиду высокой стойкости в воздухе, где период его полураспада составляет 11–19 суток, высока вероятность трансграничного переноса пента-БДЭ в окружающей среде на большие расстояния, в том числе через серию этапов осаждения/испарения.

2.1.8. Гексабромированный дифениловый эфир, гептабромированный дифениловый эфир, октабромдифениловый эфир (окта – БДЭ) относятся к классу полибромированных дифениловых эфиров (ПБДЭ). Обнаружены в организме человека во всех регионах. В окружающей среде высокоустойчивы, обладают свойствами биоаккумуляции, способны к перемещению на большие расстояния. Возможно преобразование октаБДЭ в декаБДЭ и в другие ПБДЭ в результате высвобождения брома.

Промышленный продукт под названием «октабромдифениловый эфир» фактически представляет собой смесь из нескольких соединений: из $\leq 0,5\%$ изомеров пентабромдифенилового эфира, $\leq 12\%$ изомеров гексабромдифенилового эфира, $\leq 45\%$ изомеров гептабромдифенилового эфира, $\leq 33\%$ изомеров октаБДЭ, $\leq 10\%$ изомеров нонабромдифенилового эфира и $\leq 0,7\%$ изомеров декабромдифенилового эфира. К-октаБДЭ продается как товарный технический продукт как изомер октабромдифенилового эфира [10].

Хотя окта- и пентабромированные дифениловые эфиры вошли в Приложение А Стокгольмской конвенции, но разрешена переработка товаров, содержащих эти вещества, и их экспорт до 2030 г. Исключения для пента- и окта – БДЭ приняты по настоянию ЕС, в странах которого существуют государственные программы переработки пластика, мебели и других товаров, в которых могут содержаться бромированные антипирены [11,12].

Стойкость ПБДЭ в окружающей среде хорошо задокументирована. Единственными выявленными на сегодняшний день реальными путями разложения этих веществ являются процессы фотолиза, анаэробной дегградации и метаболизма в биоте путем дебромирования и трансформации в другие БДЭ, которые могут обладать более высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции.

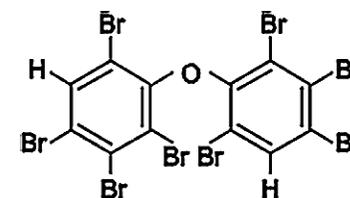


Рис. 8. Структура октабромированного дифенилового эфира.

Химическое название: октабромовая производная дифенилового эфира (октабромдифениловый эфир, октаБДЭ)

- Номер КАС: 32536-52-0
- Молекулярная формула: $C_{12}H_2Br_8O$
- Молекулярный вес: 801,38

2.1.9. Перфтороктановый сульфонат (перфтороктановая сульфоновая кислота; ее соли, перфтороктановый сульфонилфторид) промышленный химикат для обработки текстиля и бумаги с целью придания им жиро- и водостойкости.

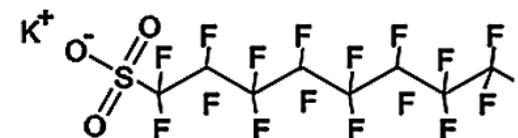


Рис. 9. Структурная формула ПФОС на примере

его калийной соли. Химическое наименование:

- перфтороктановая сульфоновая кислота CAS No: 1763-23-1
- Молекулярная формула: $C_8F_{17}SO_3H$
- перфтороктановый сульфонат (ПФОС) CAS No: 307-35-7
- Молекулярная формула аниона: $C_8F_{17}SO_3^-$
- Несколько ПФОС имеют важное коммерческое применение:
- Калийная соль (No. КАС 2795-39-3)
- Соль диэтиламина (No. КАС 70225-14-8)
- Аммониевая соль (No. КАС 29081-56-9)
- Литиевая соль (No. КАС 29457-72-5)

ПФОС очень устойчив и не разлагается в окружающей среде, способен к переносу на большие расстояния. ПФОС может по-

падать в окружающую среду в процессе производства, во время использования в промышленности или потребителями, а также в результате обезвреживания отходов.

ПФОС вошел в приложение В (ограничение производства и использования) Стокгольмской конвенции с многочисленными разрешениями на продолжение его использования, не имеющими ограничения по времени и исключениями с ограничением по времени в 5 лет [13].

Эти вещества используются в производстве антипригарных покрытий для посуды, водоотталкивающих тканей для одежды, ковровых покрытий и пищевой упаковке. В настоящее время лишь один вид ПФС – перфтороктановая кислота – регулируется Стокгольмской конвенцией, использование ограничено для всех участниц Конвенции.

2.1.10. Эндосульфан. Технический эндосульфан и его изомеры.

Эндосульфан существует в виде двух биологически активных изомеров: альфа- и бета-эндосульфана. Технический эндосульфан (CAS No: 115–29–7) является диастереоизомерной смесью двух изомеров с небольшими количеством примесей: α -эндосульфана (CAS No: 959–98–8) и β -эндосульфана (CAS No: 33213–65–9) в соотношении приблизительно от 2:1 до 7:3 с включениями и продуктами дегградации [14, 15].

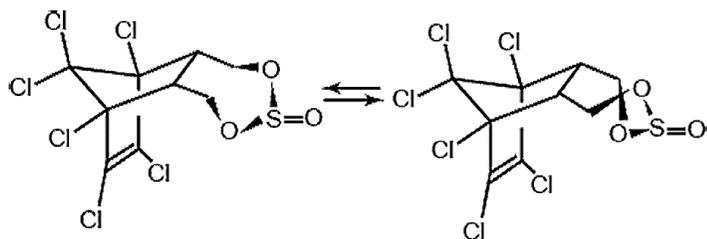


Рис. 10. Структура α -эндосульфана

- Молекулярная формула: $C_9H_6Cl_6O_3S$
- Молекулярный вес: 406,96 г·моль⁻¹

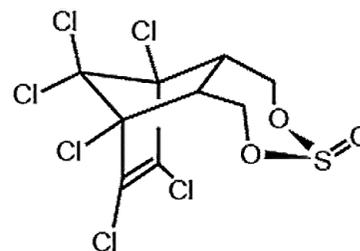


Рис. 11. Структура β -эндосульфана

- Молекулярная формула: $C_9H_6Cl_6O_4S$
- Молекулярный вес: 422,96 г·моль⁻¹

Технический продукт выпускался под названиями: эндосульфан, тиодан, бензоэпин, гексасульфан, маликс, тимул, тифор, циклодан, эндосел, эндофен. Эндосульфан – белое кристаллическое вещество, очень плохо растворимое в воде, хорошо растворимое в ацетоне, бензоле, дихлорэтано.

Эндосульфан синтезируется путем присоединения в ходе реакции Дильса-Альдера гексахлороциклопентадиена и цис-бутен-1,4-диола к ксилену. В результате реакции этого цис-диола (5,6-диоксиметилена-1,2,3,4,7,7-гексахлорбициклопептена-2) с тионилхлоридом образуется конечный продукт. В водном пространстве эндосульфан устойчив к фотолизу; быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH; не подвержен быстрой биодеградации. log Kow для α - и β -изомеров и сульфата эндосульфана варьируется от 3 до 4,8.

2.1.11. Гексабромциклододекан.

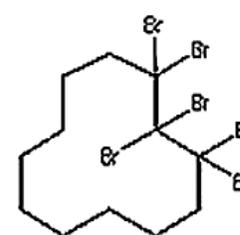


Рис. 11. Структурная формула гексабромциклододекана

- Химическая формула: $C_{12}H_{18}Br_6$
 Химическое название: 1,2,5,6,9,10-гексахлорциклододекан (ГХЦД)
 Регистрационный номер CAS: 25637-99-4
 Химическое название: 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан (ГХЦД)
 Регистрационный номер: CAS3194-55-6.
 Молекулярная формула соединения: $C_{12}H_{18}Br_6$,
 Молекулярная масса: 641 г/моль.

1,2,5,6,9,10-ГБЦД имеет 6 стереогенных центров и, в теории, может быть образовано 16 стереоизомеров, однако в техническом ГБЦД обычно встречаются только три стереоизомера: α -ГБЦД имеет номер: 134237–50–6; β -ГБЦД – номер КАС: 134237–51–7; γ -ГБЦД – номер КАС: 134237–52–8 [16].

Технический ГБЦД – это белое твердое вещество. Технический бромированный антипирен гексабромциклододекан (ГБЦД) – это липофильное вещество, имеющее высокое химическое родство с твердыми частицами и низкую растворимость в воде. ГБЦД выпускается в Китае под маркой Mosinter. В зависимости от производителя и технологии производства, технический ГБЦД состоит из 70–95 процентов γ -ГБЦД и 3–30 процентов α -и β -ГБЦД. В техническом ГБЦД присутствуют также два других стереоизомера: δ -ГБЦД и ε -ГБЦД в концентрации соответственно 0,5% и 0,3%.

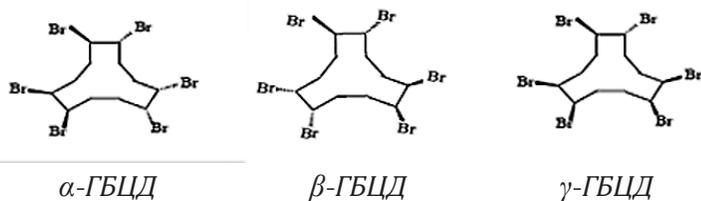


Рис. 12. Структура хиральных компонентов гексабромциклододекана.

Технический ГБЦД является липофильным веществом, $\log Kow$ 5,625; 5.07 ± 0.09 (α -ГБЦД); 5.12 ± 0.09 (β -ГБЦД); 5.47 ± 0.10 (γ -ГБЦД). Растворимость технической смеси низкая, составляет 46,3 мкг/л в морской и 65,6 мкг/л в пресной воде (20°C). Растворимость отдельных диастереомеров различается – 2,4 мкг/л для γ -ГБЦД и 48 мкг/л для α -ГБЦД.

2.1.12. Гексахлорбутадиен

Бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, напоминающим запах скипидара. Растворимость в воде 200 мг/л;

хорошо растворим во многих органических растворителях и жирах. Летуч.

Применяется в качестве инсектицида для борьбы с виноградной филлоксерой. Обладает также фумигационными и гербицидными свойствами. Относится к высокотоксичным ядохимикатам. Получают хлорированием фракции C_4 , получаемой при переработке нефти [17].

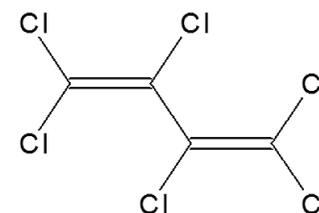


Рис. 13. Структура гексахлорбутадиена.

- Химическая формула: $C_4Cl_6/CCl_2=CClCl=CCl_2$
- Молекулярная масса: 260,8
- Регистрационный номер CAS: 87-68-3
- Температура кипения: 212 °C
- Температура плавления: –18 °C
- Относительная плотность (вода = 1): 1,68
- Растворимость в воде: нерастворимо
- Температура вспышки: 90 °C
- Температура самовоспламенения: 610 °C
- Коэффициент распределения октанол/вода как $Ig Pow$: 4,90

2.1.13. Пентахлорфенол

Пентахлорфенол и родственные ему соединения (пентахлорфенат натрия, лаурат пентахлорфенила и пентахлоранизол, являющийся продуктом преобразования ПХФ) обладают высокой токсичностью для дикой природы и человека, потенциалом переноса на большие расстояния и потенциалом к биоаккумуляции. Кроме того, в процессе их производства образуются гексахлорбензол, пентахлорбензол, диоксины и фураны, вещества, уже подлежащие регулированию в рамках Стокгольмской конвенции о СОЗ [18].

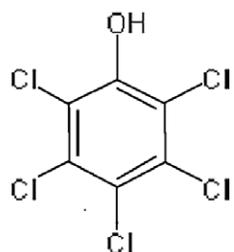


Рис. 14. Структура пентахлорфенола.

2.1.14. Полихлорированные нафталины

Хлорированные нафталины (ПХН) включают в себя 75 возможных конгенов в восьми гомологических группах с замещением от одного до восьми атомов хлора вокруг планарной молекулы ароматического нафталина. Гомологические группы включают 73 вида полихлорированных нафталинов (ПХН), т.е. дихлорированные нафталины (диХН), трихлорированные нафталины (три-ХН), тетрахлорированные нафталины (тетра-ХН), пентахлорированные нафталины (пента-ХН), гексахлорированные нафталины (гекса-ХН), гептахлорированные нафталины (гепта-ХН), октахлорированный нафталин (окта-ХН).

В плане строения и по своим химическим и физическим свойствам они схожи с полихлорированными дифенилами (ПХД) и могут иметь токсичность, аналогичную диоксиноподобным конгенерам ПХБ. Монохлорированные нафталины не считаются стойкими органическими загрязнителями.

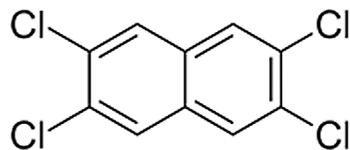


Рис. 15 Структура тетрахлорированного нафталина.

- CAS No: 70776-03-3 (chlorinated naphthalenes)
- Молекулярная формула: $C_{10}H_8-nCl_n$, где $n=2-8$
- Молекулярный вес: 266 для тетра-ХН, 404 – для окта-ХН.
- значение $\log Kow$ варьируется в диапазоне от 3,9 до 8,3

Физико-химические свойства сильно меняются в связи со степенью замещения атомов хлора. Соединения от три- до октаХН являются очень липофильными с высоким $\log Kow$ (> 5). Растворимость в воде и давление пара снижаются со снижением степени хлорирования. ДиХН слабо растворяется в воде, а для более хлорированных нафталинов характерна растворимость в воде на уровне нескольких мкг/л [19, 20].

Хотя использование прекращено, они также присутствуют в составе ПХД и непреднамеренно образуются в процессах сжигания и в промышленных установках. Полихлорированные нафталины образуются в процессе термической переработки отходов. Конгены ПХН обладают токсическим действием на организм человека, устойчивостью к разложению и способностью к биоаккумуляции. Сжигание отходов и удаление ХН-содержащих изделий являются основными источниками поступления ХН в окружающую среду. Исключения для России предполагают продолжение использования этих веществ для производства электронного оборудования, изоляционных материалов, резиновых изделий.

2.1.15. Декабромированный дифениловый эфир

С предложением о внесении дополнительных химических веществ в приложения Конвенции в 2013 году выступила Норвегия, а именно, включить декабромированный дифениловый эфир (deca-BDE) в приложения А, В и/или С Стокгольмской конвенции о СОЗ [21, 22].

Декабромированный дифениловый эфир, один из бромированных антипиренов, используется в промышленности для производства различных товаров, широко применяется в качестве добавки-антипирена в текстильных изделиях и пластмассах, при производстве клеев, покрытий и красок.

К-ДекаБДЭ – это антипиреновая добавка общего назначения, физически объединенная с материалом, в котором она используется для ингибирования возгорания и замедления скорости распространения пламени.

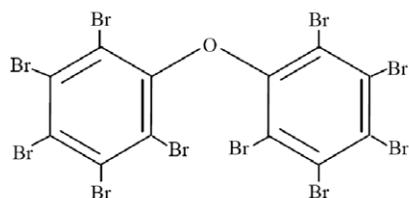


Рис. 16. Структурная формула декабромированного дифенилового эфира.

- CAS No: 1163-19-5
- Молекулярная формула: $C_{12}Br_{10}O$
- Молекулярный вес: 959,2 г/моль
- $\log K_{o/w}$: 3,9 до 8,3, по другим данным 6,27–9,97
- Физическое состояние при 20 °С: мелкодисперсный кристаллический порошок белого или серовато-белого цвета
- Точка плавления/замерзания: 300–310 °С
- Точка кипения: распадается при >320 °С
- Растворимость в воде: <0,1 мкг/л при 25 °С

Коммерческая смесь декабромдифенилового эфира (к-декаБДЭ) представляет собой смесь полибромированных эфиров (ПБДЭ), состоящую из декабромдифенилового эфира (БДЭ-209) и небольшого количества наонабромдифенилового эфира (0,3–3%) и октабромдифенилового эфира (0–0,04%). Обнаруживаются также следовые количества три-, тетра-, пента-, гекса и гептаБДЭ (0,0039%), гидроксиромированные дифениловые соединения, полибромированные дибензо-*p*-диоксины и полибромированные дибензофураны (ПБДД/Ф) [17].

Коммерческий К-декаБДЭ уже запрещен на территории Евросоюза. При горении К-декаБДЭ создает густой дым, содержащий токсичные, кислотные и коррозионные газы, которые представляют особую опасность в закрытых помещениях. Однако в некоторых регионах он все еще производится и используется в качестве огнезащитного состава.

Основной компонент декабромдифенилового эфира (БДЭ-209) сильно адсорбирует с органическими веществами

и легко стабилизируется в отложениях и почве, период полураспада в этих средах превышает 180 суток, а в осадочных отложениях варьируется от нескольких часов, если есть условия для фотолиза, до 50 лет. Гидролизу в окружающей среде практически не подвергается, поскольку молекула не содержит каких-либо функциональных групп, предрасположенных к гидролизу.

2.1.16. Дикофол

Дикофол состоит из двух изомеров: *p*, *p'*-дикофол и *o*, *p'*-дикофол. В существующих технических материалах типичное содержание изомеров составляет 80% *p*, *p'*- изомера и 20% *o*, *p'*- изомера [23].

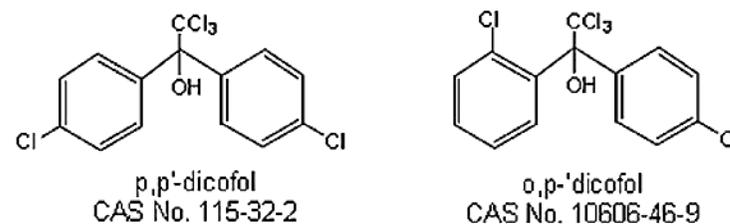


Рис. 20. Структура изомеров дикофола

- Химическое наименование: 1,1-бис(4'-хлорфенил) 2,2,2-трихлорэтанол, 2,2,2-трихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этанол
- Химическая формула: $C_{14}H_9Cl_5O$
- Регистрационный номер дикофола CAS: 115-32-2
- Регистрационный номер *p*, *p'*-дикофола: 115-32-2
- Регистрационный номер *o*, *p'*-дикофола: 10606-46-9

Синонимы и торговые названия: кельтан; бензолметанол; 4-хлор-альфа-(4-хлорфенил)-альфа-(трихлорметил)-; акарин; 1,1-бис (хлорфенил) 2,2,2-трихлорэтанол; карбакс; цекудифол; дихлоркельтан; хилфол; кельтан; кельтан 35; милбиол; СРСА; Decofol; Dicaron; Dicomite; Difol, Mitigan, *p*, *p*-дикофол, кельтанэтанол. В зависимости от методов производства, дикофол может содержать ДДТ.

Основными продуктами разложения дикофола являются о, р'- и р, р' изомеры ДХБФ; 1,1-(р-хлорфенил-) 2,2-дихлорэтанол; дихлорбензгидрол; гидроксил-дихлорбензофенон и хлорбензойная кислота.

Согласно оценкам, период полураспада дикофола в аэробной почве составляет 313 суток, пороговое значение стойкости в воде составляет 6 месяцев. Изомеры дикофола относительно быстро подвергаются гидролизу при нейтральном и щелочном рН. Оба изомера гидролизуются в течение 8 часов при рН7 с периодом полураспада 64 часа.

2.1.17. Парафины с короткой цепью.

Короткоцепные хлорированные парафины (Алканы, C_{10-13}) со степенью хлорирования более 48 процентов подлежат включению в качестве СОЗ в соответствии со Стокгольмской конвенцией [24].

Коммерческий продукт КЦХП производится путем хлорирования одной углеводородной фракции, состоящей из n-алканов с углеродной цепью распределения длинной в 10, 11, 12 и 13 атомов углерода.

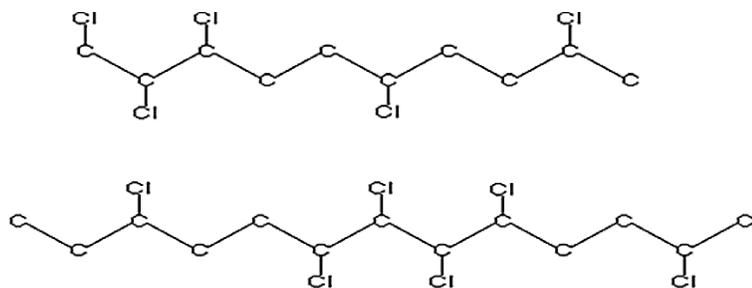


Рис. 19. Структура двух соединений КЦХП ($C_{10}H_{17}Cl_5$ и $C_{13}H_{22}Cl_6$).

- Регистрационный номер КАС № 85535–84–8
- $\log K_{ow}$: 4,48–8,69.
- $\log K_{OA}$: 8,2 до 9,8
- Давление паров от $0,028$ до $2,8 \times 10^{-7}$ Па
- Растворимость хлорированных алканов $C_{10} - C_{13}$: 6,4–2370 мкг/л

Данные о физических и химических свойствах различных конгенеров и смесей КЦХП широко варьируются, так средние значения $\log K_{ow}$ определены на уровне 6,2 для вещества с содержанием хлора 55,9процента ($\log K_{ow}$ в пределах 5,0–7,1) и 6,6 для вещества с содержанием хлора 68,5процента ($\log K_{ow}$ в пределах 5,0–7,4).

2.2. Масштаб производства и области применения «новых» СОЗ

Раздел 2.2. основан на материалах ЮНЕП, Комитета по СОЗ для конкретных соединений и дополнен доступной информацией [4, 5, 7, 9, 12, 13, 15, 17, 18, 20, 22].

2.2.1. Хлордекон был получен в 1951 году, запатентован в 1952 году и предложен к продаже в США компанией «Эл-лайд кемикл» в 1958 году под торговыми названиями «Кепон®» и «GC-1189». Хлордекон технического качества обычно содержал 94,5% хлордекона. В период с 1951 по 1975 год в США было произведено 1,6млн. кг хлордекона. В 1976 году производство и экспорт технического хлордекона из США были прекращены. Более 90% общего объема хлордекона, произведенного в этот период, было экспортировано в страны Европы, Азии, Латинской Америки и Африки.

Известно, что хлордекон применялся в разных странах мира для борьбы с самыми различными вредителями, например, для борьбы с банановым долгоносиком. Он считался эффективным инсектицидом в борьбе с насекомыми-листорезами, менее эффективен против сосущих насекомых. Он может использоваться для уничтожения личинок мух, в качестве фунгицида против парши яблони и настоящей мучнистой росы, а также для борьбы с колорадским жуком, войлочковым клещом на неплодоносящих цитрусовых, а также картофельным и табачным проволочником, поражающим гладиолусы и другие растения.

Хлордекон в концентрациях до 2,58мг/кг присутствовал в техническом мирексе, до 25% – в приманке для муравьев и тараканов.

Хлордекон в виде препарата «Кюрлон» использовался на Маринике и в Гваделупе после поразившего эти страны в 1980 годах массового размножения сельскохозяйственных вредителей. Хлордекон для этого препарата был синтезирован в Бразилии. Его применение продолжалось до 1993 года.

2.2.2. Пентахлорбензол (ПeХБ) ранее был компонентом хлорбензольных смесей, которые применялись для понижения вязкости продуктов ПХБ, используемых для теплопередачи в основах красителей, в качестве фунгицида и антипирена, а также в качестве промежуточного химического продукта, например, в производстве квинтозина. Основные европейские и американские производители квинтозина изменили свои технологические процессы с целью устранения из него ПентаХБ. ПeХБ больше не производится ни в Европе, ни в Северной Америке, коммерческого значения не имеет. ПентаХБ может присутствовать на низких уровнях в качестве примеси в некоторых гербицидах, пестицидах и фунгицидах, а также в растворителях. ПентаХБ также является продуктом деградации некоторых пестицидов.

2.2.3. Линдан обладает широким спектром действия как инсектицид для обработки семян, почвы, растительности, используется в обработке древесины и в борьбе с наружными паразитами животных и человека.

Общее количество линдана, использованное в мире с 1950 по 2000 г.г. для нужд земледелия, животноводства, лесного хозяйства, здравоохранения и для других целей, оценивается примерно в 600 000 т. Технический ГХЦГ и линдан производились во многих странах Европы, в том числе в Чешской Республике, Испании, Франции, Германии, Соединенном Королевстве, Италии, Румынии, Болгарии, Польше и Турции. В большинстве случаев их производство началось в 1950-е годы или ранее и прекратилось в 1970–1990-е годы. Производство технического ГХЦГ и линдана имело место и в других государствах, включая Австрию, Азер-

байджан, Албанию, Аргентину, Бразилию, Венгрию, Гану, Китай, Индию, Россию, Словакию, США и Японию.

Технический ГХЦГ производится путем фотохлорирования бензола, при котором образуется смесь из пяти основных изомеров. Производство линдана является неэффективным, т.к. при получении линдана 99% чистоты выход его составляет не более 10–15%. В пиковые 1990–1995 годы общемировое производство линдана составляло около 3222 тонн ежегодно. 96% процентов всего объема его использования в Европе в Чехословакии, Германии, Италии, Франции, Венгрии, Испании, России, Украине, Югославии и Греции. До сих пор существует конкретное исключение: при производстве фармацевтических средств для лечения педикулеза и чесотки.

2.2.4. Альфа-ГХЦГ является одним из пяти стабильных изомеров технического ГХЦГ (55–80%) и не являлся предметом преднамеренного производства. Поскольку в период 1947–1997 г.г. было произведено примерно 10 млн. тонн технического ГХЦГ, мировое производство линдана привело к выработке от 1,9 до 4,8 млн. тонн остатков ГХЦГ. Потребление технического ГХЦГ только в Европе за период 1970–1996 г.г. составило 400 000 тонн. Китай потреблял почти половину от общемирового количества. Эти остатки, запасы, в том числе и неучтенные – источник эмиссии α -ГХЦГ.

Применение технического ГХЦГ было запрещено в большинстве западных стран и Японии в 1970-х годах, но продолжалось в Китае, Индии и России до 1983 и 1990 года, соответственно.

2.2.5. Бета-ГХЦГ β -ГХЦГ, является одним из пяти стабильных изомеров технического ГХЦГ, содержание его составляет 5–14%. Так же, как α -ГХЦГ, β -ГХЦГ не является предметом преднамеренного производства и потребления. Может находиться в отходах производства линдана и технического ГХЦГ.

2.2.6. Гексабромдифенил принадлежит к широкой группе полибромированных дифенилов (ПБД). Гексабромированные

соединения существуют в 42-х возможных изомерных формах. Гексабромдифенил применялся в качестве огнеупорной добавки в акрилонитрил- бутадиен-стирольных термопластических композициях, используемых в производстве корпусов оргтехники, электротехнических изделий, а также внутренней обшивки автомобилей.

Промышленное производство ПБД началось в 1970 году. Гексабромдифенил является одним из их основных компонентов технических ПБД, например FireMaster(R). Его основными компонентами являются 2,2',4,4',5,5' гексабродифенил (60 80%) и 2,2',3,4,4',5,5' гектабромдифенил (12 25%) вместе с менее бромированными соединениями, а также в качестве второстепенных составляющих бромохлордифенилы и полибромированные нафталины. Состав FireMaster(R) BP 6 изменялся от партии к партии. FireMaster FF 1 (белый порошок) представлял собой FireMaster BP 6 (коричневые хлопья), в который добавлено 2% силиката кальция в качестве агента, предотвращающего слипание.

Согласно характеристике рисков по ГБД, известное промышленное производство (около 5400 т) осуществлялось в основном в США с 1970 по 1975 годы единственным производителем – корпорацией «Мичиган кемикл корпорэйшн», Сент-Луис. Информация о возможном производстве ГБД в России, развивающихся странах или странах с переходной экономикой отсутствует, ПБД по-прежнему могут производиться в Азии.

В период 1970–1976 г.г. в США было произведено порядка 6 млн. кг ПБД, 40% использовано для изготовления пластмассовых изделий, и еще больший объем при производстве изоляции для кабелей, производства пенополиуретана для внутренней обшивки автомобилей. В 1977 производство ГБД прекращено в США и Великобритании, в 1985 г – во Франции (декабромдифенил – до 2000 г.). В связи с тем, что производство прекращено и изделия и материалы, содержащие ГБД, давно выведены из оборота, очевидно, что инвентаризация и мониторинг затруднены.

Производство и применение гексабромдифенила прекращены в большинстве государств, но не исключено, что гексабром-

дифенил продолжает производиться в некоторых развивающихся странах или странах с переходной экономикой.

2.2.7. Пентабромдифениловый эфир – коммерческое название смеси, основными компонентами которой являются тетрабромдифениловый и пентабромдифениловый эфиры – антипирены. Использование антипиренов – развивающийся рынок, рост которого будет в основном в развивающихся странах Азии (особенно Китая), Латинской Америки и Восточной Европы.

Пента-БДЭ использовался при производстве корпусов электрических и электронных приборов из жесткого полиуретанового эластомера, внутренней отделке транспортных средств, производстве стройматериалов (пенных наполнителей, изоляционных плит, пенной изоляции, труб, панелей для покрытия стен и пола, пластмассовых листовых покрытий и т.д.), изготовлении мебели, текстильном производстве, упаковочных материалов на основе пенополиуретана, гидравлической жидкости (в составе соответствующей смеси) при бурении нефтяных скважин и в горнодобывающей промышленности. Основную сферу применения составляет производство полиуретана, на долю которого с 1999 года приходится 95–98% пента-БДЭ. В этом материале может содержаться от 10 до 18% промышленного продукта пента-БДЭ.

Общий объем использования пента-БДЭ с 1970 года составил около 100 000 метрических тонн, в 1999 году он составлял 8500 тонн, в 2001 году – 7500 тонн. Пента-БДЭ производится в Израиле, Японии, Соединенных Штатах и Европейском союзе. В ЕС производство было прекращено в 1997 году, а в 2004 году использование пента-БДЭ в ЕС было запрещено. В США такой запрет отсутствует, но с 2008 года оно запрещено в штате Калифорния. В Японии пента-БДЭ был на добровольной основе снят с рынка в 1990 году.

2.2.8. Октабромдифениловый эфир – коммерческое название смеси, основными компонентами которой являются гексабромдифениловый (1,1'-оксибис-, гексабромпроизводные бен-

зола, гекса-БДЭ) и гептабромдифениловый эфиры (1,1'-оксисис-, гептабромпроизводная бензола, гептаБДЭ). Состав огнестойких добавок к-окта-БДЭ варьируется, наиболее известны коммерческие смеси ДЭ-79 и бромкал 79–8ДЭ.

ДЭ-79 содержит 15 конгенов ПБДЭ, преимущественно гекса-БДЭ (БДЭ-153, 8,7%), гепта-БДЭ (БДЭ-175/183, 42%), окта-БДЭ (БДЭ-197, 22%; БДЭ-196, 10,5%; БДЭ-203, 4,4%;) и нано-БДЭ (БДЭ-207, 11,5%) с примесью полибромированных дибензофуранов. Бромкал 79–8ДЭ содержит 13 конгенов ПБДЭ, дека-БДЭ (БДЭ-209, 50%), гепта-БДЭ (БДЭ-175/183, 13%), окта-БДЭ (БДЭ-197, 10,5%; БДЭ-196, 3,1%; БДЭ-203, 8,1%;) и нано-БДЭ (БДЭ-206, 7,7%; БДЭ-207, 11,2%).

Производство октабромированного дифенилового эфира в коммерческих целях началось в середине 70-х годов. Производство продолжалось в течение 30 лет при объеме в 6000 тонн в год, суммарный произведенный объем предположительно составляет 180000 тонн. Производство в Нидерландах, Франции, США, Японии, Соединенном Королевстве и Израиле с 2004 года прекращено. О его производстве в развивающихся странах нет информации.

Около 95% всего октабромдифенилового эфира, поставляемого в ЕС, использовалось в составе акрилонитрил-бутадиен-стирольных полимеров (12–18%). Октабромдифениловый эфир применяется в сочетании с трехокисью сурьмы. Высока возможность попадания некоторых количеств антипирена из обработанного им материала в окружающую среду.

Снижение потребления возможно на основе использования альтернативных соединений. Если в 80–90-е годы наиболее широкое применение получили полибромбифенилы, полибромдифениловые эфиры, полибромфенолы, то совершенствование технологий, синтез новых бромированных соединений привели к расширению спектра бромсодержащих антипиренов. Например, смесь пента-БДЭ была заменена на этилгексилтетрабромбензоат и диэтилгексилтетрабромфталат, к-окта-БДЭ заменен на бистрибромфеноксизтан, ранее используемые гексабромбен-

зол, пентабромтолуол, дибромодибромэтилциклогексан и деклоран заменены на гексахлорциклопентадиенил-дибромциклооктан и октабромтриметилфенилдан.

Наиболее известные антипирены производились и использовались в основном в Европе: гексабромциклододекан и тетрабромбисфенол А, (16,700 и 10000 тонн в год, соответственно). После запрета этих соединений в качестве альтернативы были разработаны и используются декабромбифенилэтан, трибромфеноксизтан, трис-дибромпропилизоцианурат и еще ряд соединений.

2.2.9. Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОС) представляют собой полностью фторированные анионы, обычно используемые в виде соли или включаемые в состав более крупных полимеров.

Основной технологией производства ПФОС и связанных с ПФОС веществ является прямое электрохимическое фторирование:



Образующийся в ходе этой реакции перфтороктансульфонилфторид является основным промежуточным продуктом в процессе синтеза ПФОС и связанных с ПФОС веществ (ПФОК). Технология позволяет получить смесь изомеров и гомологов, содержащую примерно 35–40% соединений с нормальной цепью из восьми атомов углерода. К моменту прекращения производства общее количество достигло 13 670 тонн (за период с 1985 по 2002 год); максимальный годовой объем производства был зафиксирован в 2000 году и составил 3700 тонн ПФОС и связанных с ПФОС веществ.

Преднамеренное использование ПФОС – использование в электрических и электронных компонентах, средствах пенного пожаротушения, средствах фотографии, гидравлических жидкостях и при производстве тканей. ПФОК, ПФОС и родственные ПФОК вещества обладают уникальными свойствами, такими как

высокое фрикционное сопротивление, диэлектрические свойства, жаропрочность и устойчивость к химическим веществам, низкая поверхностная энергия, и используются для отталкивания воды, жира, масел и грязи.

Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид входят в большинство ПАВ, которые применяются в различных отраслях промышленности для снятия статического электричества, снижения поверхностного натяжения, образования эмульсий, гидрофобизации призабойной зоны пласта с целью увеличения нефтеотдачи.

ПФОС по-прежнему производится в ряде стран. Считается, что в большинстве случаев технически осуществимые альтернативы для ПФОС отсутствуют. Потребности в ПФОС веществах в различных отраслях в ЕС в 2004 году составляли: фотопромышленность – 1000 кг/год, фотолитография и производство полупроводников – 470, гидравлические жидкости – 730, покрытие для металлических поверхностей 10 000 кг/год.

Прямое применение ПФОС и ее солей происходит главным образом в производстве фторэластомеров и фторполимеров, 60% глобального рынка приходится на политетрафторэтилен. Родственные ПФОС вещества используются в огнегасящих пенах, смазывающих добавках и очищающих средствах.

С 1951 до 2004 года общемировой объем производства ПФОС оценивался в 3600–5700 т. Поскольку производство ПФОС осуществляется за пределами ЕС, то импорт составляет 40 т/год ПФОС и солей (20 т/год как вещества, 10 т/год в смесях и 10 т/год в виде изделий). Родственные ПФОК вещества производятся в ЕС и присутствуют как составляющие биологических веществ с неопределенным и непостоянным составом в диапазоне 100–1000 т/год. Общий объем родственных ПФОС веществ в импортируемых изделиях неизвестен. По оценкам для текстильных изделий, импортируемые текстильные изделия могут содержать 1000–10000 т/год родственных ПФОК веществ.

В США запасы ПФОС и содержащих его продуктов, имевшиеся в наличии на момент принятия в 2002 году соответствующих

постановлений, было разрешено использовать для любых целей, не противоречащих этим постановлениям, до тех пор, пока они не будут исчерпаны; исключением являются инсектицидные препараты на базе ПФОС, в отношении которых достигнута договоренность о поэтапном прекращении и запрещении их использования к 2015 году.

Оценка применения ПФОС и связанных с ним соединений, проведенная в Норвегии в 2005 году, показала, что около 90% этих веществ используется в огнетушителях, и объем выбросов ПФОС в связи с его применением в огнетушителях за период с 1980 по 2003 год оценивается не менее чем в 57 тонн (в 2002 году – 13–15 тонн). Так, хранящиеся в Норвегии неиспользованные запасы пенных составов для огнетушителей составляют как минимум 1,4 млн. литров, что соответствует 22 тоннам ПФОС.

2.2.10. Гексабромциклододекан

ГБЦД продается на мировом рынке с 60-х годов прошлого века. ГБЦД производился в Соединенных Штатах Америки, Европе и Азии. Имеется информация о поставщиках и производителях в Китае. Мировой спрос в 2001 году составил 16 500 тонн, и половина его была использована в Европе, был отмечен рост к 2005 году до 21 951 тонны.

ГБЦД используется в качестве антипирена, обеспечивающего защиту от огня в течение срока эксплуатации транспортных средств, зданий или предметов, а также защиту при хранении. Основной областью применения ГБЦД является производство теплоизоляции из пенополистирола и экструдированного полистирола. В 80-х годах началось использование ГБЦД в теплоизоляционных панелях, применяемых в транспортных средствах, в зданиях и на автодорожных и железнодорожных насыпях.

Вторая важная область применения – дисперсия полимеров на хлопке или хлопке, смешанном с синтетическими смесями, в покрытиях оборотной стороны текстильных материалов, где ГБЦД может присутствовать в концентрациях от 2,2 до 4,3 процента. Это покровные вещества для текстильных материалов,

в основном обивочных тканей, а также матрасной ткани для постели, обивочных материалов для домашней и офисной мебели, автомобильных сидений, драпировки и отделочного покрытия стен, текстильных материалов для интерьера квартир (роликовые шторы) и автомобилей.

В меньших количествах ГБЦД применялся для производства ударопрочного полистирола, который используется в электротехнических и электронных приборах и оборудовании, при этом содержание ГБЦД может составлять 1–7%: в распределительных ящиках электрических линий, в проводах и кабелях, аудиовизуальном оборудовании, во внутренней облицовке холодильников и др.

Отходы гранулированного пенополистирола используются также для улучшения гранулометрического состава сельскохозяйственной и садоводческой земли.

2.2.11. Гексахлорбутадиен, предназначенный для применения в сельском хозяйстве, например, в качестве средства борьбы с филлоксерой виноградной лозы. Выпускается в форме 33%-ного гранулированного препарата, а также в виде 92%-ного технического продукта.

Технический гексахлорбутадиен содержит в качестве примесей полихлорбутаны, полихлорбутены, гексахлорэтан, гексахлорциклопентадиен и др. Высокоочищенный гексахлорбутадиен находит также применение в электротехнической промышленности в качестве составной части жидкостей для трансформаторов.

2.2.12. Пентахлорфенол и пентахлорфенолят натрия

ПХФ использовался во множестве видов применения (биоцид, консервант древесины, пестицид, дезинфицирующее средство, дефолиант, средство предупреждения заболонной синевы, средство борьбы с микробами, а также в производстве лаурата пентахлорфенола и ПХФ-На. ПХФ и его производные использовались в качестве консерванта для древесины как вне, так и внутри помещений, кожи, текстиля (включая хлопок или шерсть).

Хотя точные данные по мировому производству ПХФ неизвестны, его производство в США оценивается в 7 257 тонн/год. В 2010 году в Мексике произведено около 7000 тонн/год, 80% которого экспортировалось. В 1997 г. в Китае производилось 10000 тонн/год.

ПХФ производился несколькими методами:

1. Взаимодействием хлора с жидким фенолом, хлорфенолом или полихлорфенолом при 30–40 °С с получением 2,4,6-трихлорфенола, который затем превращался в ПХФ при дальнейшем хлорировании при повышении температуры в присутствии катализаторов на основе окиси алюминия (aluminum, antimony, their chlorides, and others);

2. Спиртовым гидролизом гексахлорбензола в метаноле и dihydric спиртах, в воде и смеси растворителей в автоклаве при 130 – 170 °С;

3. Термолиз гексахлорциклогексана, включая стадию хлорирования и гидролиза.

Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны являются сопутствующими продуктами во всех этих методах. Метод спиртового гидролиза ГХБ приводит к наличию его в конечном продукте.

Коммерческий ПХФ может содержать до 0.1% ПХДД/Ф. Из обработанной им продукции диоксины затем попадают в воздух, воду и концентрируются в отходах. Особенно опасно сжигание такой продукции. Потоки продукции, обработанной ПХФ (и, возможно, ПХДД/Ф), трудно поддаются учету.

2.2.13. Хлорированные нафталины (ПХН) охватывают группу из 75 хлорированных нафталинов, содержащих от одного до восьми атомов хлора, которые производятся на коммерческой основе в виде смесей, таких как воски «Нибрен», «Сикэй» и «Сери-фал», состоящих из нескольких конгенов.

В промышленности чаще применяется смесь три- и тетра-хлорнафталинов («Галовакс»), смесь с хлорированными дифенилами («Совол»). Применяются в качестве заменителя воска, смол;

для пропитки тканей; для изоляции проводов; для изготовления конденсаторов; при прецизионном литье. Монохлорнафталины входят в состав этиловой жидкости, применяемой для этилирования бензинов.

Использование ПХН основано на их химической инертности, пониженной горючести, имеющихся у них электроизоляционных свойств и сопротивления. Во многом свойства и сферы применения аналогичны ПХД: устойчивость к биоразложению, а также биоцидные свойства. ПХН использовались в составе веществ для сохранения древесины, в качестве добавки к краскам и моторным маслам, а также для изоляции кабелей и конденсаторов.

2.2.14. Декабромированный дифениловый эфир

Категории материалов и секторов/продуктов, при производстве которых к-декаБДЭ использовался или используется в настоящее время:

- Полиолефины: полиэтилен, полипропилен, этиленвинилацетат.
- Стиролы: полистирол, ударопрочный полистирол, акрилонитрилбутадиенстирол.
- Технические термопласты: полиэстеры (полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, полиамиды, поликарбонат и полифенилэфир – ударопрочный полистирол.
- Термореактивные пластмассы (реактопласты): ненасыщенные полиэфирсы, эпоксидные смолы, смолы на основе меламина.
- Эластомеры: каучук на основе этилен-пропилен-диенового мономера, термопластичные полиуретаны.
- Водные эмульсии и покрытия: акриловые, поливинилхлоридные, этиленвинилхлоридные и уретановые эмульсии.

До 90% к-декаБДЭ применяется для изготовления пластмасс и электронных изделий, включая корпуса приборов, провода и кабели, а также малые электрические компоненты, а оставшаяся часть задействована в производстве текстильных изделий с пропиткой, мягкой мебели и матрасов. В Китае К-декаБДЭ до сих пор используется в игрушках, в производстве синтетического каучука,

в качестве антипиренов для конвейерных лент в шахтах, включая подземные угольные шахты, и в производстве лент, применяемых для уплотнения воздухопроводов в вентиляционных шахтах.

Глобальное промышленное потребление к-декаБДЭ достигло пика в начале 2000-х годов. Тем не менее, в связи с небольшим охватом нормативных ограничений к-декаБДЭ до сих пор используется во всем мире. Данные о производстве за прошлые периоды свидетельствуют, что около 75% всего мирового производства ПБДЭ приходится на к-декаБДЭ.

Общий объем производства к-декаБДЭ в период 1970–2005 годов составлял 1,1–1,25 млн. тонн, что аналогично масштабам производства ПХД. В глобальном масштабе общий объем рыночного спроса на к-декаБДЭ значительно отличается в разных странах. Полный масштаб производства к-декаБДЭ в настоящее время неизвестен, и данные о производстве, торговле и запасах имеются только в некоторых странах, хотя мощности для производства бромированных антипиренов существуют во всех регионах мира. В настоящее время неизвестно, сколько из них производят к-декаБДЭ. Основные страны-производители к-декаБДЭ – Китай и Индия. Китай является крупнейшим производителем и поставщиком к-декаБДЭ с годовым объемом производства примерно 21 000 тонн. Объем производства в Индии неизвестен. Япония производит к-декаБДЭ около 600 тонн к-декаБДЭ в год и импортирует еще около 1000 тонн, но потребляет весь объем внутри страны. Производство к-декаБДЭ прекращено в ЕС (к-декаБДЭ все еще импортируется в больших количествах) и Канаде, а в США осуществляется его поэтапное свертывание US EPA 2012. Мало информации о количествах, которые могут быть импортированы в составе смесей (химических препаратов, а также смол, полимеров и других субстратов) и изделий (как в полуфабрикатах, материалах или компонентах, так и в готовой продукции).

Известны восемь возможных альтернативных химических веществ, которые могут заменить к-декаБДЭ в пластмассовых полимерах: декабромдифениловый этан (ДБДФЭ); бисфенол-А-бис(дифенилфосфат); резорцинол-бис(дифенилфосфат); этилен-

бис(тетрабромфталимид); магния гидроксид; трифенилфосфат; алюминия тригидроксид; красный фосфор.

2.2.15. Дикофол

Дикофол – хлорорганический пестицид, химически связанный с ДДТ. Это вещество является пестицидом для борьбы с клещами (акарицидом), используемым во многих странах мира для обработки различных фруктов, овощей, декоративных и полевых культур.

Синонимы и торговые названия: кельтан; бензолметанол; 4-хлор-альфа-(4-хлорфенил)-альфа-(трихлорметил)-; акарин; 1,1-бис (хлорфенил) 2,2,2-трихлорэтанол; карбакс; цекудифол; дихлоркельтан; хилфол; кельтан; кельтан 35; милбиол; СРСА; Decofol; Dicaron; Dicomite; Difol, Mitigan, p, p-дикофол, кельтанэтанол.

2.2.16. Парафины с короткой углеродной цепью (КЦХП)

Хлорированные парафины (ХП) (с различной длиной цепи) в настоящее время производятся в США, ЕС, России, Индии, Китае, Японии, Бразилии и Словакии. Имеется информация о производстве в ЕС в 2010 г. около 15 000 тонн КЦХП в год, а также о снижении производства в Северной Америке с 3700 тонн в 2000 году до 800 тонн в 2009 году. Двадцать производителей в Индии располагают проектными мощностями для производства 110 000 тонн хлорпарафинов в год. Отчетность по США включает и другие группы, так в 2002 году парафины хлорированные и углеводороды хлорированные № КАС 63449–39–8 и № КАС 61788–76–9 производились и импортировались в объемах по 23 000–45 000 тонн.

На сокращение потребления КЦХП в ЕС повлияло поэтапное прекращение их производства и потребления в Германии и принятие директивы ЕС «О сбыте и потреблении». Продажа КЦХП в период с 1994 по 2004 годы, по четырем основным видам применения КЦХП (смазочные материалы в металлообработке – 9500 т/г; ингибиторы горения в текстильных и резиновых изделиях – 1500 т/г; краски, герметики и адгезивы – 1800 т/г; и сред-

ства для дубления кожи – 500 т/г) значительно сократилась – до 500 т/2000 г.

2.2.17. Эндосульфан

Технический эндосульфан представляет собой диастереомерную смесь двух биологически активных изомеров (α - и β -) в соотношении от 2:1 до 7:3 с включениями и продуктами деградации.

Эндосульфан был получен в начале 1950-х годов. По оценкам, в 1984 году ежегодное мировое производство эндосульфана оценивалось в 10 000 тонн. Считается, что нынешние ежегодные объемы производства значительно превышают уровень 1984 года и, по оценкам, составляют около 18 000–20 000 тонн. Индия считается крупнейшим мировым производителем (9900 тонн в год) и экспортером (4104 тонны в 2007–2008 годы в 31 страну). Нынешние объемы производства в Индии варьируют от 9500 тонн до 10 500 т, на Индию приходится 50–60 процентов мирового производства эндосульфана. В Китае объемы производства эндосульфана составляли 4602 тонн в 2006 году, 5003 тонн в 2007 году и 5177 тонн в 2008 году. Производство в Германии прекратилось в 2007 году (на уровне примерно 4000 тонн в год), но экспорт мог продолжаться до конца 2010 года. Производство в неустановленных объемах ведется в Бразилии, Израиле и Республике Корея.

Эндосульфан представляет собой инсектицид, уже более 50 лет эффективно используемый для борьбы с некоторыми вредителями, например, грызунами, сосущими и сверлящими насекомыми, включая тлю, трипсов, жучков, питающихся листвой гусениц, клещей, сверлильщиков, совку, коробочного червя, клопа, белокрылку, цикадку, улиток в рисе-сырце, земляных червей в дерне и мух цеце. Эндосульфан используют для защиты весьма большого числа культур, из которых основными являются соя, хлопок, рис и чай. К другим относятся овощные, фруктовые, орехоплодные и ягодные культуры, виноград, зерновые и бобовые культуры, кукуруза, масличные культуры, картофель, кофе, грибы, оливковое дерево, хмель, сорго, табак и какао. Львиная доля этого объема вывозится для использования в тропических и суб-

тропических регионах, в том числе в странах Латинской Америки, Карибского бассейна и Юго-Восточной Азии.

Эндосульфаном обрабатывают декоративные и лесные деревья. В прошлом его использовали при защитной обработке древесины для промышленных и бытовых целей и торфа для регулирования численности дождевых червей.

Некоторые страны или регионы, недавно запретившие применение эндосульфана, столкнулись с необходимостью временно разрешить его использование для отдельных видов применения (например, Италия и Румыния). Среднегодовые объемы использования эндосульфана составляют примерно 15 000 метрических тонн действующего вещества, а основными рынками являются Австралия, Аргентина, Бразилия, Индия, Китай, Мексика, Пакистан и США.

2.3. Экологические проблемы и параметры воздействия «новых» СОЗ. Токсикологические свойства соединений

Оценка экологических последствий загрязнения компонентами новой группы СОЗ, анализ имеющейся информации по всем критериям для отнесения к СОЗ, оценка риска и возможности реализации требований СК о СОЗ – основной материал для принятия решений Комитетом по СОЗ. Для большинства этих соединений информации достаточно, для других – исследования продолжаются.

Раздел 2.3. основан на материалах Комитета по СОЗ для отдельных соединений/групп [1–3, 6, 8, 11, 14–18, 21, 23, 24] и дополнены доступными научными данными.

2.3.1. Хлордекон

Хлордекон является чрезвычайно стабильным соединением, разложение которого в окружающей среде маловероятно. В связи с использованием хлордекона в качестве пестицида, весь объем произведенного вещества в конечном итоге поступил в окружа-

ющую среду. Не исключено применение в качестве сельскохозяйственного пестицида в некоторых развивающихся странах до настоящего времени.

Разложение хлордекона в почве или отложениях происходит главным образом путем анаэробного биоразложения. Масштабы прямого фоторазложения в почве невелики. Хлордекон не обладает сколь-либо выраженной летучестью, однако атмосферный перенос на твердых частицах может достигать 60 миль от источника. Распространению способствует и перенос частиц в составе отложений океаническими течениями, поскольку гидролиз или биоразложение хлордекона в морской среде маловероятно.

Считается, что хлордекон обладает высокой стойкостью в окружающей среде и высоким потенциалом к биоаккумуляции и биоусилению, распространению вследствие биотического переноса. Хлордекон весьма токсичен для морских организмов, среди которых наиболее уязвимой группой являются беспозвоночные. Значения КБК для хлордекона достигают в водорослях 6000, в беспозвоночных 21 600 и в рыбах 60 200.

Токсикокинетические данные получены главным образом в результате опытов на животных (ЛД₅₀ составила около 100 мг/кг для крыс; 65 мг/кг для кроликов; до 250 мг/кг для собак). Имеются данные о нейротоксическом воздействии хлордекона на цыплят куропаток, рыб, хомяков, мышей, крыс и человека. С введением крупных доз хлордекона оральным путем также связывают нарушение репродуктивной функции и, по данным некоторых исследований, токсикоз печени.

Хлордекон хорошо усваивается при поступлении оральным путем, через кожу или дыхательные пути. После поглощения хлордекон широко распределяется по тканям, накапливаясь в печени и – в меньшей степени – в жировых тканях, легких, тканях мозга и почек. Хлордекон продолжительное время сохраняет свою токсичность и при дозах от 1 до 10 мг/кг живой массы в сутки вызывает токсическое поражение нервной, иммунной, репродуктивной, опорно-двигательной систем и печени у подопытных животных, при дозе в 1 мг/кг живой массы в сутки применение

препарата приводило к раку печени у крыс. Период полувыведения хлордекона составляет порядка нескольких месяцев, причем из печени хлордекон выводится медленнее, чем из других тканей, как метаболит упоминается хлордеконовый спирт.

Многokратное поступление хлордекона в дозах до 10 мг/кг живой массы в сутки также оказывает токсическое воздействие на репродуктивную, нервную, опорно-двигательную системы, выявлена гепатоканцерогенность хлордекона для крыс и мышей. Пероральное введение хлордекона животным вызывает снижение фертильности или способности к деторождению, уменьшение численности приплода, сокращение количества сперматозоидов и атрофию при уровне в 1,67 мг/кг живой массы в сутки, а также на развитие: увеличение процента мертворождений, снижение постнатальной выживаемости, уменьшение массы и/или скелетной оссификации плода или новорожденного потомства, а также возникновение пороков развития.

У рабочих, подвергшихся воздействию хлордекона на производстве, высокие концентрации хлордекона были обнаружены в печени (от 13,3 до 173 мг/кг), крови (от 0,6 до 32 мг/л) и подкожном жире (от 2,2 до 62 мг/кг). Концентрация в сыворотке крови составляла от 120 до 2109 мкг/л и снизилась до 37–486 мкг/л через 6–7 месяцев, с периодом полувыведения хлордекона из организма составил 63–148 суток.

2.3.2. Пентахлорбензол

ПентаХБ является стойким в окружающей среде, обладает высокой способностью к биоаккумуляции, может переноситься на большие расстояния в окружающей среде (до 8000 км), распространен в окружающей среде в глобальном масштабе, обнаружен в отдаленных районах (Арктика и Антарктика). Пентахлорбензол подвержен фотоокислению в атмосфере, главным образом посредством реакции с радикалами гидроксильной группы, расчетный период полураспада ПеХБ составляет от 45 до 467 суток.

Пентахлорбензол высокотоксичен для водных организмов, не обладает способностью к биоразложению ($LC_{50} \leq 1$ мг/л – для

рыб, дафний и водорослей). Значения острой токсичности составляют около 100 мкг/л для пресноводных видов рыб и морских панцирных. Самые низкие хронические значения составляют 2 мкг/л для пресноводных рыб и до 14 мкг/л для морских. КБК пентахлорбензола колеблются в пределах 1085–23 000 л/кг для рыб, 833–4 300 л/кг для моллюсков и 577–2258 л/кг для панцирных.

Фотодеградация ПеХБ в поверхностных слоях воды происходит быстро, с периодом полураспада от 194 до 1250 суток, в более глубоких слоях воды от 776 до 1380 суток.

В аэробных условиях ПеХБ отличается стойкостью в почвах. Период полураспада составляет 260–7300 суток. Истинный период полураспада ПеХБ в естественных условиях в органических почвах и отложениях умеренной зоны оценивается в 6 лет.

2.3.3 Линдан – γ – ГХЦГ и его изомеры: α - и β -ГХЦГ

Производство и применение технического ГХЦГ и линдана привело к образованию накопленных количеств ГХЦГ в отходах, наличию остаточных количеств в окружающей среде, особенно в холодных климатических зонах.

Линдан является стойким, биоаккумулирующим препаратом в пищевой цепи. Исследования воздействия линдана на человека и животных свидетельствуют о его гепатоксичности, токсичности для иммунной системы, воздействии на кроветворную систему и на репродуктивные функции и развитие. Линдан высокотоксичен для пчел и других насекомых.

Изомеры ГХЦГ, включая линдан, присутствуют и накапливаются в тканях и материнском молоке человека, проявляются в специфических пищевых цепях человека в Арктике.

Глобальное потребление α -ГХЦГ оценивают в 6 млн. тонн, причем 4,3 млн. тонн из них – выбросы в атмосферу. После 1940-х годов выбросы нарастали и достигли пикового уровня в начале 1970-х годов. В силу запрета на применение ГХЦГ в Северной Америке, европейских странах и Японии, выбросы сократились, новый пик зарегистрирован в 1980-х годах в результате интенсивного применения в странах Азии. После 1980-х годов показа-

тели выбросов стали вновь сокращаться благодаря дальнейшим запретам и ограничениям, например, в Китае. Сокращение было синхронным как для первичных выбросов в регионах-источниках (главным образом в Азии) и концентрации в арктическом воздухе. Выбросы α -ГХЦГ в окружающую среду возможны также из мест захоронения опасных отходов, из запасов и остатков производства линдана, поскольку α -ГХЦГ может переходить в летучее состояние с поверхности почвы в силу своего давления пара и низкого коэффициента разделения октанол-воздух. На территории Европы существуют могильники и свалки, образовавшиеся в результате применения технического ГХЦГ (Германия, Испания и др.).

Данные мониторинга окружающей среды, в том числе биоты таких отдаленных регионов, как Арктика и Антарктика, где технический ГХЦГ никогда не применялся, свидетельствуют о способности альфа-ГХЦГ к переносу на большие расстояния. Особенно высокие концентрации по сравнению с регионами-источниками наблюдались в Северном Ледовитом океане. Считается, что после переноса на небольшие расстояния альфа-ГХЦГ аккумулируется в холодной воде.

Аналогично попадает в окружающую среду β -ГХЦГ. Глобальные выбросы бета-ГХЦГ в результате применения технического ГХЦГ в период с 1945 по 2000 год оцениваются в 850 000 тонн, из них – 230 000 тонн – выбросы в атмосферу, причем в 2000 году выбросы β -ГХЦГ из остатков в почве составили 66 тонн, хотя применения технического ГХЦГ не было.

Пути переноса α - и β -ГХЦГ в окружающей среде различны, расходятся. β -ГХЦГ имеет более высокую растворимость в воде и в октаноле. Дождевое вымывание β -ГХЦГ гораздо эффективнее, чем дождевое вымывание α -ГХЦГ, более эффективно происходят процессы мокрого осаждения, переноса океаническими течениями. Так, концентрация β -ГХЦГ в районе Берингова пролива в 1990-х годах достигала 1,2 нг/л.

Воздействие альфа-ГХЦГ на человека происходит в основном в результате употребления в пищу зараженных растений, животных и продукции животноводства. Данные мониторинга разно-

образной биоты, включая людей, свидетельствуют о значительной абсорбции из окружающей среды, что указывает на биологическую доступность ГХЦГ.

Период биологического полураспада изомеров ГХЦГ составляет 0,7–154 дней. Возможность включения в пищевые цепи определяется уровнем липофильности изомеров ГХЦГ ($-\log K_{o/w} = 7,61-8,88$). LD_{50} линдана составляет 100 мг/кг. Допустимое дневное поступление составляет 0,001 мг/кг веса человека.

2.3.4. Гексабромдифенил

ГБД – синтетическое органическое соединение, широкое использование которого в качестве огнеупорной добавки ввиду высокой химической стабильности привело к загрязнению окружающей среды.

Деградация гексабромдифенила в воде практически отсутствует ($DT_{50} > 2$ месяца), высока сохранность в почве и отложениях ($DT_{50} > 6$ месяцев). Деградация ПБД в результате чисто абиотических химических реакций (за исключением фотохимических) считается маловероятной. Процесс разложения гексабромдифенила в окружающей среде определяется его высокими значениями K_{ow} (6,39) и малой растворимостью в воде (3 мкг/л), в результате чего происходит его сорбция на твердых частицах (пыль, почва и отложения) и органических веществах. Хотя гексабромдифенил менее летуч, чем любой из СОЗ, вероятен транспорт с загрязненными частицами на большие расстояния (обнаружен в живых организмах, обитающих в Арктике).

ПБД обладают липофильными свойствами, что позволяет сделать вывод о высоких способностях к биоаккумуляции и биоусилению. Это подтверждается результатами мониторинга живой природы. Коэффициент биоконцентрации (КБК) по гексабромдифенилу для различных видов рыб составлял от 10 000 кратную концентрацию ПБД из речной воды ($< 0,1$ мкг/л) до 4700–16 000 раз при концентрации ГБД 0,11 мкг/л.

Липидные концентрации гексабромдифенила (ПБД 153), обнаруженные в белых полярных медведях, приблизительно в 100

раз превышали значения по кольчатой нерпе в Восточной Гренландии, что является сигналом биомагнификации вдоль морской пищевой цепи.

На основании очень высоких замеренных значений КБК в диапазоне 4700–18100 (большинство превышает 5000) и проявленного биоусиления в водных пищевых цепях, гексабромдифенил квалифицируется в качестве вещества, обладающего высоким потенциалом биоусиления, сопоставимым с гексахлордифенилом, свойства биоаккумуляции которого доказаны.

В конце 1980-х годов ПБД были обнаружены с диапазоном концентраций 15–15000 мкг/кг липидов в рыбах Великих озер США -зоне максимального загрязнения. Концентрация ПБД в яйцах хищных птиц составляла от 0,02 до 0,25 мкг/кг сырого веса. В Европе ПБД 153 был обнаружен в рыбах из рек Германии и Швеции, в концентрациях от 0,3 до 0,6 мкг/кг липидов, в северных оленях Швеции на уровне 0,04 мкг/кг липидов.

В Европе ПБД были обнаружены в тюленях, кайрах и белохвостых орланах (3–280 мкг/кг липидов). Концентрации всех ПБД в сопоставимых пробах, взятых на Балтике, были выше концентраций в пробах, полученных в Северном Ледовитом океане. Концентрации ПБД 153, обнаруженные в морских рыбах, варьировали от 0,2 до 2,4 мкг/кг липидов.

Гексабромдифенил легко абсорбируется и накапливается организмом при длительном воздействии. Несмотря на то, что острая токсичность гексабромдифенила невелика, у подопытных животных наблюдался ряд явлений хронической токсичности, включая гепатоксичность, при дозах порядка 1 мг/кг веса тела в сутки, а воздействия на щитовидную железу у крыс уже при 0,05 мг/кг массы тела в сутки. Считается, что по экологической токсичности гексабромдифенил сопоставим с гексахлордифенилом.

2.3.5. Пентабромдифениловый эфир (коммерческие смеси тетрабром- и пентабромдифениловых эфиров)

Пента-БДЭ попадает в окружающую среду либо в процессе производства, изготовления продукции, а также в процессе ис-

пользования и после ее удаления в виде отходов (разборка и повторное использование бытовой электроники и электробытовых приборов, переработка отходов с целью извлечения ценных металлов и дальнейшая торговля). Исследования показали стремительное повышение концентрации пента-БДЭ в окружающей среде и организме человека с начала 1970-х годов до середины или конца 1990-х годов, затронувший уязвимые экосистемы и виды. Особенно велик риск загрязнения и воздействия на экосистемы Арктики.

В Северной Америке и Западной Европе пента-БДЭ содержится в основном в пенополиуретане, использовавшемся при изготовлении мебели для дома и для учреждений. Потенциальными «очагами» выброса пента-БДЭ в морскую среду являются некоторые развивающиеся страны.

Проблемой считается выявление и обработка оборудования и отходов, содержащих бромированные дифениловые эфиры. В некоторых странах использованные материалы, содержащие такие вещества, как пента-БДЭ, должны рассматриваться как опасные отходы. Отходы, образующиеся при производстве строительных материалов, тканей и мебели, вывозятся на свалки или сжигаются. Чаще всего материалы, в которых содержатся антипирены, довольно сложно отделить, поэтому они оказываются среди отходов заводов по дроблению и переработке лома и, как правило, подвергаются захоронению. При рабочих температурах печей для сжигания бытового мусора почти все антипирены уничтожаются, однако в следовых количествах это вещество может сохраняться.

По оценкам, содержание пента-БДЭ в приборах составляет в среднем 34 мг/кг, при этом наиболее высокая концентрация–125 мг/кг– отмечается в пластмассовых деталях. Домашняя пыль может быть значительным источником пента-БДЭ, если он содержится в мебели, коврах или электронных приборах.

Пента-БДЭ попадает как в атмосферу, так и в воду и на почву. Основная его часть в конечном итоге сосредоточена в почве. Он распределяется по природным средам следующим образом:

почва>>>вода>воздух. В окружающей среде пента-БДЭ распространяется в основном с твердыми частицами; лишь незначительная его часть переносится в газообразном состоянии или растворяется в воде.

Расчетные периоды полураспада пента-БДЭ составляют 600 суток в аэробных отложениях, 150 суток – в почве и 150 суток – в воде.

2.3.6. Октабромдифениловый эфир (коммерческие смеси октабромдифенилового эфира)

Октабромдифениловый эфир представляет собой смесь синтетических бромированных органических соединений. Соединения (от гекса- до нона-БДЭ) оцениваются как устойчивые по отношению к биохимическому разложению или вообще не подверженные ему. Обладают высоким потенциалом к биоаккумуляции и пищевому биоусилению, а также могут переноситься на большие расстояния. Единственный путь деградации – фотолиз, анаэробная деградация и метаболизм в биоте, суть которых состоит в дебромировании и трансформации в другие БДЭ, причем высокобромистые соединения преобразуются в низкобромистые и, возможно, более токсичные.

Исходя из того, что в коммерческих целях окта-БДЭ больше не производится, его попадание в окружающую среду следует увязывать с тем, что происходило раньше, а также с выбросами в окружающую среду в течение срока эксплуатации изделий, содержащих ранее продававшиеся смеси, и при утилизации отслуживших свой срок изделий.

Хотя производство коммерческого окта-БДЭ в развитых странах прекращено и нет свидетельств того, что это химическое вещество производится где-либо еще, данный продукт все еще присутствует в некоторых изделиях и попадает в окружающую среду в процессе их эксплуатации и утилизации. Так, сумма ПБДЭ (138, 153, 154, 183) в осадочных слоях рек, впадающих в озеро Онтарио, составляет 111–178 мкг/кг.

Данные мониторинга в отдаленных районах подтверждают возможность переноса на большие расстояния и распространения

в атмосфере. Расчетные данные свидетельствуют о том, что периоды полураспада при реакции с атмосферными гидроксильными радикалами варьируются от 30,4 до 161,0 суток для соединений в диапазоне от гекса- до нонаБДЭ, соответственно. Однако в атмосфере соединения этой группы от гекса- до нонаБДЭ активно абсорбируются взвешенными частицами и таким образом удаляются с сухими и/или влажными осадками.

Концентрации компонентов к-октаБДЭ в различных пробах водной биоты Соединенного королевства достигали величины 325 мкг/кг сырого веса в печени лиманды. Значения концентрации октаБДЭ в мышечной ткани рыб составляли от <1 до 12 мкг/кг сырого веса. Имеются данные по коэффициенту биоконцентрации для карпа (КБК для окта-БДЭ составляет < 9,5; для гепта-БДЭ – в диапазоне <1,1–3,8, а для к-октаБДЭ – <10–36).

Не наблюдался эффект биоусиления в пищевой цепочке в водной экосистеме применительно к окта-и нона-БДЭ, хотя эти соединения были обнаружены в биоте: от зоопланктона до некоторых видов рыб.

Наряду с другими соединениями ПБДЭ, гепта-БДЭ был обнаружен в яйцах сокола-сапсана в Швеции, где его концентрация составила от 56 до 1 300 мкг/кг липидной массы. В яйцах серебристых чаек региона Великих озер суммарная концентрация соединений БДЭ-153, –154 и –183 увеличилась за период с 1981 по 2000 год в 6–30 раз. Суммарное содержание гексабромированных и гептабромированных соединений БДЭ в яйцах большой голубой цапли составляло от 0,148 до 52,9 мкг/кг сырого веса; а в яйцах толстоклювой кайры в канадской части Арктики – от 0,009 до 0,499 мкг/кг сырого веса. Динамика изменения концентрации (1983–2002 г.г.) при анализе яиц большой голубой цапли и другой биоты показала экспоненциальный рост концентрации ПБДЭ, причем она удваивалась каждые 5,7 лет. Соотношение между различными ПБДЭ оставалось относительно стабильным на протяжении большинства лет и на большинстве участков пробоотбора: БДЭ-47 > 100 > 99 > 153 > 154 > 28 > 183.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что несмотря на свой большой молекулярный размер, компоненты к-октаБДЭ обладают способностью преодолевать клеточную мембрану и аккумулироваться в биоте. Возможно существование значительных межвидовых различий в механизмах поглощения и метаболизма. Способность к биоаккумуляции зависит от степени бромирования. ГексаБДЭ проявляет значительную способность к биоконцентрации и биоусилению; гептаБДЭ претерпевает биоусиление, проходя через пищевую цепь, однако в гораздо меньшей степени, чем можно было бы ожидать на основе коэффициента К_{ow}. Окта- и нонаБДЭ встречаются в биоте, но не было отмечено какого-либо их биоусиления в пищевой цепи.

В организме человека при анализе проб молока, крови и жировой ткани существенные различия между контрольной группой населения и группами, подверженными профессиональному воздействию к-ОБДЭ. Сумма 18 соединений от БДЭ-17 до БДЭ-183 в пробах материнского молока, отобранных в Австралии, были ниже значений, полученных в Северной Америке, но превышали соответствующие показатели в Европе и Азии.

2.3.7. Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОС)

ПФОС представляют собой обширный ряд синтетических фторированных органических соединений, перфторалкильных сульфонатов и отличаются чрезвычайной стойкостью и способностью к биологическому накоплению, хотя и не следуют классическому образцу других СОЗ, накапливающихся в жировой ткани. Связываются с белками крови и печени. Способны к перемещению на большие расстояния.

ПФОС отличается чрезвычайной стойкостью. В опытах по его гидролизу, фотолизу и биодegradации не было замечено никаких признаков разложения этого вещества, независимо от окружающих условий и в итоге их присутствие обнаруживают в воздухе, домашней пыли, воде, дикой природе и в организме человека. Единственный известный способ разложения ПФОС –

сжигание при высоких температурах под технологическим контролем.

2.3.8. Хлорированные нафталины

Существует достаточно доказательств того, что нафталины, содержащие от 3 до 8 атомов хлора, соответствуют критерию в отношении стойкости; показатели полураспада моно- и дихлорированного нафталинов ниже критериев, изложенных в приложении D СК. Три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октахлорированных нафталины обнаружены в атмосфере и биоте в Арктике, Антарктике и других регионах, в которых отсутствуют значительные местные источники хлорированных нафталинов. Прогнозируемый период полураспада в воздухе для монохлорированного нафталина составляет одни сутки, а для ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октахлорированных нафталинов он варьируется от 3,62 до 437 суток.

Установленные экспериментальным путем коэффициенты биоконцентрации превышают 5000 для ди-, три-, тетра- и пентахлорированных соединений и ниже 5000 для монохлорнафталина.

Существуют эмпирические данные о биоусилении хлорированных нафталинов в морской пищевой цепи Арктики, высоких показателях поглощения хлорированных нафталинов у щуки и крайне медленном выведении гексахлорированного нафталина из организма крыс и людей.

Для моно- и дихлорированных нафталинов установлены значения $L(\Sigma)K_{50}$, составляющие 0,69–2,4 мг/л для рыбы и 0,37–2,82 мг/л для ракообразных. Ди-, три-, тетра- и пентахлорированные нафталины токсичны для водных организмов при относительно низких концентрациях (< 1 мг/л). Установлено, что гекса-октахлорированные нафталины обуславливают вредное воздействие на млекопитающих (скот) при относительно низких дозах, составляющих 2,4 мг/кг массы тела в сутки и менее.

Активность хлорированных нафталинов аналогична активности диоксинов. Значения токсического эквивалента (ТЭ) для полихлорированных нафталинов превышают таковые для полихлорированных дифенилов, дибензо-р-диоксинов и дибензофу-

ранов, зависят от конкретного конгенера и варьируются от 2×10^{-8} (дихлорированные нафталины) до 4×10^{-3} (гексахлорированные нафталины) и 3×10^{-3} (гептахлорированные нафталины).

2.3.9. Гексахлорбутадиен

Оценочный период полураспада в воздухе составляет от 60 дней до 3 лет, в естественных водах варьируется от 4 до 52 недель, полураспада в почве – от 4 до 26 недель. Гексахлорбутадиен не подвергается быстрой биodeградации. Разлагается под действием щелочей, стабилен к солнечному свету. Сообщалось о его наличии в плазме и жире белых медведей на Шпицбергене (Норвегия), а также беспозвоночных, рыб, птиц и млекопитающих Гренландии. Факторы бионакопления для различных видов рыб составляют свыше 5000 до 6608–7555.

У млекопитающих уровень, при котором не наблюдается отрицательного воздействия, в ходе двухлетнего орального исследования на крысах и 90-дневного орального исследования на мышах составил 0,2 мг/кг м.т./сутки (почечная токсичность). LD_{50} для мышей составляет 51, для крыс – 165 мг/кг. У водных видов показатели LK_{50} для острой токсичности варьируются в пределах от 0,0032 мг/л до 4,5 мг/л.

Исследования генотоксичности в рамках анализа мутагенности продемонстрировали индуцированные хромосомные аберрации. Подтверждены повреждения почек, нефрона после единственной дозы гексахлорбутадиена для человека.

Гексахлорбутадиен – высокоэффективное средство для борьбы с филлоксерой виноградников с нормой расхода 200–250 кг/1 га и при применении возможно воздействие на человека. Отравления у человека возникают при поступлении яда в желудочно-кишечный тракт, дыхательные пути и при нанесении на кожу. Клиническая картина отравления: поражение нервной системы, нарушение координации движений, парезы, параличи.

Рекомендуемые в России ПДК в в.р. з. 0,0005 мг/м³, в воде санитарно-бытового назначения 0,002 мг/л, в почве 0,5 мг/кг (транслокационный).

2.3.10. Гексабромциклододекан

Перенос ГБЦД на большие расстояния регулируется переносом аэрозолей и частиц, которые поглощают его вследствие низкой летучести. ГБЦД отличается стойкостью в атмосфере, где его период полураспада превышает два дня. Был смоделирован период полураспада ГБЦД в атмосфере в результате реакции в газовой фазе с гидроксильными радикалами (ОН), полученное расчетное значение составило 3,2 дня.

Физико-химические свойства ГБЦД таковы, что существует возможность активного обмена между поверхностью и атмосферой в результате сезонных и суточных колебаний температур, создает возможность для переноса ГБЦД на большие расстояния вследствие ряда скачков осаждения/испарения («эффект Кузнецика»). В снежном покрове наблюдаются пики концентраций ГБЦД зимой, что обусловлено более высокой способностью снега к очищению воздуха, по сравнению с дождем, а также более высокой концентрацией частиц в зимний период.

Биodeградация двух основных изомерных форм ГБЦД в почве составляет 5–6%. Скорость деградации ГБЦД в присутствии кислорода замедляется. Полураспад в аэробных отложениях при 20 °С составил соответственно для α -, β - и γ - ГБЦД как 113, 68 и 104 дней. Основным продуктом трансформации является 1,5,9-циклододекатриен, который образуется в результате поэтапного редуцирующего дегалогенирования ГБЦД.

Накопление ГБЦД наблюдалось у рыб как в лабораторных, так и полевых условиях (радужной форели, толстоголовых гольянах, карпе), КБК составляет до 16100–18100. Бионакопление ГБЦД у млекопитающих происходит аналогично другим СОЗ: наибольшее количество скапливалось в жировой ткани, а затем в печени, почках, легких и половых железах. В крови, мышцах, печени и почках происходит быстрый обмен веществ в полярные соединения, но содержание ГБЦД в жировой ткани оставалось в основном без изменений после неоднократного воздействия ГБЦД.

ГБЦД широко распространен в глобальной окружающей среде, и у крупных хищников обнаруживается высокий уровень

этого загрязнителя. Высокие концентрации были обнаружены у морских млекопитающих, у хищных птиц, у морских хищников: морской свиньи и обыкновенного дельфина в различных европейских морях. Самые высокие концентрации ГБЦД были обнаружены у морских свинок на ирландском и шотландском берегах Ирландского моря (2900 нг/г жира, максимальная – 9600 нг/г жира) и на северо-западном побережье Шотландии (5100 нг/г жира). Средняя концентрация в других районах составила от 100 нг/г до 1200 нг/г жира.

ГБЦД был обнаружен при проведении многочисленных исследований как в пресноводной, так и в морской биоте – от 0,28 нг/г в условно-чистых районах до 10275 нг/г липидов в зоне риска. Тенденции изменения концентрации ГБЦД и ПБДЭ в яйцах серебристых чаек и других хищных птиц в Северной Норвегии показало, что уровни α -ГБЦД с 1983 по 2003 увеличились у всех видов в 4–5 раз.

При изучении накопления изомеров ГБЦД на нескольких трофических уровнях морской пищевой сети в восточной части Канадской Арктики была обнаружена тесная прямая связь α -ГБЦД с трофическим уровнем и биоусиление по всей пищевой цепи, в то время связь между концентрацией γ -ГБЦД и трофическим уровнем была обратной (трофическое разбавление). На α -ГБЦД приходится более 70 процентов общего количества ГБЦД, обнаруженного у креветок, окуня, сайки, нарвала и белухи, а на γ -ГБЦД приходилось свыше 60 процентов от общего количества ГБЦД у зоопланктона (в массе), моллюсков и моржа. Наблюдаемые различия и преобладание диастереомера были частично отнесены на счет разной экологической судьбы и разного поведения изомеров ввиду того, что наименее растворимый в воде γ -изомер в большей мере способен пассивно диффундировать из водной толщи в зоопланктон, с высоким содержанием липидов. α -ГБЦД наиболее стойкий из изомеров ГБЦД имеет большую способность к биоусилению, чем β -ГБЦД и γ -ГБЦД. Общей тенденцией является преобладание α -ГБЦД на высших трофических уровнях, в то время как основной изомер

(γ -ГБЦД) на нижних уровнях. В тканях человека преобладает α -ГБЦД.

2.3.11. Эндосульфат

Существует достаточно информации о летучести α - и β -эндосульфана, подтверждающей способность к переносу в атмосфере и превышение порога периода полураспада в 2 дня. Перенос в атмосфере на большие расстояния α - и β -эндосульфана в Арктику был впервые зафиксирован в 1986 году. В 1988 году в канадской Арктике наблюдалось выпадение «коричневого снега». Снег был окрашен пылью, которая, как выяснилось, была перенесена из Азии. Выявленная в пыли максимальная концентрация эндосульфана составила 22 пг/л. С этого момента эндосульфат регулярно обнаруживается в ходе реализации программы мониторинга воздуха в канадской Арктике.

Результаты расчета коэффициента летучести «воздух-вода» показывают, что α -эндосульфат откладывается на поверхности воды во всех районах Северного Ледовитого океана с 1990-х годов. Возможно, это является основным путем поступления α -эндосульфана в Северный Ледовитый океан.

Эндосульфат и его метаболит сульфат эндосульфана часто обнаруживаются в культурных растениях вблизи мест их возделывания и в удаленных районах вследствие переноса на большие и средние расстояния.

Эндосульфат обладает высокой токсичностью для большинства беспозвоночных и позвоночных, включая человека, причем α -изомер, как правило, проявляет большую токсичность, чем β -изомер. Инсектицидными свойствами обладают как α - и β -изомеры, так и метаболит сульфат эндосульфана. α - и β -изомеры эндосульфана и сульфат эндосульфана обладают высокой токсичностью для водных беспозвоночных и рыбы, острая средняя летальная концентрация (LC_{50s}) для некоторых видов отмечена на уровне ниже 1нг/л. Подтвержденный КБК варьируется от 1000 до 3000 для рыбы, от 12 до 600 для водных беспозвоночных, и до 3278 для водорослей, т.е. потен-

циал биоконцентрации несколько ниже порогового значения в 5000.

Наименьший показатель NOEC эндосульфана для наземных позвоночных составляет 0,6 мг/кг веса тела в день. Острая средняя смертельная доза (LD_{50}) для пчел, полезных членистоногих и обитающих в почве беспозвоночных составила 28 мг/кг живого веса.

2.3.12. Дикофол

Расчетное время нахождения дикофола в атмосфере ($t_{1/2}$ в воздухе), составляет около 3 дней. Период полураспада *p*, *p'*-дикофола при фоторазложении составляет 4 и 92,5 суток при сенсibilизированных и несенсibilизированных условиях, соответственно. Разложение в почве зависит от типа почвы и аэробных условий. Скорость разложения выше в почвах с более высоким уровнем pH. *o*, *p'*-дикофол разлагается быстрее, чем *p*, *p'*-дикофол. Измеренные значения $\log K_{ow}$ варьируются от 4,08 до 5,02.

В ряде исследований были приведены убедительные свидетельства того, что КБК превышает порог в 5000. При использовании технического кельтана КБК варьировались от 8050 до 13500, причем равновесие не было достигнуто в течение 28 дней. При воздействии *p*, *p'*-дикофола на синежаберного солнечника были получены значения в 6600, 17000 и 10000 для филе, внутренних органов и целой рыбы, соответственно.

Дикофол был обнаружен в пробах воздуха в Арктике, причем источником загрязнения, возможно, являлся Китай. Наличие дикофола в Арктике связано не только с атмосферным осаждением, но и с поступлением прибрежной пресной воды, так, в образцах речной воды была обнаружена высокая концентрация связанного с дикофолом ДДТ.

Дикофол обладает средней токсичностью для животных, а результаты измерения LD_{50} при оральном воздействии составляют от 420 мг/кг до 4365 мг/кг, а при воздействии через кожу LD_{50} составляет 1000–5000 мг/кг.

Установлено, что дикофол может препятствовать синтезу половых гормонов в микросомах рыб, продемонстрирована эстро-

генная активность дикофола. Для дафний было показано, что дикофол в концентрации 0,1 мг/л приводит к значительному смещению соотношения полов в пользу мужских особей. Данные, полученные в результате нескольких исследований острой токсичности, говорят о том, что дикофол является токсичным для птиц от слабой до средней степени ($LD_{50} \geq 265$ мг/кг). Для уток были выявлены долгосрочные последствия: утончение яичной скорлупы, воздействие на репродуктивную функцию при дозировке от 2,5 мг/кг. При дозировке 40 мг/кг было отмечено небольшое снижение вылупляемости, уменьшение толщины яичной скорлупы и увеличение доли треснувших яиц.

2.3.13. Парафины с короткой цепью

Расчетные периоды полураспада КЦХП в атмосфере колеблются в диапазоне 1,2–15,7 суток, однако высокая абсорбция КЦХП атмосферными частицами при низких температурах может сокращать интенсивность окисления в атмосфере. КЦХП были обнаружены в самых разнообразных пробах окружающей среды (воздухе, отложениях, воде, сточных водах, рыбе и морских млекопитающих) и в таких удаленных районах, как Арктика, что свидетельствует об их переносе в окружающей среде на большие расстояния.

Считается, что КЦХП незначительно деградируют в процессе гидролиза в воде. При исследовании осадочных кернов установлено, что они сохраняются в отложениях на протяжении более одного года.

Все имеющиеся практические (лабораторные и полевые) и моделируемые данные указывают на то, что КЦХП могут аккумулироваться в биоте. Полученные лабораторным путем значения коэффициента биоаккумуляции варьировали в диапазоне от 1900 до 138 000, в зависимости от тестируемых видов живых организмов и типов конгенеров. Так, КБА для озерной форели составляли от 16 440 до 25 650 ее сырого веса. Высокая концентрация КЦХП в организмах высших трофических уровней, особенно в морских млекопитающих и пресноводной биоте (например, в белухах,

кольчатой нерпе и различных видах рыб), служит дополнительным подтверждением биоаккумуляции. КЦХП были также обнаружены в пробах материнского молока, взятых у инуитских женщин в Северном Квебеке.

Пресноводные и морские беспозвоночные особо остро реагируют на КЦХП. Относительно низкие значения коэффициента биоконцентрации КБК были установлены для пресноводных и морских водорослей (<1–7,6). Значения КБК до 7816 (сырой вес) были замерены в радужной форели и 5785–138 000 (сырой вес) в обыкновенной мидии. Коэффициенты биоаккумуляции (КБА) по КЦХП с различной длиной цепи в озерной форели варьировались в озерной форели от 88 000 до 137 600 по липидной массе и от 16 440 до 25 650 по сырому весу. КЦХП были также обнаружены в рыбе и беспозвоночных Великих озер, и их средние уровни колебались от 130 до 500 нг/г сухого веса. Уровни КЦХП колебались от 118 до 1250 нг/г сырого веса в карпе и от 447 до 5 333 нг/г в форели из оз. Онтарио.

Хлорированные парафины (сумма КЦХП, СЦХП и ДЦХП) были обнаружены в образцах хвои из альпийских регионов Европы, причем уровни концентрации варьировались от 26 до 460 нг/г сухого веса.

КЦХП были также обнаружены в продуктах питания: в пробах масла из Дании в концентрации 1,2 мкг/кг и Ирландии в концентрации 2,7 мкг/кг. В рыбьем жире различного происхождения обнаружено от 7 до 206 мг/кг КЦХП по отдельным вариантам длины цепи.

В Японии КЦХП были обнаружены в зерновых (2,5 мг/кг), семенах и картофеле (1,4 мг/кг), сахаре, конфетах и сухих завтраках, приправах и напитках (2,4 мг/кг), жирах (140 мг/кг), бобах, зелени, других овощах, грибах и морских водорослях (1,7 мг/кг), фруктах (1,5 мг/кг), рыбе (16 мг/кг), моллюсках (18 мг/кг), разных видах мяса (7 мг/кг), яйцах (2 мг/кг) и молоке (0,75 мг/кг).

2.4. Случаи загрязнения соединениями группы «новых» СОЗ

Сложность и масштабность проблемы устранения экологического ущерба, связанного с предыдущим производством веществ группы СОЗ, их хранением и использованием, очевидна. Работы по ликвидации опасных продуктов/отходов, по реабилитации выявленных мест локального экстремального загрязнения требуют больших финансовых и технических затрат и наиболее успешны в странах Европы и Северной Америке. Однако и там во многих зонах работы не закончены. В развивающихся странах преобладает процесс выявления проблемы и оценки ее масштабов.

2.4.1. Хлордекон

Имеющаяся информация о концентрации хлордекона в окружающей среде касается территорий вблизи мест производства после прекращения его производства (США) или применения (Мартиника).

В 1977 году, через 12 лет после начала производства хлордекона и через два года после его прекращения, средний уровень концентрации хлордекона в устьевых водах (в растворенном виде) составлял <10 нг/л. В октябре 1981 года, через шесть лет после прекращения производства, уровни концентрации хлордекона в воде находились в диапазоне от не поддающихся измерению до 0,02 мкг/л. Хотя данных мониторинга грунтовых вод не имеется, массивное просачивание хлордекона в грунтовые воды маловероятно, поскольку он вступает в прочную связь с находящимися в почве органическими веществами. Данные мониторинга в США свидетельствуют о стойкости хлордекона, известного в США под названием «кепон». Данное вещество было охвачено национальным гистологическим исследованием озерной рыбы, проводившимся Агентством по охране окружающей среды США с целью оценки положения дел в различных районах страны с остаточным загрязнением отдельными веществами тканей рыбы в озерах и водоемах в 48 континентальных штатах страны.

В период с 2000 по 2005 годы был произведен отбор и анализ в общей сложности 881 пробы. Наличие хлордекона отмечено в 152 случаях (17,25%) – в диапазоне от 12,3 до 2008 миллиардных долей.

На Мартинике повсеместное использование хлордекона до 1993 года привело к загрязнению почв и водоемов на большей части острова. Авторы обнародовали данные проводившегося с 2002 года обследования на присутствие ряда пестицидов в воде устьев семи рек. Произведенные ими замеры показали, что в шести реках из семи хлордекон присутствует в виде твердых частиц в воде в концентрациях до 57 мкг/кг и в отложениях – в концентрациях до 44 мкг/кг. В 2001–2002 годах в реках Мартиники были обнаружены концентрации хлордекона в диапазоне от 1,20 до 2,13 мкг/л.

2.4.2. Линдан

Известно о существовании мега-зоны загрязнения отходами и продуктами производства линдана, образованной в результате работы фабрики Inquinosa в г. Сабиньянинго, вблизи г. Сарагосы, Испания, провинция Арагон [25]. За период с 1974 по 1992 г.г. на ней было произведено более 140 000 т ГХЦГ. В результате было накоплено 130 000 м³ твердых отходов, 3000 м³ жидких отходов, 1 млн. тонн загрязненной почвы, 50 га загрязненных земель, и загрязнены 3 акватории. Многолетнее проникновение в грунты привело к образованию специфической субстанции, т.н.плотной неводной фазы.

В настоящее время это самая большая выявленная зона загрязнения линданом. В зоне воздействия в течение 25 лет находилось 40 000 человек, а с учетом распространения по речной сети, от реки Гальего до реки Эбро (источника питьевой воды г. Сарагосы) – до 600 000 человек. Масштаб проблемы Арагона превосходит все проблемы с СОЗ в странах ВЕКЦА (Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии) [26]. Решение проблемы заключалось в перемещении содержимого старых свалок, отходов и почвы в современное безопасное для окружающей среды и контро-

лируемое сооружение – полигон утилизации чистого линдана, контроля и мониторинга речной сети и т.д.

Не менее масштабная работа была проведена в Стране басков (г. Бильбао), где в течение 10 лет выполнялся проект по безопасной организации хранения и реабилитации 82 000 т отходов, 450 000 м³ загрязненных почв и деструкции 5 000 т чистого ГХЦГ на построенной станции дезактивации. Было организовано два полигона хранения отходов и загрязненной почвы объемом около 600 000 м³ [27].

2.4.3. Выявленные зоны загрязнения в России

Данные мониторинга в окружающей среде России группы «новых» СОЗ крайне ограничены, мониторинг хлордекона и ПФОС в окружающей среде не проводился.

1. Существующие данные по мониторингу хлорорганических пестицидов получены в атмосферном воздухе на станциях Росгидромета в Арктической зоне Российской Федерации. Среди прочих хлорорганических пестицидов обнаружен пентахлорбензол (1–2 пг/м³), Альфа – и гамма – ГХЦГ (27 и 1,2 пг/м³), от ди- до гепта ПБДЭ (14 пг/м³) [28].

2. Для России имеется информация о применении коренным населением технического ГХЦГ на Севере для борьбы с насекомыми, паразитирующими на одомашненном северном олене [29].

3. Хлорсодержащие органические пестициды производились на территории России в основном в г. Дзержинске и г. Чапаевске:

- гексахлорбензол (1967–1993 гг.), произведено 37 000 т.
- линдан и его изомеры, производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ.
- гексабромциклододекан – произведено около 100 т., около 620 – импортировано (2000–2004 г.г.).

В 1962–1987 г.г. Средне-Волжский завод химикатов производил гексахлоран и до 1989 г. пентахлорфенолят натрия. В г. Чапаевске выпускался ряд пестицидов группы СОЗ: ДДТ, линдан, гексахлорбензол, пентахлорфенол, токсафен. Как следствие – в 2005 г. был обнаружен линдан в концентрации до 252183 пг/г

липидов в куриных яйцах из местных хозяйств в черте г. Чапаевска. Уровень ДДТ в яйцах в 14 раз превышал максимально допустимый уровень ЕС. Положение осложняется тем, что в Чапаевске 70% жителей потребляют местное молоко и молочные продукты, 50% – мясо кур и куриные яйца [30].

При сравнении полученных данных с результатами крупного международного исследования, проведенного в рамках IPEN (Международная сеть по ликвидации стойких органических загрязнителей) в 17-ти странах мира, следует, что содержание ПХБ в куриных яйцах из Новомосковска и Чапаевска значительно выше, чем в хозяйствах, находящихся на загрязненных территориях в Дзержинске, Хельване (Египет), Люкнове (Индия) и Большом Тростянце (Беларусь): соответственно 9,08–18,37; 11,74; 9,40–9,83 пг/г липидов (WHO-TEQ).

Содержание ГХБ в яйцах из индивидуальных хозяйств, расположенных в районе Чапаевска, также выше (66,4 нг/г липидов), чем на загрязненных территориях Хельване в Египте (15,1 пг/г липидов), Большом Тростянце в Беларуси (4,7 пг/г липидов), Ковачеве в Болгарии (25,5 пг/г жира), и сравнимо с аналогами из населенного пункта Горбатовка, находящегося в 2,5 км от химического предприятия в Дзержинске (68,9 пг/г жира) [31].

Хотя установленное содержание ГХБ и ГХЦГ в куриных яйцах из индивидуальных хозяйств Чапаевска не превысило гигиенических нормативов, но было на 1–2 порядка выше их содержания в яйцах из хозяйств других регионов страны [32].

Таблица 1.

Содержание СОЗ в куриных яйцах в г. Чапаевске, пг/г липидов

Место отбора пробы	Гексахлорбензол	Линдан
Индивидуальные хозяйства	66417	252183
Рынок	912,5	4653
Менее 3 км от завода	113615	259106
Более 3 км от завода	8868–30728	134886–268721

4. Исследования НПО «Тайфун» в России показали, что концентрации β -ГХЦГ, установленные во всех пробах материнского молока, превышают на порядки величины концентрации других изомеров α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ. Средние концентрации β -ГХЦГ в грудном молоке женщин из разных районов Московской области отличаются незначительно и находятся в пределах от 1,70 мкг/л (Щелково) до 3,56 мкг/л (Солнечногорск) или от 65,0 нг/г жира (Щелково) до 101,8 нг/г жира (Солнечногорск). Уровни ГХЦГ в исследуемых городах Московской области оказались близкими с концентрациями ГХЦГ в грудном молоке С.-Петербурга, но существенно ниже уровней ГХЦГ в молоке женщин коренных народов прибрежных районов Чукотки [33]. Сравнение полученных данных с результатами обследований двадцатилетней давности показывает, что за это время произошло значительное снижение уровней ГХЦГ в грудном молоке из Московского региона [34].

5. В результате мониторинга СОЗ в атмосферном воздухе некоторых городов России методом пассивного пробоотбора, выполненного в рамках проекта [37], показано наличие ГХЦГ в г.г. Уфа, Стерлитамак и Чапаевск до 5 нг/м³ как в промышленных зонах Уфы и Чапаевска, так и в жилых кварталах.

В почве г. Стерлитамака было обнаружено высокое содержание ГХЦГ (до 1827 нг/г) и гексахлорбензола (586 нг/г).

6. В исследованиях НПО «Тайфун» оценено содержание метаболита оксихлордана, составляющего основную часть от общей суммы хлорданов, обнаруженных в грудном молоке. Его среднее содержание в молоке из Сергиева Посада (3 нг/г липидов) превышает его уровни в молоке из Серпухова (0,6 нг/г липидов) и Солнечногорска (1 нг/г липидов) в 5 и 3 раза соответственно. Уровни оксихлордана в молоке из Щелково (2,4 нг/г) ниже, чем в молоке из Сергиева Посада, но сравнимы с ним. В целом, содержание оксихлордана в молоке из Московской области сравнимо с концентрациями оксихлордана в молоке жительниц С.-Петербурга (2,5 нг/г липидов) (ГЭФ, 2004) и значительно ниже, чем в молоке

из Северных территорий России – 5.3–203 нг/г липидов и Северной Канады – 81 нг/г липидов [33].

Максимальные концентрации ПБДЭ в грудном молоке жительниц регионов Севера были обнаружены на Кольском п-ве, с. Краснощелье (375–1750 пг/г липидов, среднее 934 пг/г липидов). Следующими по величине концентраций ПБДЭ в крови населения идут Ловозеро (Кольский п-ов) – 441 пг/г, Нельмин Нос (Ненецкий АО) – 408 пг/г, Канчалан – 307 пг/г, Уэлен – 231 пг/г липидов. Минимальные концентрации были обнаружены на Таймыре в районе Хатанга (100–115 пг/г липидов). Выявлены различия в пространственном распределении уровней ПБДЭ в крови населения.

7. В Российской Федерации единственным предприятием, выпускающим бромсодержащие органические соединения, являлся ОАО «Алтайхимпром», где, однако, пента – и окта – БДЭ не производились. Количественная оценка ввезенных в Россию изделий, содержащих бромированные антипирены, в настоящее время невозможна, также сложно оценить наличие их в смешанных отходах производства и потребления на свалках ТБО, которые могут несанкционированно сжигаться. По результатам мониторинга полибромированных дифениловых эфиров (ПБДЭ), их наличие обнаружено в атмосферном воздухе и воздухе внутри помещений, а также выявлен градиент концентраций ПБДЭ в воздухе от центра России к ее арктическим регионам [36].

Средние концентрации ПБДЭ в атмосферном воздухе уменьшались в следующем ряду: Москва (38 пг/м³) > Обнинск > Архангельск > полярные метеостанции. Воздух внутренних помещений содержал ПБДЭ на порядок выше, чем в атмосферном воздухе с преобладанием БДЭ-99 (до 50 пг/м³) и БДЭ-47 (28 пг/м³). В пробах пыли преобладал дека-БДЭ-209.

В рамках проекта IPEN [38], выполненного в 2006 году, выявлено наличие полибромированных бифенилов и дифениловых эфиров в нескольких регионах Российской Федерации. В офисных помещениях (где используются разные виды оргтехники (компьютеры, принтеры, сканеры и др.) со сроком службы до 8 лет зафиксированы концентрации ПББ более 800 нг/г пыли и более

220 нг/г ПБДЭ. В жилой квартире, где отсутствует оргтехника, зафиксированы концентрации дека-БДЭ до 200 нг/г, источником которых могут являться телевизор и другая бытовая техника, а также мебель.

Высокие уровни СОЗ определяются в некоторых регионах России, в первую очередь там, где они производились, хранились или использовались. Среди наиболее загрязненных – территории городов Дзержинск и Новомосковск, где производились ПХБ, Серпухов, где ПХБ использовались для изготовления конденсаторов.

В зоне риска находятся аэродромы в регионах, где ранее практиковалось распыление пестицидов с самолетов, места хранения и захоронения запасов устаревших пестицидов. В число загрязненных территорий попадают промышленные зоны, в том числе, где производилось химическое оружие (Чапаевск, Шиханы, Волгоград), а также территории, загрязненные в результате реализации оборонных программ или чрезвычайных ситуаций на промышленных объектах.

Загрязнение окружающей среды СОЗ приводит к серьезным последствиям для здоровья человека, в том числе нарушениям процессов воспроизводства и факторов наследственности. Особенно тяжелая ситуация сложилась на территориях, признанных зонами экологического неблагополучия (города Уфа, Дзержинск, Чапаевск и Новокуйбышевск, Нижний Тагил и Каменск-Уральский, Карабаш и Магнитогорск, Орск, Ангарск и Братск, Череповец, Новочеркасск). Выявлено более 100 больших и малых городов, характеризующихся повышенной степенью риска [34, 35].

Список литературы к главе 2

1. UNEP/POPS/POPRC.2/8. Проект характеристики рисков: хлордекон, 2006.
2. UNEP/POPS/POPRC.3/15 Проект характеристики рисков: пентахлорбензол, 2007.
3. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4 Добавление. Проект характеристики рисков: линдан, 2006.
4. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.4. Оценка регулирования рисков: линдан. 2007.

5. UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.3 Добавление. Оценка регулирования рисков по альфа-гексахлорциклогексану, 2008.
6. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.9. Характеристика рисков по бета-гексахлорциклогексану, 2007 года.
7. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.3 Оценка регулирования рисков по гексабромдифенилу, 2007.
8. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1. Характеристика рисков по промышленному пентабромдифениловому эфиру, 2006 г.
9. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.1 Оценка регулирования рисков по коммерческому пентабромдифениловому эфиру, 2007 г.
10. Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. UNEP, 2012. 100 p.
11. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.6 Характеристика рисков по октабромдифениловому эфиру, производимому в коммерческих целях, 2007.
12. UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.1. Оценка регулирования рисков по октабромдифениловому эфиру, производимому в коммерческих целях, 2008.
13. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5. Оценка регулирования рисков, связанных с перфтороктановым сульфонатом, 2007.
14. UNEP/POPS/POPRC.5/10/Add.2 Характеристика рисков по эндосульфану, 2009.
15. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.1. Добавление. Оценка регулирования рисков по эндосульфану, 2010.
16. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2. Характеристика рисков по гексабромциклододекану. 2010.
17. UNEP-POPS-POPRC.7-POPRC-7-3. Гексахлорбутадиен. Приложение к решению КРСОЗ-7/3.
18. Пентахлорфенол. ATSDR, 1999. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68-c7.pdf>
19. UNEP/POPS/POPRC.8/16/Add.1 Добавление. Оценка рисков по хлорированным нафталинам. 2012.
20. UNEP/POPS/POPRC.9/13/Add.1. Добавление. Оценка регулирования рисков в отношении хлорированных нафталинов. 2013.
21. UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2. Добавление. Характеристика рисков, связанных с декабромдифениловым эфиром (коммерческая смесь, к-декаБДЭ). 2014.
22. UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1. Добавление. Оценка регулирования рисков, связанных с декабромдифениловым эфиром (коммерческая смесь, к-декаБДЭ). 2015.
23. КРСОЗ-10/3: Дикофол. Приложение к решению КРСОЗ-10/3. Оценка дикофола в соответствии с критериями приложения D. 2014

24. UNEP/POPS/POPRC.8/6. Приложение. Короткоцепные хлорированные парафины. Пересмотренный проект характеристики рисков. 2012.
25. Vijgen, J., 2006. The Legacy of Lindane Isomer Production. A Global Overview of Residue Management, Formulation and Disposal. Main Report and Annexes. International HCH and Pesticides Association.
26. Press-release of IHPA, <http://www.hchforum.com/conclusions.php>
27. 20 years after the 3rd forum in Bilbao. Abstract book 13th HCH&pesticides forum, Zaragoza, 3–6 nov. 2015, 96 p.
28. Никитин В.А. Стойкие органические загрязняющие вещества в атмосфере Российской Арктики. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук. Обнинск – 2007 г.
29. Загрязнение Арктики, 2002. Программа по мониторингу и оценке окружающей среды Арктики. Осло, АМАП.
30. Ревич Б.А., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Сергеев О.В., Михайлюк Н.С. Содержание полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в куриных яйцах, полученных в различных регионах России // Вопросы питания, 2007, Т. 76, № 4, С. 58–64.
31. IPEN. The Egg Report. Contamination of chicken eggs from 17 countries by dioxins, PCBs and hexachlorobenzene, 2005.
32. Ревич Б.А. Стойкие органические загрязнители в местных продуктах питания: риски для здоровья населения. 2014, Изд. Ас Гард, Самара, 40 стр.
33. GEF/АМАП/РАIPON, 2004 г.
34. Анализ имеющихся и дополнительных данных и разработка проектов планов выполнения Стокгольмской конвенции по СОЗ-содержащим пестицидам и ДДТ. Отчет ЦМП. Экспертные материалы, М., ЦМП, 2010.
35. Подготовка в выполнении в РФ Стокгольмской конвенции о СОЗ. ЦМП. 2010. <http://www.cip-pops.ru>
36. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2008 году. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва.
37. Klánová, J., Čupr, P., Holoubek, I., Borůvková, J., Příbylová, P., Kareš, R., Kohoutek, J. 2007. Application of passive sampler for monitoring of POPs in ambient air – Part V: pilot study for development of the monitoring network in Central and Eastern Europe. RECETOX MU, Brno.
38. Бромированные пламегасители в Российской Федерации. IPEN. 2006

Глава 3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ «НОВЫХ» СОЗ

3.1. Аналитические проблемы при идентификации и количественном определении СОЗ.

Проблемы качественного и количественного определения компонентов СОЗ обусловлены следующими причинами:

1. СОЗ представлены большим числом соединений различных классов, химических структур, физическими и химическими свойствами, реакционной способностью и т.д., которые существенно различаются.

2. Экологические и токсикологические параметры минимально действующих доз на биоту и человека, требуют обнаружения их на чрезвычайно низких уровнях концентраций (ppb, ppt и ppq – частях на миллиард, триллион, и квадрильон). Фоновые уровни СОЗ в окружающей среде и биоте составляют 10^{-9} – 10^{-15} г. (нано-, пико- и фемто-граммы) на грамм базовой матрицы – сухого веса пробы или липидов (экстрагируемая жировая фракция биологического материала).

3. Природные матрицы, как правило, имеют сложный состав, в которых нежелательные вещества, влияющие на процедуру анализа, обычно присутствуют в концентрациях на несколько порядков выше, чем целевые анализируемые соединения.

Это определяет сложную многостадийную схему для надежного и контролируемого извлечения путем экстракции анализируемого соединения из образца, очистку экстракта от мешающих соединений различных типов путем фракционирования, использования сорбентов различного химического со-

става, часто модифицированных для получения оптимального результата.

Используются комбинации органических растворителей особой степени чистоты, поскольку в процессе удаления растворителя происходит концентрирование следовых количеств примесей в десятки тысяч раз.

Широкий диапазон различных классов соединений требует множества аналитических подходов и высокоселективных и чувствительных методов и, соответственно, дорогостоящего контрольно-измерительного оборудования.

Для разделения и идентификации наиболее проблемных СОЗ (диоксины, диоксиноподобные ПХБ, полибромированные дифениловые эфиры) используются хроматографические методы в комплексе с масс-спектральными по методикам, обеспечивающим соблюдение критериев и контроля качества (QA/QC) ISO 17000. Обязательно использование наборов аналитических стандартов, в том числе изотопно меченых. Как правило, требуется подтверждение контроля всей аналитической системы путем международных интеркалибрационных исследований.

Большинство аналитических методов разработаны для определенных классов соединений (индикаторы ПХБ, хлорорганические пестициды, бромированные ингибиторы горения и др.), прошли широкую апробацию и рекомендованы UNEP Chemicals для проведения мониторинга. Многие имеют международно признанный статус (USEPA 1613, 1614, 1668 и др.).

Существует база данных UNEP Chemicals, где обобщается опыт лабораторий, в том числе и лабораторий «золотого стандарта», оснащенность и методический уровень которых позволяют проводить весь спектр анализов СОЗ, в том числе и новых, на требуемом уровне обнаружения [1]. Это касается полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов, диоксиноподобных ПХБ, полибромированных дифениловых эфиров, токсафенов и др.

Часто уровни СОЗ в окружающей среде и биоте требуется определять на столь низких концентрациях и в присутствии непоставимых количеств соединений различных классов, влияющих

на проведение анализа, что наиболее трудоемкой и затратной является подготовка пробы к анализу. Внедрение автоматизированных систем подготовки проб к анализу (экстракция, очистка и концентрирование) позволяют, помимо оптимизации процесса устранить эффект человеческого фактора, нежелательные погрешности, недопустимые при определении сверхнизких концентраций [2].

ЮНЕП и Секретариатом Стокгольмской конвенции разработаны руководства по действиям на различных этапах: от планирования экспериментальных работ на основе инвентаризации СОЗ, оценке технической возможности и экономической целесообразности до руководств по отбору проб и проведению анализа [3]. Целью является гармонизация подходов и получение надежных сопоставимых данных глобального мониторинга и оценки риска.

Данные, удовлетворяющие требованиям глобального мониторинга СОЗ, формируются по регионам мира, например, сведения обобщены по Западной Европе [4], Центральной и Восточной Европе и Центральному Азиатскому региону [5].

С той же целью формируется группа референтных лабораторий, таких как Институт химического и ветеринарного анализа пищевых продуктов (CVUA, г. Фрейбург, ФРГ, являющаяся референтной лабораторией ВОЗ/ЮНЕП, референтной лабораторией ЕС по анализу диоксинов и ПХБ, анализу пестицидов в кормах), лаборатории CDC в Атланте, США – лидеры в исследовании СОЗ в биологических тканях человека, а также другие.

Перечень конвенционных стойких органических загрязнителей (СОЗ) постоянно расширяется, причем часто это изомерные группы соединений, из которых обязательные критерии имеют только отдельные.

Например, среди 84 изомеров ПХДД необходимо определить только 8 наиболее токсичных, среди 128 изомеров ПХДФ – 9, среди 209 ПХБ – 12, среди 70 токсафенов (парларов) – три токсичных, среди свыше 10 изомеров и метаболитов ДДТ – один, среди 9 изомеров линдана – один. Число теоретически возможных структурных изомеров внутри групп велико: 42 изомера гекса-

бромбифенила, 64 тетрабромированных и пентабромированных изомера в коммерческом пентабромированном эфире, 42 гексабромированных изомера и 24 гептабромированных изомера в коммерческом октабромированном дифениловом эфире, 3 структурных изомера гексабромциклогексана, 4 гомологические группы с различной степенью хлорирования, линейные и разветвленные изомеры с основанием $C_{10}-C_{13}$ и более 6000 изомеров для C_5-C_{10} , смесь стереоизомеров эндосульфана.

Более того, для изучения процессов биоаккумуляции и биодеградации СОЗ, в том числе и из «новой» группы рассматриваются не только сами поллютанты, но и их метаболиты, которые могут оказаться даже более токсичными.

В связи с тем, что невозможно провести анализ столь широкого спектра химических соединений, существуют рекомендации проведения мониторинга СОЗ в таких матрицах, как воздух, грудное молоко, кровь человека и вода [6]. Так, анализ гексабромбифенила предполагается по изомеру ПББ 153; коммерческого пентабромированного дифенилового эфира: ПБДЭ 47, 99, 153, 154, 175/183 (совместно) и дополнительно ПБДЭ 17, 28, 100 – для воздуха и ПБДЭ 100 в биоматрицах; α -, β - и γ - изомеры гексабромциклододекана, α - и β - изомеры эндосульфана и сульфат эндосульфана. Сложным является выбор целевых компонентов анализа ПФОС (от 2 до 6 соединений) и хлорированных парафинов.

3.2. Определение содержания стойких органических загрязнителей в биологических и экологических образцах, обзор применяемых методов. Требования ЮНЕП к лабораториям при анализе СОЗ

Проведение исследований в области СОЗ, и особенно вновь введенных групп соединений, в отдельном регионе мира – часть глобального мониторинга СОЗ. Поэтому для обеспечения высокого качества и получения сопоставимых результатов между

регионами, необходимо обеспечивать единство основных подходов и критериев контроля качества и оценки результатов [6].

Следовательно, кроме известных критериев ISO 17000, перечня обязательных операционных процедур для различных групп СОЗ требуются общие руководящие принципы для конкретных матриц (типы образцов), реализуемые в повседневной работе каждой лаборатории.

В отношении 12-ти первоначальных соединений существует Руководящий документ для Глобального плана мониторинга (GMP) [3].

Разработка и обновление руководящих документов для отбора проб инструментов для анализа «новых» СОЗ велась в UNEP Chemicals в 2012–2015 г.г. по проекту «Создание инструментов и методы включения девяти новых СОЗ в глобальный план мониторинга» [7–10].

С 2005 года в ЮНЕП ведется работа по созданию банка данных о лабораториях, занимающихся анализом стойких органических загрязнителей в рамках проекта ЮНЕП «Оценка имеющегося потенциала и потребностей в создании потенциала для анализа стойких органических загрязнителей в развивающихся странах». ЮНЕП регулярно обновляет данные для поддержки оценок эффективности Стокгольмской конвенции (таких как Глобальная программа мониторинга стойких органических загрязнителей) и удовлетворения других нужд многосторонних природоохранных соглашений; эти данные служат источником информации для всемирного исследования ЮНЕП по взаимной калибровке стойких органических загрязнителей. Этот банк данных недавно был обновлен, и в него были включены девять новых стойких органических загрязнителей. В настоящее время банк данных включает в себя сведения о 229 лабораториях, расположенных по всему миру [1].

Накопленный объем данных по содержанию СОЗ в атмосферном воздухе и достаточно ограниченный – в биоте, имеется в базе данных Genasis [11, 12]. В целом, однако, информация по «новым» СОЗ является в настоящее время фрагментарной [13]. Причиной является сложность экоаналитической задачи определения СОЗ,

чаще всего требуется проводить анализ проб сложного состава. Кроме того, анализируемые соединения часто имеют сложный изомерный состав. Например, среди 84 изомеров ПХДД необходимо определить только 8 наиболее токсичных, среди 128 изомеров ПХДФ – 9, среди 209 ПХБ – 12, среди 70 токсафенов (парларов) – три токсичных, среди свыше 10 изомеров и метаболитов ДДТ – один, среди 9 изомеров линдана – один. Более того, для изучения процессов биоаккумуляции и биодеградации СОЗ, в том числе и из «новой» группы, рассматриваются не только сами поллютанты, но и их метаболиты, которые могут оказаться даже более токсичными.

Число теоретически возможных структурных изомеров внутри групп велико: 42 изомера гексабромбифенила, 64 тетрабромированного и пентабромированного изомера в коммерческом пентабромированном эфире, 42 гексабромированного изомера и 24 гептабромированного изомера в коммерческом октабромированном дифениловом эфире, 3 структурных изомера гексабромциклогексана, 4 гомологические группы с различной степенью хлорирования, линейные и разветвленные изомеры с основанием C_{10} - C_{13} и более 6000 изомеров для C_5 - C_{10} , смесь стереоизомеров эндосульфана.

В связи с тем, что невозможно провести анализ столь широкого спектра химических соединений, существуют рекомендации для анализа СОЗ в таких матрицах, как воздух, грудное молоко, кровь человека и вода [6].

Так, анализ гексабромбифенила предполагается по изомеру ПББ 153; коммерческого пентабромированного дифенилового эфира: ПБДЭ 47, 99, 153, 154, 175/183 (совместно) и дополнительно ПБДЭ 17, 28, 100 – для воздуха и ПБДЭ 100 в биоматрицах; α -, β - и γ - изомеры гексабромциклододекана, α - и β - изомеры эндосульфана и сульфат эндосульфана. Сложным является выбор целевых компонентов анализа ПФОС (от 2 до 6 соединений) и хлорированных парафинов.

Если в анализируемой пробе присутствует только одна группа токсикантов, то она часто решается методом капиллярной хроматографии с электронно-захватным детектором (ДЭЗ). Однако

если присутствует набор группы, то решить ее можно только используя метод хромато-масс-спектрометрии с капиллярной колонкой высокой эффективности.

Особую задачу представляет анализ токсафенов. Поскольку при обычных методах ионизации электронным ударом при масс-спектральном анализе токсафены не дают молекулярных ионов, определение содержания токсафенов проводят методом хромато-масс-спектрометрии отрицательных ионов при химической ионизации образца.

Если проводится анализ набора компонентов СОЗ, изомеров и метаболитов, необходимо использовать хромато-масс-спектрометрию высокого разрешения с капиллярной колонкой и предварительным концентрированием и разделением смеси СОЗ на группы путем многостадийной техники [14].

3.2.1. Подготовка проб для качественного и количественного анализа стойких органических загрязнителей группы «новых» СОЗ

Пробоподготовка образцов объектов окружающей среды и биоты для определения СОЗ зависит как от исходной матрицы, так и от свойств выделяемого загрязнителя. Общие подходы к анализу СОЗ заключаются в проблеме подтверждения полного извлечения токсиканта, выполняемого часто с использованием изотопномеченных соединений аналогов и сверхконцентрирования целевых соединений: от 1000–10000 и более раз. Проблема концентрирования касается и всех используемых растворителей и сорбентов, что требует, как минимум, пестицидной степени чистоты.

Методы подготовки проб включают различные комбинации экстракции с последующей очисткой на гелевых и хроматографических колонках: твердофазная экстракция, жидкостная экстракция, жидкостная экстракция с использованием Сокслета для образцов пыли, УЗВ для образцов почвы, ила, стройматериалов и т.д. [15]. Важной стадией при анализе биопроб является определение/удаление липидов с использованием методов гелепроникающей хроматографии.

На стадии очистки используются многослойные силикагелевые колонки с флорисилом и окисью алюминия, используемые в различных сочетаниях и разнообразными элюирующими жидкостями в автоматизированных комплексах, таких как метод USEPA 3545A [16, 17].

Часто пробоподготовка идет по схеме методик USEPA 1613, 1614, 1668, 1699, 8081A, 8270, 8290. При анализе полихлорированных фенолов, а также гидроксисоединений применяется дериватизация с помощью гептафторбутилового ангидрида и N, O-бис(триметилсилил)трифтор-ацетамида [18–21].

3.2.2. Идентификация и количественные измерения компонентов СОЗ

Методология определения ПФОС и его метаболитов отличается от методов других СОЗ в связи с особыми свойствами, и анализ ведется методами жидкостной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии [10]. Анализ полученных экстрактов ведется методами высокоэффективной жидкостной (гидроксипроизводные) и газовой хроматографии.

Наиболее часто для определения полибромированных эфиров используются хроматографические колонки (15 м): DB5-MS DB-5HT и BGB, в качестве детекторов используются либо электронно-захватные либо масс-спектральные высокого разрешения. В ряде исследований применяется химическая ионизация и регистрация отрицательных ионов [19–29].

Один из основных методов определения хлорорганических пестицидов газовой хроматографией – USEPA Method 8081A – успешно используется для аналитической практики пестицидов группы «новых СОЗ»:

- для определения изомеров ГХЦГ, однако считается, что предпочтительно использовать хромато-масс-спектральные методы и изотопно-меченные стандартные вещества – суррогаты.
- для выполнения анализа ПБДЭ №№ 47, 99, 153 и ГБД № 153.

Изомерспецифическое определение бромированных антипиренов, таких как гексабромциклододекан и его диастереоизоме-

ров, проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрометрии [24–26].

Таблица 2.

Методы определения «новых» СОЗ Стокгольмской конвенции, 2009–2015 г.г. и соединений – кандидатов [27–39].

№	Соединение/группа	Определяемые аналиты	Метод
1	Линдан	γ -ГХЦГ	ГХ-МС, ВРГХ/ ЭЗД
2	Пентахлорбензол	ПеХБ	ГХ-МС, ВРГХ/ЭЗД
3	α -ГХЦГ	α -ГХЦГ	ГХ-МС, ВРГХ с ЭЗД
4	β -ГХЦГ	β -ГХЦГ	ГХ-МС, ВРГХ с ЭЗД
5	Гексабромдифенил	#153	ГХ/ЭЗД или ГХ/МС
6	Гекса/Гептабром-дифениловые эфиры	## 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191)	ГХ-НРМС
7	Тетра/Пентабром-дифенильные эфиры	## 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126	ГХ/ЭЗД или ГХ/МС
8	Перфтороктановая кислота и ее соли; ПФОС	ПФОК, ПФОС ПФАС	ЖХ/МС, ЖХ-МС/ МС
9	Хлордекон	хлордекон	ЖХ-МС/МС
10	Эндосульфан	(α -, β -) эндосульфан	ГХ-ВРМС
11	Гексабромциклододекан	ГВЦД: (α -, β -, γ -)	ЖХ-МС/МС
12	Парафины с короткой цепью	алканы C10-C13, Cl \geq 48%	ЖХ-НРМС-NCI
13	Пентахлорфенол	ПХФ	ГХ/МС
14	Гексахлорбутадиеп	ГХБД	ГХ/МС
15	Полихлорированные нафталины	изомеры от ди-до окта- ХН	ВРГХ/ВРМС
16	Дикофол	p, p', o, p'-дикофол	ГХ/МС, ГХ/МС-МС

Есть некоторые специальные соображения, которые должны быть приняты во внимание при анализе некоторых «новых» СОЗ.

■ **Хлордекон**

Аналитическое определение хлордекона аналогично методике для традиционных СОЗ, но поскольку это соединение гораздо

сильнее связывается с колонками кремнезема/ флорисила, нужно принять меры, чтобы избежать потерь во время очистки.

■ **Гексабромдифенил**

Аналитическое определение гексабромдифенила проводят так же, как для определения традиционных СОЗ. Особое внимание должно быть уделено совместному элюированию ПБДЭ 154 с ПБД 153 на колонке DB-5, 30 м.

■ **Линдан (γ -гексахлорциклогексан)**

Анализ этого соединения также соответствует традиционной методологии анализа СОЗ. Неустойчивость этого соединения требует некоторых мер предосторожности во время испарения растворителей при концентрировании экстрактов.

■ **Альфа-гексахлорциклогексан и бета-гексахлорциклогексан**

Анализ этих изомеров также соответствует традиционной методологии анализа СОЗ. Неустойчивость этого соединения требует некоторых мер предосторожности во время испарения растворителей при концентрировании экстрактов.

■ **Тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир**

Аналитическое определение этих групп соединений такое же, как для определения традиционных СОЗ.

■ **Гексабромдифениловый эфир и гептабромдифениловый эфир**

Аналитическое определение такое же, как для определения традиционных СОЗ.

■ **Пентахлорбензол (ПеХБ)**

Анализ соединения не отличается от анализа стандартных традиционных СОЗ. Неустойчивость этого соединения требует некоторых мер предосторожности во время испарения растворителей.

Для анализа перфтороктановой сульфокислоты (ПФОК), ее солей и перфтороктанового сульфонилхлорида (ПФОСФ) нужна система ЖХ/МС, желательно использовать хромато-масс-спектрометры с тройным квадруполом, поскольку содержание

в воздухе крайне мало, более высокие уровни обнаружены в биотканях человека и животных.

В отличие от большинства других СОЗ, ПФОК и ее соли не вполне соответствуют «классической» картине перераспределения в жировой ткани, связываясь преимущественно с белками плазмы, такими как альбумин и гамма-липопротеин, что делает кровь и печень приоритетной средой для ПФОС. Уровни в грудном молоке, как правило, гораздо ниже, что указывает, что человеческое молоко не является первичной мишенью для ПФОС.

3.3. Определение содержания СОЗ в биологических и экологических образцах. Требования к лабораториям при анализе СОЗ

Для изомерспецифического анализа и идентификации СОЗ в объектах окружающей среды, биообъектах и других матрицах используют в основном капиллярную газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС). Для определения следовых количеств СОЗ, в особенности диоксинов и фуранов, ПБДЭ и токсафенов, используют МС высокого разрешения или МС с химической ионизацией. Пробоподготовка для анализа СОЗ включает их выделение из матрицы при помощи различных экстракционных методов и отделение мешающих анализу примесей (иногда до тысячи соединений) с помощью колоночной хроматографии на многослойных колонках. Для полноты выделения определяемого соединения на разных этапах работы и проведения контроля качества аналитических работ используют ряд внутренних стандартов, как правило, изотопно меченых и веществ-имитаторов, вводимых в матрицу пробы. Достоверность идентификации соединений обусловлена получением масс-спектров и совпадением хроматографических времен удерживания изотопно меченых аналогов и определяемых в пробе соединений.

Надежность, достоверность и сопоставимость результатов всех анализов достигается выполнением программы внутреннего контроля качества аналитических работ, которая включает оцен-

ку воспроизводимости результатов, достоверности проводимых измерений, контроль матричных эффектов, установление причин отклонения и их устранение. Для каждой серии проб проводится анализ подходящих сертифицированных стандартных образцов состава или образцов для контроля качества, холостых проб, повторный анализ из одной серии.

Важнейшим элементом системы контроля качества является регулярное участие в международных межлабораторных интеркалибрационных испытаниях и демонстрация получения хороших результатов [40].

Существует ряд методик, принятых в России для анализа СОЗ «новой» группы [41–49] и опыт их применения [40–44]. Согласно документам UNEP в глобальной системе мониторинга СОЗ, предполагается участие лабораторий/центров пяти уровней в зависимости от компетенции и оснащения лаборатории.

Таблица 3.
Требования к инструментальному анализу «новых» СОЗ, включая ПФОС

Уровень	Оборудование	Требуемая инфраструктура	Химическое соединение
5	Экстракция образца и система очистки (ручная или автоматизированная), ЖХ–МС/МС	Азот/кондиционирование воздуха/стабильное напряжение/ высокая цена обслуживания/ обученный персонал для обслуживания и ремонта оборудования	ПФОС и другие анионные ПФС, ПФОК
4	Базовая экстракция образца и оборудование для очистки. Капиллярная ГХ–ЭЗД	Азот/кондиционирование воздуха/стабильное напряжение/ высокая цена обслуживания/ обученный персонал для обслуживания и ремонта оборудования	ПББ, большинство ПХБ, ХОП, за исключением токсафена
3	Оборудование для экстракции и очистки образца, капиллярная ГХ–МС – режим электронной ионизации	Гелий/кондиционирование воздуха/стабильное напряжение/ высокая цена обслуживания/ обученный персонал для обслуживания и ремонта оборудования	ПББ, большинство ПХБ, также перфторсульфокислоты методом положительной химической ионизации

2	Оборудование для экстракции и очистки образца, капиллярная ГХ-МС – режим отрицательной химической ионизации	Метан или другие газы/ кондиционирование воздуха/ стабильное напряжение/ высокая цена обслуживания/ обученный персонал для обслуживания и ремонта приборов	ПБДЭ и ПББ, токсафен и другие хлорированные (≥ 4 Cl) ХОП
1	Оборудование для экстракции и очистки образца, капиллярная ГХ-ВРМС	Гелий/кондиционирование воздуха/ стабильное напряжение/ высокая цена обслуживания/ обученный персонал для обслуживания и ремонта сложных приборов	ПХДД/Ф, все ПХБ, все ХОП, ПББ, все ПБДЭ

ГХ-ЭЗД – газовая хроматография /электронно-захватный детектор
 ГХ-НРМС – газовая хроматография/масс-спектрометрия низкого разрешения
 ГХ-ВРМС – газовая хроматография/масс-спектрометрия высокого разрешения
 ЖХ-МС/МС – высокоэффективная жидкостная хроматография/танDEMная масс-спектрометрия

Низший уровень (4) соответствует лабораториям, оснащенным высокоэффективными газовыми хроматографами с капиллярной колонкой и детектором электронного захвата и соответствующим общелабораторным оборудованием. Считается, что при соблюдении требований контроля качества такие лаборатории в состоянии проводить анализ основных хлорорганических пестицидов (ХОП) и ПХБ. На этом уровне определяются СОЗ не слишком сложного состава, находящиеся в объектах окружающей среды в достаточно высоких концентрациях. На этом уровне ПХДД, ПХДФ и токсафены не определяются

Лаборатории 2–3-го уровней должны располагать ГХ/МС низкого разрешения и осуществлять анализ всех ПХБ и всех ХОП, включая токсафены. На этом уровне определяются сложные смеси СОЗ, включая токсафены и ПХБ. Лаборатории должны быть оснащены хромато-масс-спектрометрами низкого разрешения с источником ионов с химической ионизацией и возможностью получения масс-спектров отрицательных ионов.

Лаборатории высшего 1-го уровня должны располагать ГХ/МС высокого разрешения или прибор, обеспечивающий сравнимую чувствительность анализа, и выполнять анализы всех видов

СОЗ на следовом уровне, включая ПХДД/Ф, во всех матрицах, включая кровь человека и грудное молоко. На этом уровне может быть осуществлен анализ любых смесей СОЗ, включая ПХДД и ПХДФ. Это лаборатории так называемого «золотого стандарта». Лаборатория этого уровня, кроме оснащения хромато-масс-спектрометрами низкого и высокого разрешения, должна быть обеспечена оборудованием для выделения, концентрирования и разделения концентрата на группы.

Требования к лабораториям этого уровня обычно предполагают, кроме наличия аккредитации в национальных системах аккредитации, периодического прохождения международных интеркалибрационных исследований, позволяющих продемонстрировать либо выявить и устранить недостатки аналитических процедур, подтвердить контроль над всей аналитической системой в целом. Обычно около 20% всех расходов и усилий приходится на поддержание системы контроля качества (QA/QC).

Современные успехи в разработке и усовершенствовании аналитических методов определения различных групп СОЗ, в том числе и «новых», заключаются в использовании техники автоматизированной пробоподготовки, минимизирующей ошибки при проведении отдельных процедур, а также в применении новых поколений приборов.

Таблица 4.

Примерные расходы при создании и функционировании аналитических лабораторий 1–5 уровней для анализа СОЗ, включая «новые» [6]

Оборудование аналитической лаборатории		USD
ГХС-ЭЗД с автосамплером	за комплект	40000
ГХ-НРМС с автосамплером	за комплект	140000
ГХ-ВРМС с автосамплером	за комплект	700000
ЖХ-МС/МС с автосамплером	за комплект	200000
Пробоотборники воздуха		USD
Пробоотборник низкого объема	за единицу	10000

Пассивный пробоотборник	за единицу	150
Расходные элементы		USD
Кварцевый фильтр + PUF plugs	за комплект	
Подготовка PUF plugs/диска	за диск	20
Анализ to third parties (цена за образец)	Предпочтительный метод	USD
ПХДД/Ф	ВРГХ-ВРМС	900
диоксиноподобные ПХБ (при совместном определении)	ВРГХ-ВРМС	350
ТЕQ (общее)	ВРГХ-ВРМС	1150
СОЗ пестициды+индикаторные ПХБ	ВРГХ-ВРМС, ВРГХ-НРМС, ВРГХ-ЭЗД	550
ПБДЭ	ВРГХ-НРМС	300
ПБЦД	ВРГХ-НРМС	100
изомеры ПБЦД (ЖХ)	ЖХ-МС/МС	200
ПФОС	ЖХ-МС/МС	220
Материалы и расходные элементы		USD
Колонка ВРХГ (60 м)	за единицу	880
Смесь стандартов нативных пестицидов	за единицу	200
Меченые НРМС стандартные смеси пестицидов (калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	5200
Меченые стандартные смеси индикаторных ПХБ (калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	1500
Меченые НРМС ПХДД/Ф стандартные смеси (ЕРА 8280, калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	4200
Меченые ВРМС ПХДД/Ф стандартные смеси (ЕРА 1613, калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	2820
Меченые ВРМС диоксиноподобные ПХБ стандартные смеси (ВНО-ТЕF смесь, калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	2100
Меченые ПБДЭ стандартные смеси (МС калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	
Меченые ПФОС стандартные смеси (МС калибровка, очистка, шприцы)	за комплект	

Фактически, задача мониторинга СОЗ имеет две составляющие: 1) мониторинг диоксинов и 2) мониторинг остальных СОЗ (ПХБ, пестициды).

В основе методик для определения диоксинов и ПХБ должны лежать методы ВРГХ/ВРМС, для определения стойких хлорорганических пестицидов – методы ВРГХ/НРМС (МС/МС), и только в некоторых случаях метод ВРГХ с обязательным подтверждением положительных результатов методом ВРМС.

В качестве метода скрининга в системе мониторинга может быть рассмотрена возможность использования иммуноферментного метода.

Так, метод USEPA 4435 разработан для определения диоксиноподобной химической активности с использованием системы биологических испытаний *CALUX*®. В основе метода лежит процедура биоаналитического скрининга для диоксиноподобных соединений, основанная на способности диоксина связываться в комплекс с химическими веществами и активировать Ah – рецептор (АHR). Измерение уровня активации экспрессии AhR-зависимого гена обеспечивает оценку относительной эффективности и токсического потенциала этих химических веществ и / или смесей. Результат выражается в токсических эквивалентах (ТЕQs). Среди «новых» СОЗ также присутствуют соединения, обладающие диоксиноподобной активностью, например, полихлорированные нафталины.

3.3.1. Примеры аналитического определения СОЗ «новой группы»

1. Описан анализ стойких органических загрязнителей в сложных матрицах при помощи ГХ с времяпролетным масс-спектрометром высокого разрешения (система Pegasus GC-HRT, LECO, позволяющая регистрировать спектральные данные в широком диапазоне масс, исследовать различные классы стойких органических загрязнителей за один цикл и предоставлять высококачественные данные, которые можно сравнить с библиотеками масс-спектров – NIST, Wiley). Селективность и точность из-

мерения масс, обеспечивающиеся масс-спектрометром высокого разрешения, облегчают эффективное определение элементного состава, так, в результате работы прибора в режиме ультравысокого разрешения достигается четкое разделение изобарных фрагментов для БДЭ-47 и ХБ-180 [50].

Возможно использование низкоразрешающей tandemной масс-спектрометрии (ионная ловушка) в сочетании с ВРГХ (ГХ/МС/МС), которая позволяет значительно упростить и сократить процедуру очистки проб при определении остатков пестицидов с помощью масс-спектрометра Polaris Q MS/MS (Thermo Finnigan) на уровне пг/г (500 фг/мкл). Таким образом, несмотря на меньшую чувствительность детектирования по сравнению с ВРМС, tandemная МС может быть использована в ряде случаев как надежный метод скрининга диоксинов. Следует заметить, что потеря чувствительности в последнем случае в значительной степени компенсируется большими процентами возврата за счет уменьшения потерь целевых компонентов благодаря упрощенной процедуре очистки.

Не подлежит никакому сомнению, что ВРГХ/МС/МС (или ЖХ/МС/МС) в настоящее время самый эффективный, надежный и простой метод для определения остатков пестицидов (в том числе и относящихся к СОЗ) в различных матрицах. Меньшая чувствительность масс-спектрометров с ионной ловушкой в данном случае не является недостатком, поскольку гигиенические нормативы пестицидов, которые подлежат контролю, на несколько порядков величин выше нормативов диоксинов, а стоимость этих приборов существенно ниже стоимости других типов масс-спектрометров.

2. Методы одновременного определения нескольких соединений разных групп (классов) в литературе встречаются нечасто. В работе [51] представлены результаты индивидуального анализа некоторых соединений, входящих в список ХЕЛКОМ, методом жидкостной хроматографии – tandemной масс-спектрометрии, а также предложен метод одновременного определения аналитов. Анализировались перфторорганические кислоты (включая

перфтороктансульфоновую), этинилэстрадиол, гексабромциклододекан и триклозан. Измерения проводились на высокоэффективном гибридном хромато-масс-спектрометре LTQ Orbitrap компании Thermo Finnigan [51].

3. Анализ полибромированных дифениловых эфиров методом изотопного разбавления пробы с регистрацией ВРГХ/ВРМС проведен в объектах окружающей среды и биоте Российской Арктики в соответствии с методом USEPA 1614. Данные, полученные в Башкирском республиканском научно-исследовательском экологическом центре, использованы в проекте АМАП [52]. После экстракции ПБДЭ органическими растворителями из анализируемых проб проводили количественную оценку содержания нативных изомеров по внутреннему стандарту – смеси двух изотопно-меченных аналогов $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4'-тетрабромдифениловый эфир (MBDE-47) и $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир (MBDE-99)/

Степень извлечения ПБДЭ оценивали по стандарту извлечения – 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (D-6), (средний уровень извлечения для всех проб составлял 50–90%). Образцы высушенного, усредненного образца растительности (мох, лишайники и ягоды) после внесения стандартов экстрагировали в микроволновой печи смесью гептана и ацетона.

Гомогенизированные, взвешенные образцы печени и почек животных и рыб смешивают с прокаленным Na_2SO_4 , вносят стандарты и выдерживают не менее 12 часов. Этой смесью заполняли стеклянную колонку и пропускали смесь гексан/хлороформ (1:1). Полученный экстракт осушали, отфильтровывали и упаривали до липидов. Для очистки полученного экстракта использована комбинированная колонка (SiO_2 серная кислота, флорисил), проводили разделение фракций. Анализ проводили с методом ВРГХ/ВРМС (Carlo Erba 8035, AutoSpec Ultima, в режиме электронного удара (36 eV) с разрешением > 10000). Калибровка проводилась с использованием 2-х изотопно-меченных аналогов: MBDE-47 и MBDE-99.

Разделение изомеров ПБДЭ проводили на неполярной капиллярной колонке DB-5 J&W Scientific 60 м, внутренний диаметр

0,25 мм, с толщиной фазы 0,1 мкм, газ-носитель – гелий. Программируемый температурный режим: 140 °С (1 мин), подъем до 220 °С со скоростью 15 °С/мин, 220 °С (20 мин), подъем до 300 °С со скоростью 4 °С/мин, 300 °С (15 мин). Температура инжектора 270 °С. Объем вводимой пробы составлял 2 мкл.

Проводилась регистрация двух молекулярных ионов для нативных и изотопно-меченных стандартов:

2,2',4,4'-тетрабромдифениловый эфир – 483,7131; 485,7111

2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир – 563,6216; 565,6196

¹³С-2,2',4,4'-тетрабромдифениловый эфир – 495,7533; 497,7513

¹³С-2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир – 575,6618; 577,6599

Д6–3,3',4,4'-тетрахлорбифенил – 295,9600; 297,9570

Для реальных матриц были выполнены следующие требования: масс-спектр содержал оба характеристических пика с интервалом ±2 сек., соотношение площадей пиков отличалось не более ±15% от теоретического.

4. Определение хлорированных нафталинов.

В качестве примера приведено исследование содержания полихлорированных нафталинов в выбросах московских мусоросжигающих заводов методом хромато-масс-спектрометрии [54].

Извлечение ПХН проводили ацетоном в аппарате Сокслета с полимерного сорбента ХАД-2 и с аэрозольного фильтра с использованием автоматизированной системы подготовки проб Total-Rapid-Prep™ (FMS, Waltham, MA, USA) на колонках с активированным силикагелем и оксидом алюминия. Измерение концентрации аналитов выполняли хромато-масс-спектрометрическим методом с применением хроматографа с масс-селективным детектором Agilent 7890A / 5975С, для контроля извлечения анализируемых конгенов и проведения количественных измерений использовали изотопно-меченые по углероду (¹³С₁₀) стандарты-имитаторы ПХН. В результате анализа проб были измерены концентрации конгенов ПХН, а также их суммарная концентрация

с учетом установленных коэффициентов токсичности индивидуальных ПХН относительно высокотоксичного соединения 2,3,7,8-ТХДД (Blankenship et al., 2000, Villeneuve et al., 2000). Сумма концентраций конгенов ПХН, 12 соединений диоксиноподобных ПХБ и 17 токсичных соединений ПХДД и ПХДФ в диоксиновых эквивалентах токсичности в анализируемых пробах промышленных выбросов в атмосферу московских мусоросжигательных заводов не превышала предельное значение Европейского норматива выбросов 0,1 нг I-ТЕQ/нм³ (Directive 2000/76/ЕС).

Список литературы к главе 3

1. UNEP POPs Laboratory Databank <http://212.203.125.2/databank>
2. FMS. From Sample to Vial. Fluid Management Systems. 580 Pleasant Street, Watertown MA 02427 www.fms-inc.com p. 48.
3. UNEP (2007) Guidelines for Analysis of persistent organic pollutants (POPs), 16 p.
4. Broomhall S., Guardans R., Harner T., Hedlund B., Mendes R. and Johannesen N. Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants Under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation. Second Regional Monitoring Report Western Europe and others group (WEOG) region, 2015, 126 p.
5. Šebková, K., Borůvková, J., Příbylová, P., Vrana B., Hůlek R., Holoubek, I., Klánová, J.: Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants Under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation. Second Regional Monitoring Report of the Central, Eastern European and Central Asian Region. (2014), Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Brno, Czech Republic, pages 102+annexes, RECETOX report No. 506.
6. UNEP (2013): Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants. UNEP/POPS/COP.6/INF/31, accessible from www.pops.int
7. Procedure for the Analysis of Persistent Organic Pollutants in Environmental and Human Matrices to Implement the Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention Protocol 2: Protocol for the Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) and Organochlorine Pesticides (OCP) in Human Milk, Air and Human Serum (2013) Chemicals Branch United Nations Environment Programme (UNEP) Division of Technology, Industry and Economics, Geneva, 19 p.
8. Procedure for the Analysis of Persistent Organic Pollutants in Environmental and Human Matrices to Implement the Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention Protocol 3: Protocol for the Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) in Human Milk, Air and Human Serum. UNEP Chemi-

cals Branch Division of Technology, Industry and Economics Geneva November 2013, 11 p.

9. Procedure for the Analysis of Persistent Organic Pollutants in Environmental and Human Matrices to Implement the Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention (2015) Chemicals Branch United Nations Environment Programme (UNEP) Division of Technology, Industry and Economics, Geneva.

10. Protocol 1: The Analysis of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) in Water and Perfluorooctane Sulfonamide (FOSA) in Mothers' Milk, Human Serum and Air, and the Analysis of Some Perfluorooctane Sulfonamides (FOSAS) and Perfluorooctane Sulfonamido Ethanol (FOSES) in Air (2015) Chemicals Branch United Nations Environment Programme (UNEP) Division of Technology, Industry and Economics, Geneva, 11 p.

11. J. Klánová, L. Dušek, J. Borůvková, R. Hůlek, K. Šebková, J. Gregor, J. Jarkovský, L. Kohút, J. Hřebíček, I. Holoubek. (2012). The initial analysis of the Global Monitoring Plan (GMP) reports and a detailed proposal to develop an interactive on-line data storage, handling, and presentation module for the GMP in the framework of the GENASIS database and risk assessment tool. Brno, Czech Republic, www.genasis.cz/unep.

12. Hůlek R., Borůvková J., Gregor J., Kalina J., Bednářová Z., Šebková K., Melkes O., Šalko M., Novák R., Jarkovský J., Dušek L., Klánová J. (2014) GMP DWH, Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: visualization and on-line analysis of global levels of chemicals in air, water, breast milk and blood.

13. Bergman A., Heindel J., Jobling S., Kidd K. and Zoeller R.T. (2012). State of the science of endocrine disrupting chemicals, (WHO). Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme and the World Health Organization.

14. Barr, J. R., Magglio, V. L., Barr, D. B., Turner, W. E., Sjodin, A., Sandau, C. D., Pirkle, J. L., Needham, L. L. & Patterson, D. G., JR. (2003). New high-resolution mass spectrometric approach for the measurement of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human serum. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 794, 137–48.

15. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. (2004) Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: Бином, Лаборатория знаний. 323 с.

16. Kuklenik, Z., Needham, L. L. & Calafat, A. M. (2005). Measurement of 18 perfluorinated organic acids and amides in human serum using on-line solid-phase extraction. *Anal Chem*, 77, 6085–91.

17. Sjodin, A., Jones, R. S., Lapeza, C. R., Focast, J. F., Mccanee, E. E., Patterson, D. G., JR. (2004). Semiautomated high-throughput extraction and cleanup-method for the measurement of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls, and polychlorinated biphenyls in human serum. *Anal Chem*, 76, 1921–7.

18. Yoshifumi H., Imaizumi I., Kido K., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H., Soma M. (2002) Application of a pentafluorobenzyl bromide derivatization method in gas chromatography/mass spectrometry of trace levels of halogenated phenols in air, water, sediment samples // *Analytical Sciences*. Vol. 18. P. 655–659.

19. Lee B., Hong-You R.L., Chau A.S.Y. (1985). Determination of halogenated phenols by derivatization with different reagents // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* № 68. P. 422–426.

20. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратёнок Б.М. (2000) Химическая модификация хлорфенолов при газохроматографическом определении их в воде // *Журнал прикладной химии*. Т. 73. № 9. С. 1451–1455.

21. Rompa M., Kremer E., Zygmunt B. (2003) Derivatization in gas chromatographic determination of acidic herbicides in aqueous environmental samples // *Anal. Bioanal. Chem.* № 377. P. 590–599.

22. Ryan, J. J. & Patry, B. (2000). Determination of brominated diphenyl ethers and levels in Canadian human milk. *Organohalogen Compounds* 47, 57–60.

23. Selestrom, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Haggberg, L., De Wit, C. A., Olsson, M. & Jansson, B. (2003). Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic Sea. *Environ Sci Technol*, 37, 5496–501.

24. Morris St., Bersuder Ph., Allchin C.R., Zegers B., Boon J.P., Leonards Pim E.G., de Boer J. (2006) Determination of the brominated flame retardant, hexabromocyclododecane, in sediments and biota by liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. – *Trends in Analytical Chemistry*, Vol.25, Issue 4, p. 343–349.

25. Backus S, Batchelor M, Alae M, Ueno D, and HewittLM. (2005) Isomer-specific determination of hexabromocyclododecane in abiotic and biotic samples by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry. *Organohalogen Compd*. P.p. 240–243.

26. Driffield M, Harmer N, Bradley E, Fernandes AR, Rose M, Mortimer D, Dicks P. (2008) Determination of brominated flame retardants in food by LC-MS/MS: diastereoisomer-specific hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 25(7):895–903.

27. EPA Method 505. Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated Biphenyl (PCB) Products in Water by Microextraction and Gas Chromatography.

28. EPA Method 508. Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector.

29. EPA Method 525.2. Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry

30. EPA Method 1653 – Chlorinated phenolics in wastewater by in situ acetylation and GCMS [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: <http://www.cornerstonelab.com/EPA-Methods/1600/1653.PDF>
31. AOAC Official Method 970.52 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. General Multi-residue Method. 2005 AOAC International
32. AOAC Official Method 955.22 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. 2005 AOAC International
33. EPA Method 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)
34. ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction
35. ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection
36. EPA Method 1614 (2007) PBDE by HRGC/HRMC.
37. Thiel A. et al. (2011). Dicofol degradation to p, p-dichlorobenzophenone – A potential antiandrogen. *Toxicology*, 282: 88–93.
38. Coscollà C. et al. (2011). Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 693: 72–81.
39. Hart E. et al. (2012). GC–MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmospheric Environment*, 62: 118–129.
40. UNEP, (2014) Bi-ennial global interlaboratory assessment on persistent organic pollutants – Second round 2012/2013.
41. РД 52.24.412–95 МУ. (2006) Методика выполнения измерений массовой концентрации альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, 4, 4'- ДДД, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДТ, трифлуралина, гексахлорбензола в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону. 38 с.
42. РД 52.18.180–2001 МУ. (2001) Методика выполнения измерений массовой доли галоидорганических пестицидов альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, п, п'-ДДТ, п, п'-ДДЕ, трифлуралина в пробах почв методом газовой хроматографии. М. 39 с.
43. РД 52.44.588–97 (1997) Методические указания. Определение массовой концентрации хлорорганических пестицидов и суммы изомеров полихлорбифенилов в пробах атмосферного воздуха и осадках. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии. М. 34 с.
44. МВИ ММГУ-61–2006 (2006). Методика идентификации и выполнения измерений массовой концентрации полибромированных дифениловых эфиров в биологических объектах окружающей среды методом хромато-масс-спектрометрии. М. 18 с.
45. Определение пентахлорфенола в пищевых продуктах. Методические указания. МУК 4.1.2479–09. Утв. Роспотребнадзором 02.02.2009
46. РД 52.24.507–98. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону. 1998. 28 с.
47. ГОСТ Р 51209–98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
48. РД 52.24.412–95. Методика выполнения измерений массовой концентрации гексахлорбензола, альфа-, бета-, гамма- ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4' ДДТ, 4,4' ДДЕ 4,4' ДДД трифлуралина в водах газохроматографическим методом.
49. ПНД Ф 14.1:2:4.204–04. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов и ПХБ в питьевых, природных и сточных водах.
50. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. (2005) Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практическое руководство. М.: Бином. Лаборатория знаний. 752 с.
51. Русских Я., Некрасова Л., Чернова Е., Никифоров В., Жаковская З. (2012) Определение органических загрязнений, включенных в список ХЕЛКОМ, с помощью хроматомассспектрометра LTQ Orbitrap Аналитика, 1/2012(2) с/ 24–30 www.j-analytics.ru
52. AMAP Persistent Organic Pollutants in the Arctic. (2004) Arctic Monitoring and Assessment Programme Assessment 2002. (AMAP), Oslo, Norway. 310 p.
53. Sapozhnikova, Y.; Lehotay, S.J. Multi-class, multi-residue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenylethers and novel flame retardants in fish using fast, low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 758, 80–92.
54. Е.А. Белинская, Г.В. Зыкова, В.Н. Смирнов, Г.Г. Финаков, А.А. Блинков. Определение полихлорированных нафталинов в выбросах московских мусоросжигающих заводов методом хромато-масс-спектрометрии.
55. Андреев Ю.А. Идентификация и определение полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. 2013. Ростов-на-Дону. 176 стр.

Глава 4. ВОЗДЕЙСТВИЕ ГРУППЫ «НОВЫХ» СОЗ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

4.1. Эффекты влияния «новых» СОЗ на здоровье человека

СОЗ – одна из наиболее актуальных угроз здоровью населения и состоянию окружающей среды. Все рассматриваемые 14 новых химических веществ, добавленные в список СОЗ: хлордекон, пентахлорбензол, линдан, альфа- и бета–гексахлорциклогексан; гексабромбифенил, пентабромдифениловый и октабромдифениловые эфиры; перфтороктановый сульфонат и соли, эндосульфат, гексабромциклододекан, полихлорированные нафталины, гексахлорбутадиеп, пентахлорфенол, и соединения-кандидаты: декабромированный дифениловый эфир, дикофол, короткоцепные хлорированные парафины и перфтороктановая кислота – оказывают влияние на здоровье даже в крайне малых концентрациях.

Ввиду того, что воздействие СОЗ осуществляется на крайне низком уровне, кроме профессионально экспонированных групп (высокая дозовая нагрузка), установить статистически достоверную причинно-следственную связь между наличием компонента СОЗ в организме и степенью потери здоровья часто не представляется возможным. Для многих из них нет порогового уровня воздействия.

Собраны достоверные доказательства, связывающие конкретные виды СОЗ с образованием раковых и других опухолей; невролого-психиатрическими расстройствами, включая понижение способностей к учебе и нежелательные изменения характера; расстройствами иммунной системы; репродуктивным дефицитом и расстройствами половой функции; сокращением лактационного периода у кормящих матерей, а также такими заболеваниями, как эндометриоз, диабет и пр. [1].

Исследования подтверждают, что СОЗ могут быть причиной таких заболеваний, как хлоракне, других болезней кожи, нарушений функционирования иммунной, репродуктивной, гормональной, нервной систем; способствовать развитию диабета, вызывать уменьшение периода лактации у кормящих матерей и отставание в умственном развитии детей.

Даже малые концентрации СОЗ проявляют генотоксический, иммунотоксический и канцерогенный эффекты, создавая реальную угрозу здоровью настоящего и будущих поколений с учетом способности сохраняться в окружающей среде в течение десятков лет и передаваться по пищевым цепям. В основном СОЗ попадают в организм человека вместе с пищей, в частности, с мясом, рыбой, куриными яйцами и молочными продуктами, остатки пестицидов группы СОЗ – с овощами и фруктами. Люди, которые живут или работают вблизи источников СОЗ, могут получать значительную дозу СОЗ ингаляционным путем.

Пестициды также представляют угрозу детскому здоровью при применении без надлежащих мер безопасности в быту (уничтожение mosкитов, мух, тараканов, грызунов); при использовании средств защиты растений на игровых площадках и в парках.

В настоящее время проводятся активные исследования по оценке влияния новых СОЗ на здоровье человека и животных, взаимосвязи их содержания в окружающей среде и биоте с основными заболеваниями.

Поскольку СОЗ склонны к биоаккумуляции в живых организмах и самые высокие концентрации СОЗ, таким образом, обнаруживаются в организмах верхней части пищевой цепи, к которым относится и человек. Следовательно, фоновые уровни СОЗ могут быть найдены и действительно обнаруживаются в организме человека.

Ранее в многочисленных исследованиях было показано, что воздействие большинства «старых» 12-ти СОЗ Стокгольмской конвенции даже при низком уровне экспозиции являются причиной многих патологических состояний и процессов. Очевидно, многие из этих негативных эффектов свойственны и «новым» СОЗ. В большинстве случаев речь идет не об изолированном

воздействии какого-либо одного поллютанта, а о влиянии сложных составов экологически значимых стойких органических загрязнителей.

4.1.1. Хлордекон

Хлордекон обладает острой и хронической токсичностью, является опасным для репродуктивной системы, печени и скелетно-мышечной системы человека и животных.

Имеющиеся данные наблюдений за людьми подтверждают вывод о том, что хлордекон оказывает на человека токсическое воздействие, аналогичное тому, которое наблюдалось в ходе опытов над животными, например, у рабочих, контактировавших с хлордеконом на производстве, наблюдались частые случаи токсического поражения нервной системы [2].

Поступление хлордекона в организм членов данной группы происходило одновременно разными путями – при вдыхании, оральным путем и через кожу, хотя предполагается, что поступление через кожу преобладало. Токсический эффект проявлялся в виде тремора, расстройств зрения, мышечной слабости, нарушения координации движений, в том числе при ходьбе, головной боли и повышения давления цереброспинальной жидкости.

О способности хлордекона оказывать вредное воздействие имеются убедительные данные. Хлордекон легко усваивается тканями организма, где при продолжительном контакте с ними происходит его накопление. Этот высокотоксичный пестицид продолжительное время сохраняет свою токсичность и при дозах от 1 до 10 мг/кг живой массы в сутки вызывает токсическое поражение нервной, иммунной, репродуктивной, опорно-двигательной систем и печени у подопытных животных. При дозе в 1 мг/кг живой массы в сутки применение препарата приводило к раку печени у крыс; кроме того, при аналогичных дозах наблюдалось и нарушение репродуктивной функции. Международным агентством по изучению раковых заболеваний хлордекон отнесен к числу веществ, потенциально способных оказывать канцерогенное воздействие на человека. Помимо этого, хлордекон весьма

токсичен для морских организмов, наиболее уязвимой группой которых являются беспозвоночные.

Известны когортные исследования влияния на население. Так, у 7-месячных младенцев с Гваделупы, где хлордекон многие годы интенсивно использовался для борьбы с банановым долгоносиком, были отмечены когнитивные, зрительные и моторные расстройства, ассоциированные с концентрацией этого инсектицида в пуповинной крови [3]. На тех же территориях обнаружена корреляция его уровня в крови беременных женщин с продолжительностью гестации и риском преждевременных родов [4]. С другой стороны, у мужчин различных профессий, которые по роду деятельности контактировали с хлордеконом (кепоном), существенно, в 2,0–13,2 раза, повышался риск развития рака предстательной железы, что, вероятно, обусловлено эстрогенной активностью его препаратов [5].

Обсуждалось предположение, что продолжительное воздействие на человека хлордекона в высоких концентрациях на производстве вызывало олигоспермию и ограничение подвижности сперматозоидов у мужчин; при этом функция фертильности не была нарушена. Однако выводы о корреляции между уровнем вещества в крови и воздействием на сперму, так же как канцерогенность хлордекона для людей при воздействии через дыхательные пути, не требуют уточнения. Международным агентством по изучению раковых заболеваний хлордекон отнесен к числу веществ, потенциально способных оказывать канцерогенное воздействие на организм человека.

Воздействие на эндокринную систему, приводящее к нарушению репродуктивной функции под воздействием хлордекона, установлено вследствие наличия доказательств нарушения функций эндокринной системы по меньшей мере у одного вида животных в ходе опытов над животными, ранее не подвергавшимися воздействию. Была проведена оценка перинатальной экспозиции крыс смесью хлороорганических загрязнителей окружающей среды, соответствующей по составу профилю конгенов, обнаруженных в крови людей, жителей бассейна Великих озер, компо-

нентом этой смеси был хлордекан [6]. В постнатальном периоде были выявлены выраженные изменения молекулярных маркеров развития нервной системы, в частности, 2–6-кратное подавление транскрипции маркеров холинергической системы, включая ацетилхолинэстеразу и мускариновые рецепторы. Кроме того, отмечалось угнетение различных структурных генов, в том числе нейрофиламентов (NFLs) и ассоциированного с микротрубочками белка (MAP-2).

4.1.2. Пентахлорбензол

Случаев сообщений об отрицательном воздействии на людей и эпидемиологических исследований групп населения, подвергавшихся воздействию ПeХБ, обнаружено не было. Единственная характеристика риска пентахлорбензола в европейской базе данных ESIS – R22, «вредно при приеме внутрь». Самая низкая наблюдавшаяся LD50 для острого воздействия составляет 250 мг/кг веса тела. Исследования токсического воздействия повторных доз на млекопитающих свидетельствует о его гепатической, нефрической и гематологической токсичности, а также о токсическом воздействии на развитие организмов [7]. В Американском банке данных опасных веществ пентахлорбензол не подлежит классификации как канцероген для человека, поскольку данные о его канцерогенном воздействии на людей или животных отсутствуют. Т.о. ПeХБ умеренно токсичен для человека на фоновом уровне. Пентахлорбензол токсичен для водных организмов и вызывает долговременные изменения в водной экосистеме [8].

Воздействие ПeХБ может осуществляться при вдыхании этого соединения и его контакте с кожей на тех рабочих местах, которые связаны с производством или применением ПeХБ. Примерами таких мест являются предприятия по обработке древесины, работы по устранению утечки и очистка жидких диэлектриков, сжигание твердых муниципальных отходов, сжигание опасных отходов и предприятия по производству магния. Воздействие может также наблюдаться на рабочих местах, связанных с производством и применением пестицида квинтозина. Население в целом может

попадать под воздействие ПeХБ в результате вдыхания воздуха, потребления продуктов питания и питьевой воды.

ПeХБ был обнаружен в материнском молоке, его аккумуляция наблюдается в плаценте человека [9]. По результатам двух исследований ПeХБ в материнском молоке канадских женщин, концентрации его составляли от 1 до 5 мкг/кг. Уровни ПeХБ были также измерены в брюшных, грудных и периренальных жировых тканях 27 взрослых мужчин и женщин в Финляндии [10]. У работников, подвергающихся воздействию ПeХБ на рабочих местах, в крови был отмечен более высокий уровень данного вещества, чем у контрольных групп [11].

Пентахлорбензол был обнаружен в сыворотке крови детей раннего возраста в тех регионах, где он применялся в качестве гербицида, основной путь поступления – материнское молоко [12]. Аналогичные выводы сделаны в другом исследовании, в котором обнаружен высокий уровень пентахлорбензола в грудном молоке турецких женщин [13].

Предполагается, что у человека он способен нарушать функцию репродуктивной системы, печени и почек. Однако прямая оценка воздействия пентахлорбензола на фертильность, которая стала возможной с появлением методики экстракорпорального оплодотворения (ЭКО), не дала достаточных доказательств в поддержку гипотезы о репротоксических свойствах этого ксенобиотика [14]. Вместе с тем, некоторыми авторами показано, что пентахлорбензол, как и большинство новых СОЗ, может нарушать деятельность щитовидной железы и активность гипоталамо-гипофизарно-тиреоидной системы в целом [15].

4.2. Экспозиция линдана.

Изомеры гексахлорциклогексана

4.2.1. Линдан (гамма- ГХЦГ)

Данные исследований воздействия линдана на организмы людей и животных свидетельствуют о его гепатоксичности, токсичности для иммунной системы, воздействии на кровеносную

систему, репродуктивные функции и развитие человека [16]. Линдан очень токсичен для пчел и других полезных насекомых. Он высокотоксичен для млекопитающих ($LD_{50} = 25-200$ мг/кг), оказывает кожнорезорбтивное действие, но в отличие от технического ГХЦГ ($LD_{50} = 200-3000$ мг/кг) сравнительно быстро выводится из организма. ПДК в воздухе для линдана $0,05$ мг/м³, для к-ГХЦГ – $0,1$ мг/м³ (в воде $0,02$ мг/л). Присутствие остаточных количеств ГХЦГ недопустимо в молоке, мясе, яйцах; в растительных пищевых продуктах содержание линдана не должно превышать 2 мг/кг, а к-ГХЦГ – 1 мг/кг.

Линдан обладает наиболее острой токсичностью из всех изомеров ГХГ, оказывая воздействие на центральную нервную систему и эндокринную функцию. Острый контакт с линданом в высоких концентрациях может приводить к различным последствиям: от легкого раздражения кожи до головокружения, головной боли, диареи, тошноты, рвоты и даже судорог и летального исхода. Сообщается также о воздействии линдана на органы дыхания, сердечно-сосудистую систему, состав крови, печень и эндокринную функцию у человека. Имеются данные о таких гематологических изменениях, как лейкопения, лейкоцитоз, гранулоцитопения, гранулоцитоз, эозинофилия, моноцитоз и тромбопения, наблюдавшихся после хронического контакта с гамма-ГХГ на производстве [17].

В биотканях лиц, подвергавшихся воздействию этого вещества на рабочем месте или в окружающей среде (сыворотке крови, жировых тканях и семенной жидкости), обнаруживался линдан. В ходе мониторинговых исследований населения следы линдана были обнаружены в грудном молоке.

В Нидерландах были обнаружены $0,1-0,2$ мкг/л линдана в крови и $0,01-0,02$ мг/кг в жировой ткани. В случаях перорального воздействия (острые отравления) γ -ГХЦГ чаще всего сообщается о последствиях неврологического характера. У лиц, случайно или сознательно принявших внутрь линдан в форме гранулированного инсектицида или жидкого противочесоточного средства, либо с загрязненной пищей, наблюдались приступы судорог, воспаление желудочно-кишечного тракта, кровоизлияния, кома

и смерть. У добровольцев, которые принимали внутрь 17 мг/кг линдана, наблюдались симптомы острого отравления, а возможная летальная доза для человека составляет около $0,7-1,4$ г. Мониторинг здоровья рабочих с высокой экспозицией по линдану выявил более высокий уровень заболеваемости циррозом печени и хроническим гепатитом, чем в контрольной группе.

Малодозовая экспозиция при поступлении линдана через кожные покровы или с пищей вызывает головную боль, тошноту, головокружение, тремор и слабость. Хронические последствия экспозиции включают расстройства нервной системы и увеличение печени. Дети обладают повышенной чувствительностью к токсическому воздействию линдана, требуется контроль медицинского использования соответствующих препаратов для борьбы с вшами и чесоточным клещом у детей.

Присутствие гамма-ГХГ зафиксировано в материнской жировой ткани и крови, в пробах крови из пуповины и в материнском молоке. Установлено также, что линдан способен преодолевать плацентарный барьер. IARC классифицирует линдан как возможный канцероген для человека (класс 2B). Кроме того, линдан считается гормономиметиком для человека и может нарушать физиологические функции, которые регулируются гормонами.

Codex Alimentarius – международная организация по контролю остаточных количеств химических веществ в продуктах питания – установила допустимую суточную дозу (ДСД) для линдана в $0,001$ мг/кг массы тела. Наиболее высокое потребление линдана с продуктами питания наблюдается в Европе (злаковые, красное мясо и томатные продукты), где расчетная максимальная суточная доза линдана для среднего европейского рациона может достигать $0,742$ мг, или 1237% ДСД. В странах, где линдан до сих пор используется в качестве пестицида, зафиксировано его содержание в коровьем молоке ($0,006$ мг/кг молока и $0,036$ мг/кг сливочного масла в Уганде; $0,002-0,015$ мг/кг в Индии; $0,002$ до $0,187$ мг/кг в Мексике).

Линдан обнаруживают в поверхностных водах, в питьевой воде, в промышленных и канализационных стоках, в загрязненной

почве и воздухе. Производственная экспозиция по линдану происходила в сельском хозяйстве в ходе его производства, упаковки, транспортировки и применения. Особому риску воздействия хлорорганических соединений, включая линдан, подвергаются коренные народы Арктического региона в результате особенностей диеты.

Одним из последствий линдановой интоксикации сельскохозяйственных рабочих является увеличение риска возникновения неходжкинской лимфомы и множественной миеломы [18]. Повидимому, эстрогенные рецепторы являются ключевой мишенью в реализации канцерогенных эффектов линдана и другого ксенобиотика – хлордекона. Связывание этих соединений с рецепторами эстрогенов типа α сопровождается активацией пролиферации и миграции клеток эндотелия с последующей инициацией ангиогенеза, важнейшего шага в прогрессии опухолевого роста [19]. Получены доказательства того, что линдан является самым мощным стимулятором ангиогенеза в опухоли по сравнению с другими ксеноэстрогенными веществами [20].

В ходе исследования, проведенного в Индии, у 135 больных раком молочной железы в возрасте от 41 до 50 лет отмечалось значительно более высокое содержание γ -ГХЦГ в крови, чем у контрольной группы лиц, не страдавших этим заболеванием. Однако при аналогичных исследованиях в других странах какой-либо корреляции между заболеваемостью раком молочной железы и повышенным содержанием γ -ГХЦГ в крови не наблюдалось. Гепатотоксическое действие линдана было продемонстрировано многочисленными исследованиями на лабораторных животных. Имеются данные об иммунотоксическом воздействии линдана на лабораторных животных, выражавшемся, в частности, в подавлении иммунитета и ослаблении функции образования антител.

Сообщается о воздействии линдана на репродуктивную функцию у подопытных животных, свойства линдана указывают на его способность вызывать эндокринные расстройства. Имеются также данные о воздействии линдана на развитие организма. Отмечалось и эмбриотоксическое действие линдана, которое

может объясняться индуцированным окислительным стрессом, усиленным перекисным окислением липидов и разрывами одноцепочечной ДНК в тканях эмбриона и плаценты.

Имеющиеся данные по генотоксичности свидетельствуют о наличии у гамма-ГХГ определенного генотоксического потенциала, хотя линдан не классифицируется в Европейском союзе как генотоксичное вещество. Международное агентство по изучению раковых заболеваний (МАИР) относит линдан к категории веществ, потенциально способных оказывать канцерогенное воздействие на человеческий организм; к таким веществам оно также относит технический ГХЦГ и α -ГХЦГ. АООС США классифицирует технический ГХЦГ и α -ГХЦГ как вещества, вероятно обладающие канцерогенными свойствами для человека, а β -ГХЦГ – как вещество, которое может обладать такими свойствами.

4.2.2. Альфа- и бета- ГХЦГ

α - ГХЦГ и β - ГХЦГ, являясь стереоизомерами ГХЦГ, образуются как побочные продукты при производстве линдана, не обладают специфическими инсектицидными свойствами и могут быть продуктами изомеризации линдана с повышенной токсичностью [21, 22]. Так, альфа-изомер является онкогеном для некоторых видов теплокровных животных, а бета-изомер вызывает хроническую интоксикацию у теплокровных. Альфа-изомер обладает повышенной способностью к проникновению (транслокации) в сельскохозяйственные культуры, β -ГХЦГ сильнее остальных сорбируется почвой и наиболее устойчив в почве и иных средах. Биоаккумуляция Растения, выращенного на почве, содержащей ГХЦГ, эффективно его аккумулирует. Из растительных кормов он может попасть в молоко коров и другие продукты и далее в пищу человека. Токсичность обоих изомеров усиливается их кумулятивной способностью – они накапливаются в жировой ткани.

Многолетние наблюдения свидетельствуют также о том, что сывороточные уровни отдельных хлорорганических поллютантов, в частности β -ГХЦГ, тесно связаны с биомаркерами метаболизма углеводов и липидов, например, концентрацией гормона

лептина и степенью инсулинорезистентности в когорте подростков, проживающих в г. Чапаевске, известном очаге химической опасности [23].

В пожилом возрасте высокий уровень бета-ГХЦГ коррелирует с предрасположенностью к болезни Альгеймера, причем связь этой патологии с пестицидами была выражена сильнее, чем с известными генетическими предикторами – цитохромом CYP2D6 и глутатион S-трансферазой GSTP1 [24]. Доказано также, что сочетание высокого уровня альфа и бета изомеров ГХЦГ в крови беременных женщин с полиморфизмом CYP1A1m2 и GSTM1 (нулевой генотип) может увеличить риск преждевременных родов [25].

Более того, пренатальное воздействие всех трех изомеров ГХЦГ сопряжено с ухудшением антропометрических параметров новорожденных, снижением массы и длины тела, окружности головы и грудной клетки при рождении [26].

Примечательно, что бета-ГХЦГ, наряду с такими известными соединениями, как гексахлорбензол и p, p'-ДДЕ (метаболит ДДТ), вносит наибольший вклад в общую экспозицию хлороорганическими производными в популяции жителей Северной Италии [27], несмотря на то, что прошло уже более 40 лет с момента запрета и прекращения их применения.

Альфа-ГХГ обнаружен в крови и жировых тканях человека, в грудном молоке и плацентной ткани, оказывает воздействие на почки и печень подопытных животных и является вероятным канцерогеном для людей. Бета-ГХГ был также обнаружен в жировой ткани и грудном молоке человека. Сообщалось о нейротоксичном и иммунотоксичном воздействии бета-ГХГ, а также о последствиях для репродуктивной системы и нарушениях эндокринной функции. Согласно данным об эстрогенном воздействии бета-ГХЦГ на клетки млекопитающих, организм подопытных млекопитающих и рыб, это вещество, возможно, является наиболее токсичным изомером ГХЦГ.

4.3. Бромированные антипирены и их воздействие на здоровье

4.3.1. Гексабромдифенил

Гексабромдифенил, как и другие полибромированные дифенилы, относятся к числу химических веществ, нарушающих эндокринную систему организма, с последствиями для репродуктивной функции (что наблюдалось у подопытных крыс, норки и обезьян). Имеются эпидемиологические данные о гипотиреозе, развившемся у работающих с полибромированными дифенилами и росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся их воздействию.

ГБД гепатоксичен, воздействует на щитовидную железу, разрушает эндокринную систему человека, включая репродуктивные функции. Гексабромдифенил легко абсорбируется организмом и накапливается при длительном воздействии. Несмотря на то, что острая токсичность гексабромдифенила невелика, у подопытных животных наблюдался ряд явлений хронической токсичности.

Сведения об острой интоксикации гексабромдифенилом организма человека отсутствуют; нет также последовательных эпидемиологических данных о гепатоканцерогенности у подвергшихся воздействию людей. Обследования женщин, подвергшихся воздействию в результате инцидента с загрязнением в Мичигане, по методу «случай контроль» показало взаимосвязь между повышением уровней содержания ГБД в сыворотке (> 2 ppm) и увеличением риска заболевания раком молочной железы, исследования единичны [28]. Негативные эффекты ГБД могут быть обусловлены взаимодействием с AhR-рецептором, о чем свидетельствуют результаты анализа связи воздействия его копланарных и некопланарных конгенов на неонатальную смертность мышей. Копланарные ГБД, имеющие родство к диоксиновому рецептору, индуцировали высокую смертность в низких дозах, в то время как некопланарные, даже в высоких дозировках, не обладали такой активностью [29].

IARC квалифицировало гексабромдифенил как потенциально обладающий канцерогенными свойствами для организма че-

ловека, а также может быть отнесен к числу веществ, способных вызывать расстройства эндокринной системы [30]. Имеющиеся данные позволяют предположить, что по токсичности для окружающей среды гексабромдифенил сопоставим с гексахлордифенилом [31].

Воздействие на человека оценено в случае масштабного загрязнения ГБД в штате Мичиган. Воздействие на людей происходило в течение года, прежде чем был установлен факт загрязнения пищи ПБД и опасные продукты были изъяты из цепочки питания. ПБД был выявлен у жителей на всей территории Мичигана: в пробах жировой ткани (0,8 мг/кг), в сыворотке крови, материнском молоке (более 1 мкг/л), в пробах волос. Обследования женщин, подвергшихся воздействию ПБД, по методу «случай контроль» показало взаимосвязь между повышением уровней содержания ПБД в сыворотке (> 2 ppm) и увеличением риска заболевания раком молочной железы. Уровни ПБД были выше у мужчин, чем у женщин, а также выше у детей, чем у взрослых. В большинстве случаев концентрации ПБД с течением времени существенно не снижались, исследователи не обнаружили значительных изменений в уровнях ПБД за несколько лет наблюдений [32]. Текущее воздействие ПБД на человека невелико, поскольку ПБД более не производятся и не используются. В целом, уровни содержания ПБД в окружающей среде снижались с 1970-х годов. Однако население, проживающее в непосредственной близости от загрязненных областей, возможно, продолжает подвергаться воздействию ПБД по настоящее время.

Данные мониторинга ПБД у человека по населению других стран выявили в материнском молоке в Германии набор конгенов ПБД: от пента- до окта-бромдифенилов в концентрациях от 0,002 до 28 мкг/кг жира. Наиболее распространенными были 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил (ПБД 153) и еще два изомера гептабромдифенила – 2,2',3,4',5,5',6 – и 2,2',3,4,4',5,6' -гептабромдифенил (ПБД 187 и 182) [31, 33].

В Арктике и Северной Атлантике, где традиционный рацион населения включает мясо хищных животных, воздействие ПБД сохраняется. Так, в жировых тканях гринды обнаружен ГБД на

уровне до 17 мкг/кг липидов, что указывает на его наличие в пищевом рационе народов Севера [34].

Гексабромированные дифенилы являются наиболее токсичными из химического класса полибромированных дифенилов (ПБД) и высшие гомологи (гепта-, окта-, нона- и декабромированные дифенилы) характеризуются постепенно снижающейся токсичностью. Токсикологические исследования проводились главным образом с 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенилом (ПБД 153), являющимся основным компонентом смеси ПБД FireMaster®, и с самим FireMaster®. Токсичность FireMaster® обусловлена прежде всего малыми компонентами – 2,3,3',4,4',5-гексабромдифенилом, 2,3',4,4',5,5'-гексабромдифенилом, 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенилом (ПБД 169) и 2,3',4,4',5-пентабромдифенилом. Основные конгенеры состава (2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил и 2,2',3,4,4',5,5'-гексабромдифенил) менее токсичны.

Гексабромдифенил легко поглощается организмом, причем основной тип воздействия на человека – через пищу, в случае профессиональной экспозиции – через органы дыхания и кожный покров. После абсорбции гексабромдифенил широко распространяется по всему организму и накапливается в нем, причем наиболее высокие концентрации обнаружены в жировых тканях и, в меньшей степени, печени. Внутритрубочное воздействие происходит за счет передачи ПБД плоду через плаценту, а воздействие на грудных детей – также через молоко. Было обнаружено, что содержание 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила в материнском молоке человека в 100 раз выше, чем в крови матери.

Метаболизм и экскреция гексабромдифенилов незначительны. Средний период полураспада 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила в организме человека составляет 8–12 лет. Высказано предположение об избирательной биоаккумуляции конгенов ГБД у человека по сравнению с испытываемыми животными, что характерно для полихлорированных диоксинов и фуранов.

Согласно исследованиям на животных, гексабромдифенил обнаруживает относительно низкую острую токсичность ($LD_{50} > 1$ г/кг веса тела), при летальных дозах смерть наступает в ре-

зультате значительной потери веса тела, а не патологией какого-то конкретного органа. Однако продолжительное воздействие на лабораторных животных дозами в диапазоне < 1 мг/кг веса тела/сутки – 100 мг/кг веса тела/сутки приводит к изменениям печени, почек и щитовидной железы, влиянием на нервную и иммунную системы, порфирией и кожными заболеваниями.

При воздействии на человека отмечены изменения в ферментах печени, тошнота, боли в области живота, потеря аппетита, боли в суставах и повышенная утомляемость, а также кожные заболевания, включая угревую сыпь и выпадение волос, в период после загрязнения.

Эпидемиологические исследования состояния здоровья подвергшихся воздействию людей, включая иммунологический статус, заболеваемость раком, последствия для репродуктивной функции и воздействие на детей младшего возраста в целом, не выявили четкой связи между медицинскими последствиями и воздействием ПБД. Однако существуют данные о снижении иммунитета у жителей ферм в штате Мичиган, а также о последствиях для полового развития девочек [31].

Сведения об острой интоксикации гексабромдифенилом организма человека отсутствуют; нет также последовательных эпидемиологических данных о гепатоканцерогенности у подвергшихся воздействию людей.

4.3.2. Полибромированные дифениловые эфиры

• Пентабромированный дифениловый эфир

Токсикологические исследования показали репродуктивную токсичность ПБДЭ и воздействие на гормоны щитовидной железы и животных. Тесты на крысах показали, что промышленные смеси, содержащие ПБДЭ, являются гепатотоксичными в дозе 10 мг/кг/день. Предполагается, что ПБДЭ с низким содержанием брома потенциально гепатотоксичны для людей. В свою очередь дека-БДЭ высокой степени очистки оказывал вредное влияние на печень только при воздействии на животное очень большими дозами в течение всей жизни [35].

Среди полибромированных дифениловых эфиров пента-БДЭ наиболее легко усваиваются и накапливаются, обладают лучшей липофильностью. Возможно, что концентрации в окружающей среде низко бромированных производных стабилизируются в Европе, но все еще велики в Северной Америке. ПБДЭ не обнаруживаются в воде в сколько-либо значительных концентрациях, концентрируются в почвах и отложениях вблизи промышленных точечных источников загрязнения [36]. Суммарные концентрации ПБДЭ в воздухе варьируются от $5,5$ $\mu\text{г}/\text{м}^3$ в сельской местности до 52 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ в городском воздухе.

Биологическое накопление дека- и окта-изомеров происходит в меньшей степени, чем пента-БДЭ. Вместе с тем, дека-БДЭ распадаются в окружающей среде и в организмах животных на более простые и более токсичные составляющие, которые гораздо легче усваиваются. Выяснилось, что дека-БДЭ поступает в организм человека, животных и рыб, причем в больших количествах, чем ранее предполагалось.

Основным источником совокупного суточного поступления в организм ПБДЭ являются рыбные продукты (около 40%), учитывая высокую степень концентрации ПБДЭ в этой категории продуктов. На долю мясных продуктов приходится около 30% совокупного количества ПБДЭ, поступающих в организм человека с пищей. Этот путь может оказаться более значимым, чем даже проживание вблизи объекта по сжиганию опасных отходов.

Дека-БДЭ был найден в крови шведских работников предприятий вторичной переработки электроники, а также в грудном молоке американских женщин. Не связанное с профессиональным контактом население подвержено воздействию низких концентраций низкобромированных тетра- и пента-БДЭ [37]. Концентрация ПБДЭ 47, 153, 183 и 209 и общее содержание составляли в пробе молока 0,63; 0,35; 0,17; < 1 и 2,2 $\text{нг}/\text{г}$ липидов, соответственно. Считается, что около 5 процентов населения подвергается воздействию БДЭ [38].

Периоды полураспада в организме людей составляют 1040 дней (БДЭ-99) и 573 дня (БДЭ-100) [39]. Домашняя пыль являет-

ся источником пента-БДЭ, если он содержится в мебели, коврах или бытовых приборах [40]. Осадок сточных вод считается одним из основных мест оседания ПБДЭ, его применение для обработки сельскохозяйственных земель – одна из причин появления пента-БДЭ в пищевых продуктах.

Анализ экспрессии более 1000 генов печени при экспозиции ПБДЭ позволил установить нарушения регуляции клеточного цикла с последующим развитием вакуолизации и гипертрофии гепатоцитов, которые могут быть индикаторами опухолевой трансформации органа [41].

Опыты на грызунах подтвердили снижение уровня гормонов щитовидной железы при воздействии ПБДЭ. ПБДЭ блокируют белковый обмен, контролируемый при участии гормонов щитовидной железы, регулирующий развитие новорожденного ребенка. Полибромдифениловые эфиры вовлечены в патогенез сахарного диабета и метаболического синдрома [42], мужского и женского бесплодия [43]. В ЕС и США было проведено несколько оценок степени опасности. Однако, считается, что механизмы функционирования, полураспада и метаболизма пента-БДЭ в организме подопытных животных и человека недостаточно изучены [44].

- **Бромдифениловые эфиры с высокой степенью замещения.**

Эмиссия антипиренов в окружающую среду и адсорбция на домашней пыли, а также попадание в пищевые продукты, кроме опасности для здоровья во внутриутробном периоде жизни, способны инициировать патологию нейроэндокринной и репродуктивной систем в мужском и женском организме [45, 46].

Бромдифениловые эфиры с высокой степенью замещения (окта – и дека – БДЭ) в окружающей среде высокоустойчивы, обладают свойствами биоаккумуляции, способны к перемещению на большие расстояния.

Вещества этого класса, например декаБДЭ, были обнаружены в образцах крови и спермы китайских рабочих, контактирующих с электронными отходами [47]. Однако информация об их воздействии на мужское репродуктивное здоровье не отличается единодушием: одни авторы отмечают наличие корреляции экспо-

зиции ПБДЭ с качеством эякулята и содержанием гонадотропинов [48, 49], другие же отрицают влияние различных композиций и дозировок бромированных антипиренов на вес репродуктивных органов, сывороточный уровень тестостерона, функцию яичек и целостность ДНК сперматозоидов [50].

Следует подчеркнуть, что сведения об отсутствии репродуктивных свойств ПБДЭ были получены преимущественно в экспериментах на самцах крыс, и эти результаты не могут быть в полной мере экстраполированы на людей. С другой стороны, полибромдифениловые эфиры могут вызвать изменение экспрессии генов эстрогенов в матке крыс и другие репродуктивные нарушения у животных, а также инициировать раннее половое созревание у женщин [51].

4.4. Проблемы здоровья, связанные с новым поколением СОЗ

4.4.1. ПФОС

Перфтороктановая сульфоновая кислота и ее производные (ПФОС) могут попадать в окружающую среду в процессе производства, во время использования в промышленности или потребителями, а также в результате обезвреживания отходов. ПФОС очень устойчивы и не разлагаются в окружающей среде и токсичны для репродуктивной системы животных и для водных организмов, обнаружены в крови людей и грудном молоке.

ПФОС, в отличие от других стойких загрязнителей, не накапливаются в жировой ткани, но способны к биоаккумуляции из-за чрезвычайно прочных связей, которые образуются между углеродом и фтором. Благодаря этому они связываются с белками и, в конечном счете, препятствуют их функционированию [52].

Перфторсульфонаты уменьшают вероятность зачатия у женщин, снижают уровень тестостерона и повышают ЛГ и ФСГ у мужчин, но, по данным разных авторов, могут как ухудшать, так и не влиять на качество эякулята [53, 54]. В популяции инуитов (эскимосов Гренландии), основной пищей которых является рыба, уста-

новлено наличие обратной связи между содержанием перфторсульфонатов в крови и соотношением Y- и X-сперматозоидов, т.е. увеличение вероятности рождения девочек [55].

Большинство СОЗ, в том числе новые представители этого класса поллютантов, накапливаясь в жировой ткани, способствуют развитию ожирения и, в конечном счете, влияют на развитие рака молочной железы и/или его прогрессирование [56].

В целом, воздействие любого типа СОЗ имеет потенциал для долгосрочного нарушения метаболических функций, а также деятельности иммунной и эндокринной системы. Установлена тесная связь с диабетом второго типа, метаболическим синдромом, опухолями различных локализаций, т.е. патологическими состояниями, каждое из которых тесно связано с избыточной массой тела [57].

4.4.2. Гексабромциклододекан (ГБЦД)

Преобладающим диастереомером этого представителя СОЗ является α -ГБЦД, затем γ - и β -ГБЦД. Оценка риска ГБЦД показала, что он может оказать воздействие на репродуктивную систему и стать источником отдаленных последствий, но не вызывает озабоченности в отношении острой токсичности, раздражения, повышения чувствительности, мутагенности и канцерогенности. Утверждается, что ГБЦД не создает опасности для взрослых потребителей или работников, если применяются стандартные меры промышленной гигиены. В оценке рисков указывается, что в настоящее время во всех слоях населения концентрации ГБЦД в тканях намного ниже тех, которые вызывают неблагоприятные изменения у других млекопитающих. Предполагается, что это вещество отрицательно сказывается на фертильности и вредит здоровью еще не родившегося ребенка и здоровью детей, вскармливаемых грудью [58].

Содержание ГБЦД в окружающей среде за последние десятилетия повысилось [59]. ГБЦД обнаруживается в большинстве тканей человека, в том числе в сыворотке и в крови беременных женщин, в сыворотке пуповины, а также в материнском молоке,

т.е. ГБЦД передается от матерей к детям [60]. У людей ГБЦД обнаруживается в крови, плазме и жировой ткани, при поступлении с загрязненными продуктами питания, пылью, текстильными материалами, изделиями из полистирола.

В крови промышленных рабочих на заводах, производящих ППС с ГБЦД, обнаружены повышенные уровни ГБЦД (6–856 нг/г липидов сыворотки крови). Уровни в сыворотке/крови у людей без профессионального воздействия значительно ниже (0,005–6,9 нг/г липидов).

Уровни ГБЦД в пробах пыли внутри помещений варьировались от <4,5 нг/г до в 130 200 нг/г при среднем значении 230 нг/г [63]. Считается, что ежедневное воздействие ГБЦД через продукты питания и пыль примерно одинаково по величине.

Среди всех продуктов питания самая высокая концентрация ГБЦД (до 9,4 нг/г см) обнаружена в рыбе [64]. В Норвегии, где рыба является одним из основных продуктов питания, было установлено, что потребление рыбы тесно связано с уровнем ГБЦД в сыворотке крови. Еще один потенциальный источник воздействия на человека – это яйца [65].

ГБЦД обнаружен в грудном молоке практически во всех странах мира, типичный диапазон общей концентрации ГБЦД в материнском молоке у жителей промышленных районов находится в диапазоне от <1 до 5 нг/г липидов [66]. Самые высокие уровни ГБЦД были обнаружены в материнском молоке в Северной Испании – до 188 нг/г л. [60].

4.4.3. Эндосульфан

Эндосульфан обладает высокой токсичностью при оральном проникновении, проникновении через кожу и дыхательные пути и, таким образом, обладает отравляющим воздействием на человека. Токсичность и экотоксичность этого пестицида хорошо задокументирована [67, 68].

Эндосульфан демонстрирует как острые, так и хронические последствия при относительно низких уровнях воздействия. При использовании этого пестицида наблюдались острые летальные

отравления людей и очевидные экологические последствия для водных и наземных экосистем [69, 70]. КРСОЗ пришел к выводу, что эндосульфат в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния может вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека и окружающей среды [68]. Риск эндосульфата представляется неприемлемым, кроме того, потенциальный риск эндосульфата не ограничен зонами, прилегающими к районам интенсивного применения вследствие переноса в атмосфере на средние расстояния [71].

Имеются данные о токсичности и экотоксичности изомеров и нескольких метаболитов эндосульфата. Метаболизм происходит быстро, однако окисленный метаболит сульфат эндосульфата демонстрирует острую токсичность, как и исходное соединение. Эндосульфат может приводить к нарушению работы эндокринной системы как у наземных, так и у водных видов. Исследования разложения показывают, что эндосульфат разлагается на большее число прочих метаболитов, причем все из них сохраняют структуру эндосульфата, при этом лишь некоторые демонстрируют значительную токсичность [72].

При оральном проникновении или проникновении через кожу эндосульфат в первую очередь воздействует на центральную нервную систему (ЦНС). Изучение воздействия на лабораторных животных вследствие острой, субхронической и связанной с развитием токсичности, а также хронической токсичности показывают, что эндосульфат вызывает нейротоксичные эффекты путем изменения уровней нейротрансмиттеров в зонах мозга путем воздействия на синтез, разложение и/или скорость высвобождения и повторного поглощения, и/или участие в связывании нейротрансмиттеров с их рецепторами. Дополнительные эффекты отмечаются в печени, почках, кровеносных сосудах и гематологических параметрах при условии неоднократного воздействия эндосульфата.

Свидетельства генотоксичности являются неполными. Согласно оценкам, проведенным ЕС, Канадой или США, эндосульфат не является канцерогеном. Были представлены противоречивые мнения о способности нарушать работу эндокринной системы.

4.4.4. Гексахлорбутадиен

По результатам лабораторных исследований на животных, установлены органы-мишени индуцированной ГХБД токсичности: почки и в меньшей степени печень. ГХБД были обнаружены в печени человека – 5.7–13.7 мкг/кг сырого веса, а в жировой ткани на уровне 0.8–8 мкг/кг сырого веса [1].

USEPA определило ГХБД как возможный канцероген для человека. Исследований о влиянии ГХБД на функцию иммунной системы человека практически нет.

Исследования на животных при воздействии летальных доз демонстрируют поражения лимфоидной ткани. Что касается экологических последствий, ГХБД является очень ядовитым для водных организмов, однако довольно легко метаболизируется и не обладает свойством биомагнификации через пищевые цепочки.

4.4.5. Пентахлорфенол

Пентахлорфенол является высокотоксичным соединением, и существуют некоторые доказательства того, что он вызывает рак у людей. МАИР классифицировало его как возможный канцероген в организме человека, в то время как USEPA рассматривает его как вероятный канцероген для человека.

Он также влияет на иммунную и эндокринную системы [73]. Установлено нарушение транспорта гормонов щитовидной железы. Уровни свободного тироксина в плацентарной пуповинной плазме отрицательно коррелирует с суммой ПХФ и гидроксированных соединений, что означает нарушения тиреоидного гормонального статуса у новорожденных, которое может привести к нарушениям развития нервной системы эффекты. Гидроксированный ПХФ обнаружен в пуповинной плазме на уровне 638–7680 пг/г сырого веса [74]. ПХФ может накапливаться в жировых тканях человека [75].

Пентахлорфенол не соответствует критериям СОЗ по устойчивости в окружающей среде, но в определенных условиях (недостаток света или адсорбция на кислых почвах) деградация может быть достаточно низкой.

4.4.6. Полихлорированные нафталины

Исследования содержания полихлорированных нафталинов в пищевых продуктах и оценка величины суточного приема показали, что суточная доза в Испании составляет 45,78 нг/день, при этом основными содержащими это вещество продуктами являются жиры и масла. Суммарное содержание ПХН составило 0,09 нг/кг веса в молоке до 59,3 нг/кг веса в рыбе [77].

Наиболее часто обнаруживаемыми конгенерами являются пента-ХН-52, гекса-ХН-66/67 и гепта-ХН-73. Средняя концентрация ПХН, обнаруженная в сыворотке крови, составляет 2,1 нг/г липидов, при этом доминирующим конгенером был гепта-ХН-73 [78].

От 1 до 3 нг/г липидов было обнаружено в образцах молока человека, 0,14 нг/г в жировой ткани человека, концентрация в печени [79]. Исследования, проведенные в разных странах (Германия, Канада, Швеция, Япония, Россия, Казахстан), показали от «не обнаружено» (Фукуока, Япония) до 250000 пг/г липидов в жировых тканях человека (Осака, Япония) [80].

Токсикологическая оценка ПХН связана с трудностями ввиду обилия различных изомеров, имеющих разную токсичность, в технических смесях, коммерческих составах, а также в пробах окружающей среды, включая продукты питания. Известно, что ХН с планарной структурой, аналогичной ТХДД, могут проявлять особую токсичность за счет биохимических и токсических реакций, типичных для диоксиноподобных соединений в результате взаимодействия с Ah-рецептором.

ПХН могут поглощаться независимо от путей поступления в организм, причем гекса-ХН-67 является самым стойким конгенером. Хлорированные нафталины (от пента- до окта-ХН) не метаболизируются, в то время как низшие ХН образуют гидроксилаты [81]. Период полураспада гекса-ХН оценен как 1,5–2,4 года [82].

Была продемонстрирована передача гекса-ХН-66 плацентарным и лактационным путем, аналогичная передаче 2,3,7,8-ТХДД [83].

4.4.7. Дикофол

Вещество может абсорбироваться в результате попадания в организм при проглатывании, вдыхании или через кожу.

Испытания дикофола проводились на ряде животных: на крысах, мышах, кроликах и морских свинках. Есть свидетельства о негативном воздействии дикофола на репродуктивную систему птиц, а также о наличии негативного воздействия на крыс и собак. Основные последствия длительного поступления дикофола с пищей у лабораторных животных заключаются в увеличении размера печени и нарушении процесса выработки ферментов, а также другие изменения в печени, почках, надпочечниках и мочевом пузыре. По результатам большинства исследований дикофол обладает средней токсичностью для животных, а результаты измерения ЛД₅₀ при оральном воздействии составляют от 420 мг/кг до 4365 мг/кг, при воздействии через кожу ЛД₅₀ составляет 1000–5000 мг/кг.

Имеющиеся данные не подтверждают канцерогенность дикофола [85]. Однако исследование механизма взаимодействия на молекулярном уровне между дикофолом и одной из сериновых протеаз альфа-химотрипсина в водной среде показало, что дикофол оказывает пагубное воздействие на структуру протеинов, вызывает нарушение физиологической функции и может повышать риск возникновения рака [85]. На примере дафнии было показано, что использование сублетальных концентраций дикофола приводит к значительному смещению соотношения полов в пользу мужских особей при наивысшей испытанной концентрации (0,1 мг/л) [86]. Сообщалось о том, что в воздействии дикофола на уровень эстрогенов есть различия на уровне энантиомеров, возможно, свойства дикофола главным образом связаны с ахиральным *p, p'*-изомером и (-)-*p'*-замещенным энантиомером [87].

Исследование разложения дикофола и образования *p, p'*-ДХБФ показало, что разложение дикофола до ДХБФ – это скорее абиотический процесс и микросомальный метаболизм, по всей видимости, не играет значительной роли в разложении дикофола. Кроме того, были установлены значительные антиандрогенные

свойства ДХБФ, подтвержденные в ходе исследований на человеческих раковых клетках молочной железы T47D. [88].

Работники, участвующие в производстве и применении дикофола, и те, кто работает в полях, обработанных дикофолом, либо проживающие вблизи, могут быть экспонированы. Исследования показали, что дикофол может стать причиной воздействия на здоровье человека при остром воздействии. По классификации ВОЗ дикофол отнесен к классу II – канцероген.

Поскольку дикофол накапливается в жировых тканях людей и животных, то интенсивная деятельность или голодание могут мобилизовать химическое вещество вновь, и возможно повторное появление токсических симптомов через долгое время после фактического воздействия. Были проведены популяционные исследования «случай-контроль» раннего детского рака (лимфомы и острой лимфобластной лейкемии) среди детей (0–4 года) в Калифорнии, родившихся между 1990 и 1997 г.г. [89, 90]. Анализировалось влияние использования пестицидов в расположенных вблизи хозяйствах. Случаи острого отравления произошли в основном в Индии, являющейся крупнейшим в мире производителем и потребителем дикофола.

4.4.8. Парафины с короткой цепью (КЦХП)

Международное агентство по исследованиям в области раковых заболеваний не исключает, что КЦХП (среднее значение C_{12} со средним содержанием хлора 60%) являются канцерогенами (группы 2B).

В характеристике рисков КЦХП указано, что применение короткоцепных хлорированных парафинов не подвергает значительному риску потребителей или лиц, оказывающихся под воздействием через окружающую среду [91].

Исследования на грызунах свидетельствуют об учащении возникновения связанных с увеличением доз аденом и раковых опухолей в печени, щитовидной железе и почках. Поскольку нет достаточных оснований полагать, что отмеченные раковые новообразования в печени и щитовидной железе мышей и доброкаче-

ственные опухоли в почках крыс-самцов характерны только для них, поэтому существует вероятность их опасности для человека [92]. Коренное население Арктики, употребляющее в пищу мясо зараженных животных, может оказаться под воздействием КЦХП в концентрациях, превышающих предусмотренный ВОЗ безопасный для здоровья показатель в 11 мг/кг от массы тела, связанный с возникновением неопластических последствий (образованием опухолей) [93]. Установлен переносимый уровень суточного поступления КЦХП в организм, составляющий 100 мг/кг от массы тела. Хотя единого мнения нет, факты токсичности и воздействия заставляют предположить, что здоровье человека может подвергаться риску от воздействия КЦХП, в том числе и как эндокринные разрушители [94]. Никаких исследований воздействия на фертильность короткоцепных хлорированных парафинов не проводилось, в связи с чем данные о возможном воздействии на потомство, например при лактации, отсутствуют. Вместе с тем было показано, что аналогичные по структуре среднецепные хлорированные парафины (C_{14} – C_{17} с содержанием хлора 52 процента) характеризуются весьма конкретным ингибиторным воздействием на систему свертывания крови крыс [95].

Список литературы к главе 4

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for the substance. US Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia.
2. UNEP/POPS/POPRC.2/8 Проект характеристики рисков. Хлордан. 2006.
3. Dallaire R., Muckle G., Rouget F. et al. (2012) Cognitive, visual, and motor development of 7-month-old Guadeloupean infants exposed to chlordecone. Environ. Res. Vol. 118. P. 79–85.
4. Kadhel P., Monfort C., Costet N. et al. (2014) Chlordecone Exposure, Length of Gestation, and Risk of Preterm Birth. Am. J. Epidemiol. Vol. 179. P. 536–544.
5. Morvan K., Multigner L., Blanchet P., Luce D. (2014) Occupational risk factors for prostate cancer: a case-control study in Guadeloupe (French West Indies). Occup. Environ. Med. Vol. 71. A100.
6. Gill S., Bowers W., Nakai J. et al. (2013) Effects of Environmentally Relevant Mixtures of Persistent Organic Pollutants on the Developmental Neurobiology in Rats. Toxicol. Pathol. Vol. 41. P. 38–47.

7. UNEP/POPS/POPRC.3/15 Проект характеристики рисков: пентахлорбензол, 2007.
8. Kuk-Dzul J., Gold-Bouchot G., Ardisson P. (2012) Benthic in fauna variability in relation to environmental factors and organic pollutants in tropical coastal lagoons from the northern Yucatan Peninsula. *Mar. Pollut. Bull.* Vol. 64. P. 2725–2733.
9. Shen, L, F Wania, YD Lei, C Teixeira, DCG Muir, TF Bidleman. (2005) Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.* 39: 409–420.
10. Smeds, A., Saukko, P. (2001). Identification and quantification of polychlorinated biphenyls and some endocrine disrupting pesticides in human adipose tissue from Finland. *Chemosphere* 44(6): 1463–1471.
11. Lunde, G., Bjorseth, A. (1977). Human blood samples as indicators of occupational exposure to persistent chlorinated hydrocarbons. *Sci. Total Environm.* 8(3): 241–246.
12. Carrizo D., Grimalt J., Ribas-Fito N. et al. (2008) Pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, and pentachlorophenol in children's serum from industrial and rural populations after restricted use. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Vol. 71. P. 260–266.
13. Voigt K., Bruggemann R., Scherb H. et al. (2013) Evaluation of organochlorine pesticides in breast milk samples in Turkey applying features of the partial order technique. *Int. J. Environ. Health. Res.* Vol. 23. P. 226–246.
14. Kadhel P., Monnier P., Boucoiran I. et al. (2012) Organochlorine Pollutants and Female Fertility: A Systematic Review Focusing on In Vitro Fertilization Studies Reproductive Sciences. Vol. 19. P. 1246–1259.
15. Boas M., Feldt-Rasmussen U., Main K. (2012) Thyroid effects of endocrine disrupting chemicals. *Mol. Cell Endocrinol.* Vol. 22. P. 240–248.
16. ЮНЕП, (2007). Оценка регулирования рисков: линдан. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях: Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей, Третье совещание, Женева, 2007 г. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.4.
17. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4. Характеристики рисков линдана. 2006 г.
18. Alavanja M., Hofmann J., Lynch C. et al. (2014) Occupational use of insecticides, fungicides and fumigants and risk of non-Hodgkin lymphoma and multiple myeloma in the Agricultural Health Study. *Occup. Environ. Med.* Vol. 71. P. A36.
19. Clere N., Lauret E., Malthiery Y. et al. (2012) Estrogen receptor alpha as a key target of organochlorines to promote angiogenesis. *Angiogenesis.* Vol. 15. P. 745–760.
20. Bharathi S., Raj H., Jain S. et al., (2013) Role of Pesticides in the Induction of Tumor Angiogenesis // *Anticancer Res.* Vol. 33. P. 231–240.

21. ЮНЕП, (2007). Характеристика рисков по альфа-гексахлорциклогексану. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях: Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей, Третье совещание, Женева, 2007 г. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.8.
22. ЮНЕП, (2007). Характеристика рисков по бета-гексахлорциклогексану. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях: Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей, Третье совещание, Женева, 2007 года. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.9.
23. Burns J., Williams P., Korrick S. et al. (2014) Association Between Chlorinated Pesticides in the Serum of Prepubertal Russian Boys and Longitudinal Biomarkers of Metabolic Function. *Am. J. Epidemiol.* Vol. 180. P. 909–919.
24. Singh N., Banerjee B., Bala K. et al. (2014) Polymorphism in Cytochrome P450 2D6, Glutathione S-Transferases Pi 1 Genes, and Organochlorine Pesticides in Alzheimer Disease: A Case–Control Study in North Indian Population. *J. Geriatr. Psychiatry Neurol.* Vol. 27. P. 119–127.
25. Mustafa M., Banerjee B., Ahmed R. et al. (2013) Gene–environment interaction in preterm delivery with special reference to organochlorine pesticides. *Mol. Hum. Reprod.* Vol. 19. P.p. 35–42.
26. Dewan P., Jain V., Gupta P., Banerjee B. (2013) Organochlorine pesticide residues in maternal blood, cord blood, placenta, and breastmilk and their relation to birth size. *Chemosphere.* Vol. 90. P. 1704–1710.
27. Mrema E., Rubino F., Mandic-Rajcevic S. et al. (2013) Exposure to priority organochlorine contaminants in the Italian general population. Part 1. Eight priority organochlorinated pesticides in blood serum. *Human Experimental Toxicology.* Vol. 32. P.p. 1323–1339.
28. US ATSDR (2004): Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs).
29. Curran C., Miller K., Dalton T. et al. (2006) Genetic differences in lethality of newborn mice treated in utero with coplanar versus non-coplanar hexabromobiphenyl. *Toxicol. Sci.* Vol. 89. p.p. 454–464.
30. IARC (1978): International Agency for Research on Cancer (IARC) Summaries & Evaluations, Polybrominated Biphenyls, Vol.: 18 (1978) p. 107.
31. Доклад Комитета. Добавление. Оценка регулирования рисков по гексабромдифенилу на основе проекта, содержащегося в документе UNEP/POPS/POPRC.3/11. Женева, 19–23 ноября 2007 года.
32. Evenset, A. (2005): Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants. *Environmental Pollution.* Volume 136, Issue 3 P. 419–430.
33. Darnerud, P.O. (2003): Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International.* Volume 29, Issue 6 P. 841–853.
34. AMAP (2004): AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2004.

35. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.1 Оценка регулирования рисков по коммерческому пентабромдифениловому эфиру, 2007.
36. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1 Характеристика рисков по промышленному пентабромированному эфиру, 2006.
37. Sjodin A., Wong L., Jones R. (2008) Serum concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyl (PBB) in the United States population: 2003–2004 *Environ. Sci. Technol.* Vol. 42. p.p. 1377–13784.
38. Thomsen, C., Frøshaug, M., Broadwell, S.L., Becher, G. and Eggesbø, M. (2005). Levels of brominated flame retardants in milk from the Norwegian Human Milk Study: HUMIS. *Organohalogen Compounds.* 67: 509–512.
39. Geyer, H.J., Schramm, K.W., Darnerud, P.O., Aune, M., Henkelmann, B., Lenoir, D., Schmid, P. and McDonald, T.A. (2004). Terminal elimination half-lives of the brominated flame retardants TBBPA, HBCD and lower brominated PBDEs in humans. *Organohalogen compounds* 66. p.p.3820–3825.
40. Wilford B., Shoeib M., Harner T. et al. (2005) Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39. p.p.7027–7035.
41. Dunnick J.K., Brix A., Cunny H. et al. (2012) Characterization of Polybrominated Diphenyl Ether Toxicity in Wistar Han Rats and Use of Liver Microarray Data for Predicting Disease Susceptibilities. *Toxicol. Pathol.* Vol. 40. p.p. 93–106.
42. Lim J., Lee D., Jacobs D. (2008) Association of Brominated Flame Retardants With Diabetes and Metabolic Syndrome in the U.S. Population, 2003–2004. *Diabetes Care.* Vol. 31. p.p. 1802–1807.
43. Buck Louis, G. (2014) Persistent environmental pollutants and couple fecundity: an overview. *Reproduction.* Vol. 147, № 4. P. R97-R104.
44. VKM (2005) Vitenskapskomiteen for mattrygghet (Norwegian Scientific Committee for food safety.) Utalelse frafaggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisiner i matkjeden. Risikovurdering av PBDE. 04/504.
45. Berger R., Lefèvre P., Ernest S. et al. (2014) Exposure to an environmentally relevant mixture of brominated flame retardants affects fetal development in Sprague-Dawley rats. *Toxicology.* 20. P.p.56–66.
46. Chao, H. – R., T. – C. Tsou, H. – L. Huang and G. – P. Chang-Chien (2011). Levels of breast milk PBDEs from southern Taiwan and their potential impact on neurodevelopment. *Pediatric research* 70: 596–600.
47. Liu P., Zhao Y., Zhu Y. et al. (2012) Determination of polybrominated diphenyl ethers in human semen. *Environ. Int.* 42:132–137.
48. Akutsu K., Takatori S., Nozawa S. et al. (2008) Polybrominated diphenyl ethers in human serum and sperm quality. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80. p.p. 345–350.
49. Meeker J., Johnson P., Camann D. et al. (2009) Polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in house dust are related to hormone levels in men. *Sci. Total Environ.* 407. p.p. 3425–3429.

50. Ernest S., Wade M., Lalancette C. et al. (2012) Effects of Chronic Exposure to an Environmentally Relevant Mixture of Brominated Flame Retardants on the Reproductive and Thyroid System in Adult Male Rats. *Toxicol. Sci.* 127. p.p. 496–507.
51. Gibson D., Saunders Ph. (2014) Endocrine disruption of oestrogen action and female reproductive tract cancers. *Endocr. Relat. Cancer.* 21: T13-T31.
52. Corsini E., Luebke R., Germolec D., DeWitt J. (2014) Perfluorinated compounds: emerging POPs with potential immunotoxicity. *Toxicology Letters.* Vol. 230. p.p. 263–270.
53. Vested A., Ramlau-Hansen C., Olsen S. et al. (2013) Quality and Reproductive Hormones in Adult Men // *Environ. Health Perspect.* Vol. 121, № 4. p.p. 453–458.
54. Joensen U., Veyrand B., Antignac J. et al. (2014) PFOS (perfluorooctanesulfonate) in serum is negatively associated with testosterone levels, but not with semen quality, in healthy men // *Hum. Reprod.* Vol. 28. p.p. 599–608.
55. Kvist L., Giwercman Y., Jönsson B. et al. (2012) Serum levels of perfluorinated compounds and sperm Y: X chromosome ratio in two European populations and in Inuit from Greenland. *Reprod. Toxicol.* Vol. 34, № 4. p.p. 644–50.
56. Reaves D., Ginsburg E., Bang J. (2015) Persistent organic pollutants and obesity: are they potential mechanisms for breast cancer promotion? *Endocr. Relat. Cancer.* Vol. 22. p.p. R69-R86.
57. Park J., Morley T., Kim M. et al. (2014) Obesity and cancer – mechanisms underlying tumour progression and recurrence // *Nature Reviews. Endocrinology.* Vol. 10. p.p. 455–465.
58. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2, 2010.
59. Law RJ, Herzke D, Harrad S, Morris S, Bersuder P, Allchin CR. (2008) Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. *Chemosphere.* 73(2):223–41.
60. Guerra P, Martínez E, Farré M, Eljarrat E, Barceló D. (2008) Hexabromocyclododecane in human breast milk: Levels and enantiomeric patterns. *Organohalogen Compd.* 70, 309–312.
61. Meijer L, Weiss J, Van Velzen M, Brouwer A, Bergman A, Sauer PJ. (2008) Serum concentrations of neutral and phenolic organohalogenes in pregnant women and some of their infants in The Netherlands. *Environ Sci Technol.* 42(9):3428–33.
62. Covaci A, Gerecke AC, Law RJ, Voorspoels S, Kohler M, Heeb NV, Leslie H, Allchin CR, de Boer J. (2006) Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol.* 40(12):3679–88.
63. Stapleton HM, Allen JG, Kelly SM, Konstantinov A, Klosterhaus S, atkins D, McClean MD, Webster TF. (2008) Alternate and new brominated flame retardants detected in U.S. house dust. *Environ Sci Technol.*;2(18):6910–6.

64. Knutsen HK, Kvaalem HE, Thomsen C, Frøshaug M, Haugen M, Becher G, Alexander J, Meltzer HM. (2008) Dietary exposure to brominated flame retardants correlates with male blood levels in a selected group of Norwegians with a wide range of seafood consumption. *Mol Nutr Food Res.* 52(2):217–27.
65. IPEN. (2005) Next generation of POPs: PBDEs and lindane, International POPs Elimination Network <http://www.ipen.org>.
66. Polder A, Venter B, Skaare JU, Bouwman M. (2008) Polybrominated diphenyl ethers and HBCD in bird eggs of South Africa. *Chemosphere*, 73: 148–154
67. UNEP/POPS/POPRC.6/INF/12. Риск эндосульфана.
68. UNEP/POPS/POPRC.5/10/Add.2 Характеристика рисков по эндосульфану, 2009.
69. Glin LJ, Kuiseau J, Thiam A, Vodouhe DS, Dinham B, Ferrigno S. (2006). Living with Poison: Problems of Endosulfan in West Africa Cotton Growing Systems. Pesticide Action Network UK, London.
70. Moon JM, Chun BJ. (2009). Acute endosulfan poisoning: a retrospective study. *Hum Exp Toxicol.* 28:309–16.
71. Weber J, Halsall CJ, Muir DC, Teixeira C, Burniston DA, Strachan WM, Hung H, Mackay N, Arnold D, Kylin H. (2006). Endosulfan and gamma-HCH in the arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange. *Environ Sci Technol.*; 40(24):7570–6
72. Beauvais SL, Silva MH, Powell S. (2009). Human health risk assessment of endosulfan. Part IV: Occupational reentry and public non-dietary exposure and risk. *Regul Toxicol Pharmacol.* Sep 3
73. ATSDR, 1999 – <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68-c7.pdf>
74. Sandau, C.D. Ayotte, P. Dewailly, E. Duffe, J. & Norstrom, R. (2002), 'Pentachlorophenol and hydroxylated polychlorinated biphenyl metabolites in umbilical cord plasma of neonates from coastal populations in Quebec', *Environmental Health Perspectives.* 110(4): 411–417.
75. Wagner, S.L. Durand, L.R. Inman, R.D. Kiigemagi, U. & Deinser, M.L. (1991), 'Residues of pentachlorophenol and other chlorinated contaminants analysis by electron capture gas chromatography and electron mass spectrometry', *Arch Environ Contam Toxicol.* 21(4): 596–606.
76. Dewan P., Jain V., Gupta P., Banerjee B. Organochlorine pesticide residues in maternal blood, cord blood, placenta, and breastmilk and their relation to birth size // *Chemosphere.* – 2013. – Vol. 90. – P. 1704–1710.
77. Domingo JL. (2004) Polychlorinated naphthalenes in animal aquatic species and human exposure through the diet: a review. *Journal of Chromatography A* Volume 1054, 1–2, 327–334.
78. Park H, Kang J-H, Baek S-J, Chang Y-S (2010) Relative importance of polychlorinated naphthalenes compared to dioxins, and polychlorinated biphenyls in human serum from Korea: Contribution to TEQ and potential sources. *Environmental Pollution* 158:1420–1427

79. UNEP/POPS/POPRC.8/16/Add.1
80. Falandysz L (2003) Chloronaphthalenes as food-chain contaminants: a review. *Food Additives and Contaminants*, pp. 1–20.
81. Kimbrough R D, Jensen A A (eds) (1989) Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. (Biomedical Division).
82. Ryan J J, Masuda Y (1994) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the rice oil poisonings. *Organohalogen compounds* 21:251–254.
83. Omura M, Masuda Y, Hirata M, Tanaka, Makita Y, Ogata R, Inoue N (2000) Onset of spermatogenesis is accelerated by gestational administration of 1,2,3,4,6,7-hexachlorinated naphthalene in male rat offspring. *Environmental health perspectives*, 108(6):539–544.
84. UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13.& UNEP/POPS/POPRC.10/4
85. Liu et al. (2012) The interaction of α -chymotrypsin with one persistent organic pollutant (dicofol): Spectroscopy and molecular modeling identification. *Food and Chemical Toxicology*, 50: 3298–3305.
86. Haeba M.H. *et al.* (2008). Selected Endocrine Disrupting Compounds (Vinclozolin, Flutamide, Ketoconazole and Dicofol): Effects on Survival, Occurrence of Males, Growth, Molting and Reproduction of *Daphnia magna*. *Environmental Science and Pollution Research*, 15 (3): 222–227.
87. Hoekstra P.F. *et al.* (2006). Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: Isomer- and enantiomer-specific implications. *Chemosphere*, 64: 174–177.
88. Thiel A. *et al.* (2011). Dicofol degradation to p, p-dichlorobenzophenone – A potential antiandrogen. *Toxicology*, 282: 88–93.
89. Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Harnly M, Hertz A (2005). Agricultural pesticide use and childhood cancer in California. *Epidemiology* 16(1):93–100.
90. Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Hertz A (2005). Agricultural pesticides and lymphoproliferative childhood cancer in California. *Scand J Work Environ Health* 31(suppl 1):46–54.
91. CSTEE1998. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment opinion on the risk assessment of short chain length chlorinated paraffins. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sct/docshtml/sct_out23_en.htm
92. EC (European Commission). 2000. European Union risk assessment report. 1st Priority List Vol. 4: alkanes, C_{10–13}, chloro-. European Chemicals Bureau, Luxembourg. 166 pp. (EUR19010; ISBN92–828–8451–1).
93. UNECE–LRTAP POPs Protocol, 2007. Summary Of The Independent Track A Technical Peer Reviews On Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCPs) Dossier Submitted Under The UNECE–LRTAP POPs Protocol, 16/1/08
94. BKH report (2000), Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. Commis-

sioned by European Commission DG Env M0355008/1786Q. BKH and TNO: Delft.

95. UNEP/POPS/POPRC.8/6 (2012) Короткоцепные хлорированные парафины.

96. Muir, D. Bennie, D. Teixeira, C. Fisk, A. Tomt, G. Stern, G and Whittle, M. (2001), Short chain chlorinated paraffins: Are they persistent and bioaccumulative? (in) In Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals II: assessment and new chemicals (ed) Lipnick R.L et al. American Chemical Society: Washington DC.

97. UNEP-POPS-POPRC.7-POPRC-7-2. Приложение к решению КРСОЗ-7/2. (Решение Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей по хлорированным нафталинам).

98. UNEP-POPS-POPRC.7-POPRC-7-3 Приложение к решению КРСОЗ-7/3. (Решение Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей по гексахлорбутадиену).

99. Приложение к решению КРСОЗ-9/9. (Решение Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей по дикофолу). <http://rupest.ru/ppdb/dicofol.html>.

100. Руководство по инвентаризации перфтороктановой сульфоновой кислоты (ПФОС) и родственных ей химических веществ, включенных в Стокгольмскую Конвенцию о стойких органических загрязнителях. Приложение 1 З. – Издание 2012 г. –136 с.

Глава 5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА СОЗ И ОЦЕНОЧНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ВЛИЯНИЯ СОЗ НА РЕПРОДУКТИВНУЮ ФУНКЦИЮ

5.1. «Старые» и «новые» СОЗ в биологических жидкостях человека

Мониторинг экспозиции населения СОЗ проводится путем анализа контрольных проб биологических референтных диагностических жидкостей человека (грудное молоко, кровь, жир) с целью оценки мероприятий по снижению выбросов диоксинов от промышленных источников, оценке процессов накопления-выведения из организма человека [1]. В случае индивидуальной экспозиции в экстремальных условиях на производстве (чрезвычайная ситуация) производится персональный отбор от донора при соблюдении этических норм (добровольное согласие).

В 1997–2014 г.г. проводилась оценка тенденций накопления диоксинов в крови неэкспонированных доноров г. Уфы и в группах риска: когорты бывших рабочих ОАО «Уфахимпром», производивших диоксиноопасную продукцию, их детей и пожарных-ликвидаторов аварий на нефтехимических предприятиях г. Уфы, в контрольных группах сельских районов и других городов Башкирии [2–5]. Причины и текущее состояние с загрязнением диоксинами г. Уфы описаны достаточно подробно [6, 7]. Так, в сборной пробе от 30 доноров в 1992 году было найдено 27,5 пг/г WHO-TEQ липидов крови [8,10]. Содержание только 2,3,7,8-ТХДД составляло 12–15 пг/г липидов крови.

В 1995 было определено среднее значение для 3-х доноров г. Уфы в возрасте 23 ± 2 , которое составило 21,1 пг/г липидов. В 1997 году были отобраны пробы от 44 неэкспонированных доноров в возрасте от 5 до 76 лет. Для расчета фонового уровня ПХДД/Ф в крови жителей г. Уфы были использованы статистиче-

ские данные по численности жителей различного возраста в городе. Взвешенное среднее составило 17,4 пг/г липидов 2,3,7,8-ТХДД и 37,8 пг/г липидов WHO-TEQ. Среднее значение составило 45,4 WHO-TEQ пг/г. Было установлено, что содержание ПХДД/Ф в крови существенно зависит от возраста [2]. Для оценки динамики накопления ПХДД/Ф в крови постоянных жителей Уфы в 2000 году были проанализированы индивидуальные пробы крови от 15 жителей г. Уфы.

В 2012 г. был проведен анализ сборных проб здоровых доноров г. Уфы, показавший, что средний уровень содержания диоксинов в крови составляет 15,64 пг/г липидов, причем в группе до 30 лет этот уровень составляет около 10,0 пг ТЕQ ПХДД/Ф/г липидов, в объединенной группе 24–66 лет – 15,64 пг/г липидов. По сравнению с данными мониторинга 1997–2004 г.г., эти значения несколько ниже: так, в группе около 20 лет (n=14) содержание ПХДД/Ф в крови составляло от 7 до 28 пг/г липидов. Однако, если содержание токсичных ПХБ в крови в 2003 г. составляло от 3 до 15 пг/г липидов плазмы крови, то в 2012 году содержание ПХБ-ВОЗ в пробах крови возросло до 23–28 пг/г липидов. Фоновый уровень ПХДД/Ф в крови жителей г. Уфы имеет тенденцию к сни-

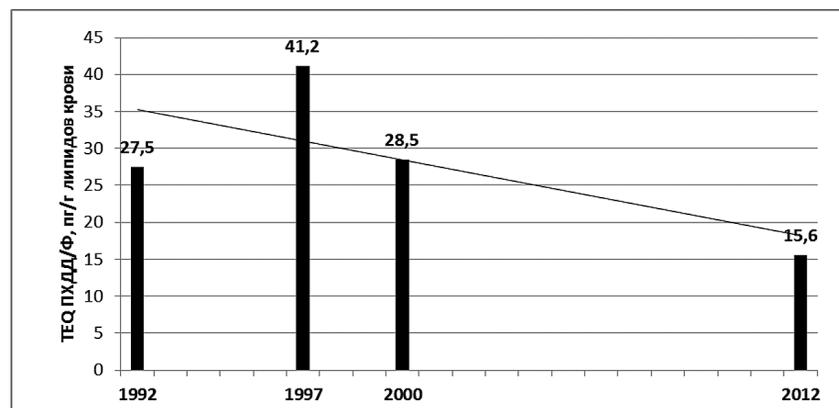


Рис. 20. Изменение содержания диоксинов в крови доноров г. Уфы за 20 лет

жению, что может объясняться спецификой экспозиции диоксинами в зоне, имеющей в истории факт техногенного загрязнения, где большое влияние имеет возраст донора.

Суммарные результаты сборных и индивидуальных проб цельной крови, плазмы и сыворотки за 3 указанных периода приведены в таблице 4.

Таблица 4.

ПХДД/Ф в пробах крови жителей г. Уфы, пг/г липидов (1992–2012 г.г.)

ПХДД/Ф	1992, n=30	1997, n=44		2000, n=15		2012, n=7
	Сборная	среднее	медиана	среднее	медиана	среднее
Возраст, годы	Не известен	6–76		20–80		23–64
2378-ТХДД	12.0	21.8	17.9	14.6	9.8	4,14
12378-ПнХДД	9.5	13.6	12.7	11.9	9.9	6,91
123478-ГкХДД	6.0	6.5	5.3	7.7	4.6	4,28
123678-ГкХДД	NA	10.7	8.5	12.6	12.8	4,42
123789-ГкХДД	ND(3)	5.6	4.9	5.8	5.2	4,42
1234678-ГпХДД	9.7	17.4	18.1	24.1	18	5,53
ОХДД	73	92.3	86.9	76.5	81.9	12,44
2378-ТХДФ	ND(2)	6.5	5.3	23	16	3,73
12378-ПнХДФ	NA	10.1	7.2	9.5	8.2	7,88
23478-ПнХДФ	8	18.9	20.3	23	18.6	2,35
123478-ГкХДФ	7.0	13.8	12.6	16.2	12.2	4,28
123678-ГкХДФ	NA	7.5	6.3	11.9	9.8	4,14
123789-ГкХДФ	NA	5.7	3.8	6.5	3.9	4,56
2346678-ГкХДФ	ND(3)	5.9	4.2	7.2	5.3	5,11
1234678-ГпХДФ	8.4	16.0	12.7	20.6	14.4	4,15
1234789-ГпХДФ	NA	7.3	5.6	5.5	4.3	3,73
ОХДФ	NA	2,6	1,7	6,9	4,2	1,38
TEQ-WHO, пг/г лип	27.5	45.1	41.2	37.8	28.5	15.64

Фоновый уровень для Уфы за период 1997–2000 г.г. несколько снизился и составил в 1997 году – 37.8 пг/г липидов ТЕQ-WHO и 17.4 пг/г 2,3,7,8-ТХДД, а в 2000–31.8 пг/г липидов ТЕQ-WHO и 14.2 пг/г 2,3,7,8-ТХДД (средневзвешенное значение относительно возраста).

В 2003 году ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ были определены в индивидуальных пробах плазмы крови доноров (n = 5, возраст – 19 лет).

Известно, что содержание диоксинов в крови человека зависит от возраста, пола донора, от рациона питания, профессии, содержания жира в организме, факта курения. Однако наиболее существенным фактором при определении уровня содержания диоксинов в крови является возраст донора, наименьший разброс данных характерен для возрастной группы 20–30 лет.

Таблица 5.

**Мониторинг содержания ПХДД/Ф в крови доноров г. Уфы
в возрастном диапазоне 18–26 лет (1995–2012 г.г.)**

Год	1995	1996	1997	2000	2003	2012
Возраст доноров	23±2	24±2	22 ±2	26±2	19±1	24±2
Число доноров	N=2	N=7	N=14	N=7	N=5	N=4
2378-ТХДД	6,13	6,47	5,9	5,9	4,8	5,76
12378-ПнХДД	11,65	11,06	6,1	8,4	5,45	1,21
123478-ГкХДД	2,12	3,3	2,3	1,9	1,05	2,54
123678-ГкХДД	2,78	6,92	5,0	7,12	1,15	2,07
123789-ГкХДД	3,56	3,17	2,7	2,7	1,25	2,69
1234678-ГпХДД	11,12	16,56	10,4	9,13	1,35	17,69
ОХДД	38,97	80,83	43,7	74,8	77,4	30,0
2378-ТХДФ	2,01	2,98	9,4	8,23	17,0	1,0
12378-ПнХДФ	3,56	3,35	6,4	6,5	4,0	1,38
23478-ПнХДФ	18,36	16,39	11,3	16,4	23,3	1,31
123478-ГкХДФ	5,12	9,25	10,1	5,5	2,3	2,76

Год	1995	1996	1997	2000	2003	2012
Возраст доноров	23±2	24±2	22 ±2	26±2	19±1	24±2
123678-ГкХДФ	5,14	6,35	7,8	7,1	4,5	2,92
123789-ГкХДФ	1,01	2,72	3,7	ND	2,5	3,76
2346678-ГкХДФ	ND	4,82	5,1	4,3	2,2	3,54
1234678-ГпХДФ	2,17	7,37	9,7	7,3	8,18	4,23
1234789-ГпХДФ	4,85	3,23	2,6	1	1,0	4,0
ОХДФ	3,54	0,64	1,1	2,1	2,5	3,12
WHO-TEQ	21,1	17,2	22,8	23,1	16,7	9,9

В 2012 г. был проведен анализ проб здоровых доноров г. Уфы, показавший, что средний уровень содержания диоксинов в крови составляет 15,64 пг/г липидов. В группе до 30 лет содержание ПХДД/Ф составляет около 10,0 пг ТЕQ ПХДД/Ф/г липидов, в объединенной группе 24–66 лет – 15,64 пг/г. По сравнению с данными мониторинга 1997–2004 г.г., эти значения несколько ниже. Так, в группе около 20 лет (n=14) содержание ПХДД/Ф в крови составляло от 7 до 28 пг/г липидов.

Фоновый уровень ПХДД/Ф в крови жителей г. Уфы имеет тенденцию к снижению, однако отмечен большой разброс данных при попытке отследить зависимость «доза-возраст», которые

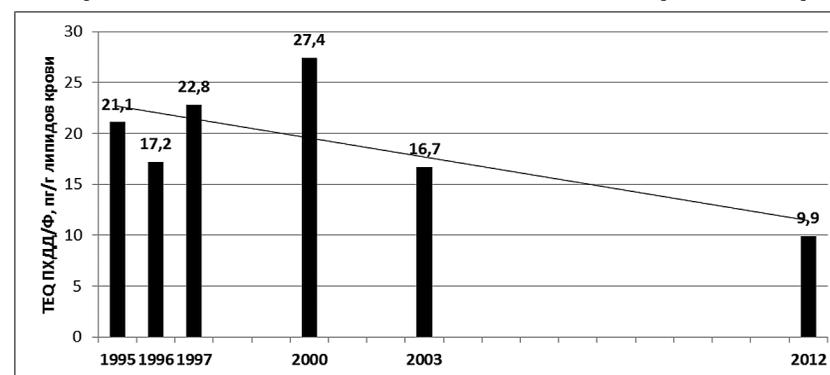


Рис. 21. Содержание диоксинов в крови доноров г. Уфы (< 30 лет)

могут быть связаны с индивидуальными особенностями и требуют увеличения числа доноров.

Содержание диоксиноподобных ПХБ в 2003 г. составляло от 3 до 15 пг/г липидов плазмы крови. В 2012 году содержание ПХБ-ВОЗ в пробах крови доноров составляло 23–28 пг/г липидов. Данных для выводов по тенденции накопления/выведения для ПХБ пока недостаточно.

Все вышеприведенные данные относятся к жителям города, профессионально не связанным с химическим производством или с проживанием в непосредственной близости от загрязненной территории. В когортных группах эти значения значительно выше [2] (рис. 22).

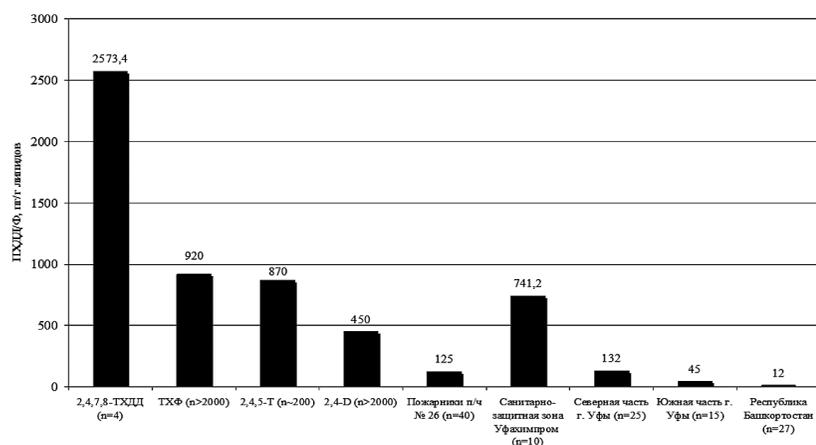


Рис. 22. Содержание диоксинов в плазме крови различных групп (когорт).

Если поступление в организм младенцев с грудным молоком изучено достаточно подробно, то для детей старшего возраста данных существенно меньше. В многочисленных работах были проведены расчеты дозы, поступающей в организм ребенка с грудным молоком [11–14], в том числе и в зонах риска [15, 16], изучалось распределение диоксинов в организме и кинетика вы-

ведения [17, 18] в зависимости от диеты. Динамика поступления с пищей и выведения полученного в младенчестве содержания токсикантов в связи с ускоренным метаболизмом, распределения их в связи с изменением биометрических характеристик имеет особенности: эффект разбавления, ускоренный метаболизм и т.д. Известны работы, проведенные для детей школьного возраста [16, 19]. В России наиболее известные исследования влияния СОЗ на развитие детей проведены в г. Чапаевске [20, 21].

В 2013 г. была использована особая группа доноров, а именно: дети дошкольного и школьного возраста, проживающие вблизи зоны загрязнения и в других районах города Уфы. Был проведен пробоотбор от 265 доноров – детей из 7-ми районов г. Уфы, расположенных на расстоянии от 0,8 до 18 км от потенциального очага эмиссии. В районе, приближенном к промышленной зоне, выделены группа старшего возраста (11–17 лет), а также дети, имеющие родителей, связанных с химическим производством.

Таблица 6.

Диоксины в крови детей г. Уфы

Группы доноров	Число доноров	Возраст	Расстояние от завода, км	ТЕQ ПХДД/Ф, пг/г липидов		
				min	max	среднее
Вблизи завода	47	8–12	1,0–2,0	11,3	17,83	14,83
Вблизи завода	27	>16	2,5–3,5	3,58	10,75	7,15
Вблизи завода	27	8–13	1,5–2,5	21,37	47,93	34,65
Вблизи завода, родители связаны с химическим производством	17	7–12	1,5–3,5	6,65	26,71	17,33
Жилая зона	18	6–10	4,25	ND	7,84	3,92
Зона воздействия выбросов	22	8–13	17	3,8	19,86	9,9
Жилая зона	30	7–12	8,3	2,13	9,55	4,78
Жилая зона	22	6–10	16,5	ND	12,31	6,16
Жилая зона	30	7–12	8,3	ND	6,3	3,15
Жилая зона	35	9–12	8,3	ND	6,63	3,31

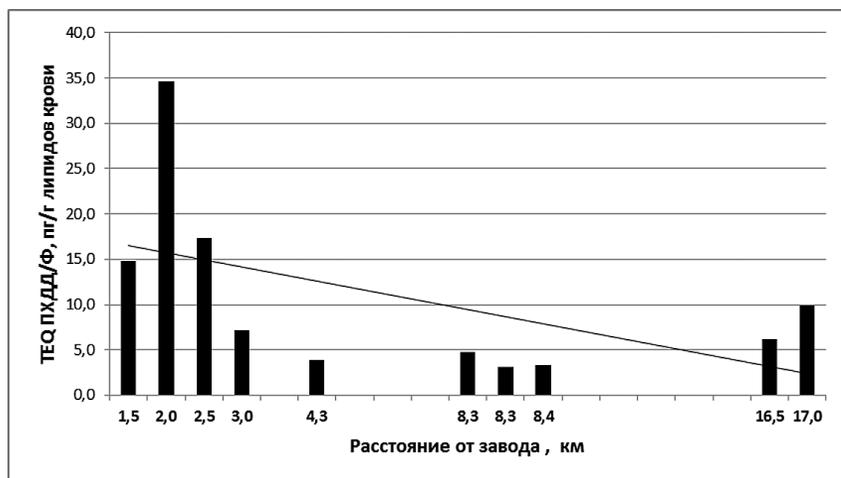


Рис. 23. Содержание диоксинов в крови детей в зависимости от места проживания

Данные по уровню экспозиции населения РБ и групп потенциального риска в 2010 году были дополнены оценкой уровня экспозиции населения г. Стерлитамака и Ишимбая и в группе рабочих ОАО Каустик.

Измерения диоксинов в грудном молоке доноров г. Стерлитамака, проведенные в ГБУ РБ БРЭЦ, показали следующие значения: в 1998 году – 16,2 мкг/жира ПХДД/Ф (n=2), в 2010 г. 7,2 мкг/жира (n=12), в 2012 г. – 4,28 мкг/жира (n=7). Уровень ПХБ в пробах грудного молока составил 3 мкг/жира (2010 г.) и 11,21 мкг/жира (2013 г.). Мнение о чрезвычайно высоком уровне загрязнения диоксинами в г. Стерлитамаке было основано на данных первичного мониторинга 1994–1996 г.г., но результаты последующего мониторинга показали, что загрязнение диоксинами не является доминирующей токсической нагрузкой для населения г. Стерлитамака.

Невысокий уровень загрязнения почвы в г. Ишимбае (0,1–1,3 мкг/г диоксинов и 0,1–1,1 мкг/г ПХБ) подтвержден определением в грудном молоке (5,7 мкг/г липидов и 3,7 мкг/г липидов) и крови (7,4 и 5,6 мкг/г липидов). В г. Стерлитамаке уровень не-

сколько выше – 15 мкг/г ПХДД/Ф и 10,3 мкг/г ПХБ) в крови населения. Рабочие ОАО Каустик (n=8) имели в крови 57,9 мкг/г ПХДД/Ф и 28,0 мкг/г ПХБ.

Наряду с исследованием зон загрязнения, положениями Стокгольмской конвенции по СОЗ предусмотрено проведение фоновый мониторинг диоксинов и ПХБ. Фоновый мониторинг загрязнения СОЗ проводился в Башкирском заповеднике, расположенном в Бурзянском районе Башкирии.

Исследованы объекты окружающей среды – почва, атмосферный воздух, поверхностные воды, объекты биоконцентраторы – рыба, ткани животных (говядина, конина, коровье молоко и масло) и кровь населения. Содержание диоксинов в почве находится на пределе обнаружения и составляет 0,06 мкг/г ПХДД/Ф (2012 г.), 0,08 мкг/г (2010 г.) и 0,02–0,12 мкг/г (1995 г.). Диоксиноподобные ПХБ в почве обнаружены на уровне 0,02 мкг/г (2010 г.) и 0,13 мкг/г (2012 г.).

Содержание диоксинов в тканях рыбы (налим) из река Узень (13,59 мкг/г жира ПХДД/Ф и 35,34 мкг/г жира ПХБ) и 4,56 мкг/г жира ПХДД/Ф и 5,38 мкг/г жира ПХБ – в тканях хариуса, почти в 100 раз ниже содержания тех же токсикантов в рыбе из реки Белая вблизи г. Стерлитамака и Уфы. Загрязнение рек незначительно даже в период паводка: 0,35 мкг/л в р. Узень и 0,56 мкг/л в реке Башарт.

Низкое содержание диоксинов и ПХБ, которое может рассматриваться как фоновое для региона, установлено в мясе говядины – 0,61–0,66 мкг/г жира (пробы 1996, 2010 и 2012 г.г.), в молоке коров (0,84 мкг/г жира ПХДД/Ф и 0,15 мкг/г ПХБ), а также в масле (0,05 мкг/г и 0,86 мкг/г соответственно).

5.2. СОЗ в сперме и фолликулярной жидкости

Результаты имеющихся исследований [22, 23] свидетельствуют о неблагоприятном влиянии низких концентраций экопеллютантов на репродуктивный статус мужчин.

Маркерами техногенного прессинга являются патология сперматогенеза, задержка пубертата, смещение соотношения

пола новорожденных, рост рака яичка и предстательной железы, увеличение частоты крипторхизма и гипоспадии [24]. К экополлютантам репротоксического действия относятся диоксины и диоксиноподобные ксенобиотики (полихлорированные дибензо-пара-диоксины и фураны – ПХДД/Ф), реализующие свои клеточные и метаболические эффекты через арилуглеводородный рецептор (AhR), ассоциированный с ксенобиотик- (XRE) и антиоксидант-респонсивным (ARE) элементами ДНК [25].

Было предпринято исследование, целью которого было сопоставление результатов количественного анализа диоксинов в эякуляте при патологии фертильности доноров г. Уфы [26]. Последствия длительного воздействия (с 1965 г.) вследствие переноса загрязненных частиц почвы проявляются в повышенном содержании диоксинов не только у рабочих химического производства (2,4,5-Т; 2,4-Д; ТХФ), но и у жителей [5, 6].

Были обследованы 168 пациентов клиник вспомогательных репродуктивных технологий в возрасте 22–41 года, состоящих в бесплодном браке от 1 до 10 лет. Критериями исключения были тяжелая соматическая патология, заболевания яичек и их придатков. Группу сравнения составили 49 фертильных мужчин, имеющих от 1 до 3 здоровых детей. Обследование включало анализ спермограммы и определение в эякуляте конгенов ПХДД/Ф. Количественное определение диоксинов осуществлялось с помощью газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии высокого разрешения (метод US EPA 1613). Бесплодные мужчины были разделены на две группы: 1-ю составили пациенты без изменений спермограммы (нормоспермия) – 63 чел., 2-ю – с признаками патоспермии – 105 чел. Перед определением диоксинов образцы эякулята во всех группах были объединены, для анализа использовалось 100 мл суммарного пула. Параметры спермограммы инфертильных пациентов представлены в табл. 7.

Таблица 7.

Параметры спермограммы обследованных мужчин (М±m)

Показатель	Норма (ВОЗ, 2010)	Бесплодные мужчины	
		Нормоспермия (n=63)	Патоспермия (n=105)
Концентрация сперматозоидов, млн/мл	не менее 15	47,3 ± 2,4	12,6 ± 2,0*
Патологические формы, %	не более 86	41,5 ± 5,3	90,1 ± 5,8*
Прогрессивно-подвижные сперматозоиды, %	не менее 32	45,8 ± 6,1	21,3 ± 1,9*

Примечание: * p<0,05 – по сравнению с нормоспермией

38% мужчин с бесплодием имели показатели спермограммы без отклонений от нормативов ВОЗ. У пациентов 2-й группы (62%) обнаружена тератозооспермия различной степени, сочетающаяся с олиго- и/или астенозооспермией. Анализ ПХДД/Ф выявил ряд особенностей их содержания и распределения в эякуляте (табл. 8).

Таблица 8.

ПХДД/Ф в сперме обследованных мужчин (пг/г липидов)

Группа мужчин	Фертильные доноры	Бесплодные (нормоспермия)	Бесплодные (патоспермия)
2378-ТХДД	19,1	31,9	58,5
ПнХДД	28,7	59,0	47,6
ГкХДД	18,3	16,8	22,1
ГпХДД/ОХДД	13,5	38,6	33,9
ТХДФ/ПнХДФ	98,4	294,5	279,4
ГкХДФ	22,6	16,5	19,4
ГпХДФ/ОХДФ	11,9	9,3	21,2
Всего	212,5	466,6	482,1

Уровень диоксинов/фуранов в семенной жидкости мужчин контрольной группы был ниже, чем у бесплодных мужчин. Вместе с тем, существенных отличий суммарной концентрации этих пол-

лютантов у инфертильных пациентов с нормо- и патоспермией не обнаружено. Самый токсичный конгенер 2,3,7,8-ТХДД был найден в наибольшей концентрации у мужчин с патоспермией, основной же вклад в токсичность определяется наличием хлорированных дибензофуранов. В целом профиль конгенов ПХДД/Ф в эякуляте близок к спектру ПХДД/Ф в процессах сжигания и не противоречит представлениям о техногенной природе репродуктивной патологии [26].

Сперматогенный эпителий защищен гематотестикулярным барьером, который относится к гистогематическим барьерам изолирующего типа. Как следует из полученных данных, ПХДД/Ф способны преодолевать эту природную преграду, о чем свидетельствует их обнаружение в эякуляте в концентрациях, сопоставимых с таковыми в сыворотке крови [27]. Учитывая высокую биологическую активность ПХДД/Ф и причастность системы AhR, отвечающей за их биорецепцию, к обеспечению функции воспроизводства, правомерно предположение, что диоксины прямо или опосредованно, как «эндокринные разрушители», вовлекаются в цепочку событий в репродуктивных органах, следствием которых становится нарушение оплодотворяющей способности сперматозоидов.

Суперэтоксиканты класса диоксинов могут выступать в качестве триггера состояния регуляторных систем организма, в первую очередь редокс-чувствительной сигнальной системы Keap1/Nrf2/ARE, координирующей активность транскрипционных факторов кислородного и липидного гомеостаза, воспалительного и иммунного ответа, а также экспрессию генов глутатионзависимых элементов защиты клеток от электрофильных агентов [28]. Дизрегуляция этой сложной иерархической системы в стрессовых ситуациях может сопровождаться ее выключением, дефицитом механизмов обезвреживания ксенобиотиков, активацией свободнорадикальных процессов, нарушениями гомеостаза в мужских половых органах и развитием репродуктивной патологии.

Фолликулярная жидкость – биологически активная среда яичников человека, которая играет важную роль в процессах фолликулогенеза, овуляции, созревания ооцита, транспорта и взаи-

модействия гамет, содержит эстрогены [29]. В настоящее время при лечении бесплодия методом экстракорпорального оплодотворения (ЭКО) пациенткам проводится гормональная стимуляция овуляции. Использование высоких доз белковых и стероидных гормонов, а также низкотемпературное консервирование (НТК) могут влиять на физико-химические параметры ФЖ. А также даже незначительное содержание канцерогенов (ПАУ, ПХБ, ПХДД) в ФЖ может привести к образованию фолликулярных кист яичника.

В соответствии с рекомендациями ВОЗ, в 2013 году были отобраны пробы фолликулярной жидкости от добровольных доноров – пациентов вспомогательных клиник репродуктивных технологий г. Уфы. Пункцию фолликулов осуществляли под ультразвуковым контролем, фолликулярную жидкость аспирировали под отрицательным давлением.

Данных о работах о содержании диоксинов и ПХБ в фолликулярной жидкости нам не известно. Определение 17-ти токсичных ПХДД/Ф и 12-ти токсичных диоксиноподобных ПХБ по методам USEPA 1613 и 1668 выявило содержание 15,75 пг/г липидов ПХДД/Ф и 28,64 пг/г липидов ПХБ в образце сборной пробы фолликулярной жидкости (ТЕQ-1998).

Полибромдифениловые эфиры в фолликулярной жидкости человека

В ходе проведения совместных исследований кафедры биохимии Башкирского государственного медицинского университета и Башкирского республиканского научно-исследовательского экологического центра был проведен анализ ПБДЭ в биологическом материале, полученном у супружеских пар, обратившихся по поводу мужского фактора бесплодия в клиники ВРТ г. Уфы.

Перед определением поллютантов индивидуальные аликваты эякулята или фолликулярной жидкости во всех группах были объединены, для анализа использовалось 100 мл или в отдельных случаях 50 мл суммарного пула. Все образцы были заморожены и хранились при –18 °С до процедуры исследования. Степень извлечения искомым соединений была более 70%.

В суммарном образце фолликулярной жидкости не обнаружены полибромированные дифениловые эфиры на уровне обнаружения метода USEPA 1614. Аналогичные результаты были получены также при исследовании образцов эякулята мужчин с идиопатическим бесплодием, т.е. нам не удалось идентифицировать ПБДЭ в репродуктивных жидкостях данного контингента пациентов.

Т.о. единичный оценочный эксперимент показал, что в репродуктивных жидкостях бесплодных женщин и мужчин отсутствуют загрязнители окружающей среды класса полибромированных дифениловых эфиров на детектируемом уровне. Тем не менее, нельзя полностью игнорировать факты наличия, по литературным сведениям, даже минимальных концентраций ПБДЭ и других чужеродных соединений, поскольку для них характерен синергетический эффект, т.е. усиление токсичности при совместном попадании в организм, как это было показано на мультиполлутантной модели глобальной оценки взаимосвязи состояния окружающей среды и мужского репродуктивного здоровья [30]. Исследования в этой области активно продолжаются [31,32].

Накопление ПХБ в организме животных

Цель медико-токсикологического эксперимента состояла в анализе гематологических изменений, а также компенсаторных возможностей периферического и центрального звена эритрона у животных при подострой интоксикации и после завершения введения различных доз полихлорированных бифенилов (ПХБ); использовался комплекс гематологических, морфологических, гистохимических и биохимических методов исследования.

Известна модель подострой интоксикации полихлорированными бифенилами путем введения крысам коммерческой смеси «Совтол» ежедневно в течение 28 дней внутрижелудочно, так как в обычных условиях токсикант поступает в организм человека и животных в основном с пищей. «Совтол» вводили в суммарной дозе 1500 мг/кг ($0,5 LD_{50}$) и 150 мг/кг ($0,05 LD_{50}$) [33]. В этих работах были выявлены токсические эффекты ПХБ в отношении системы кроветворения, а именно: нормохромная анемия, сменяющаяся

в последующем гипохромной анемией; аплазия костного мозга; отложение гемосидерина в печени и селезенке; дисэритропоэз; снижение осмотической и кислотной резистентности эритроцитов.

В данном токсикологическом эксперименте планировалось изучение механизмов возникновения анемии, патологии процессов кроветворения и системы крови при интоксикации ПХБ [34].

Работа была выполнена на 160 белых беспородных половозрелых крысах (самцах) массой 180–200 г. Животные содержались в стандартных условиях вивария, в клетках по 15 особей, при нормальном уровне освещенности. Все крысы находились на традиционном пищевом рационе, включавшем сбалансированную смесь комбикорма, молока, зерновых и овощных культур, хлеба, растительного жира, количество воды не ограничивалось. Все манипуляции проводили после дислокации шейных позвонков крыс под эфирным наркозом в отдельном от вивария помещении.

Модель подострой интоксикации ПХБ создавали путем введения крысам коммерческой смеси «Совтол» в объеме 1 мл ежедневно в течение 28 дней с помощью зонда внутрижелудочно, так как в обычных условиях токсикант поступает в организм человека и животных в основном с пищей. «Совтол» вводили в суммарной дозе 1500 мг/кг ($0,5 LD_{50}$), 150 мг/кг ($0,05 LD_{50}$) и 75 мг/кг ($0,025 LD_{50}$).

Сроки забора экспериментального материала составляли 28 и 56 дней. Всего было отобрано 7 образцов. До анализа пробы хранились при температуре -18°C . Образцы тканей тщательно измельчали, отбирали среднюю пробу и экстрагировали смесью хлористый метилен/гексан – 1/1 в стеклянных колонках. Экстракты упаривали, определяли содержание липидов, затем липиды вновь растворяли в смеси гексан/хлористый метилен = 2/1, перемешивали с $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ в течение двух часов, фильтровали, вновь концентрировали до 1 мл и подвергали микрофильтрации на фторопластовом фильтре.

В 2 мл гексана вводили необходимое количество экстракта, стандарт – 4,4-ДБДФ и подвергали эту смесь очистке на комбинированной колонке: 4 гр $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (44%), 8 гр SiO_2 , 2 гр $\text{SiO}_2 \cdot$

КОН (30%), 2 гр Na_2SO_4 , 18 гр $\text{MgO}_3 \cdot \text{Si}$ (1% би- H_2O), 2 гр Na_2SO_4 . Целевую фракцию элюировали смесью хлористого метилена и гексана с добавлением 1% этилацетата. Очищенный экстракт перегоняли с дефлегмуатором, концентрировали и анализировали с помощью ГХ/МС. Исследования выполнены на ГХ–МС-системе Fisions MD800. Колонка DB-5ms 60m \times 0.25mm \times 0.1mkm (J&W Scientific). Групповая идентификация ПХБ проведена по характеристическим ионам соответствующих молекулярных масс. Количественный анализ проведен по внутреннему стандарту.

Суммарное содержание хлорбифенилов в группе 0,5 ЛД₅₀ составило на 28-е сутки подострого периода опыта 1840,47 мкг/г_{ткани}, на 56-е сутки восстановительного периода – 4991,77 мкг/г_{ткани}. В группе 0,05 ЛД₅₀ соответственно 268,43 мкг/г_{ткани} и 126,46 мкг/г_{ткани}. В группе 0,025 ЛД₅₀ – 327,27 мкг/г_{ткани} и 244,43 мкг/г_{ткани}.

Содержание липидов при интоксикации крыс уменьшается, самым низким содержание липидов было в пробе с самым высоким значением ПХБ – 0,625 г/г_{ткани} при 4991,77 мкг ПХБ/г_{ткани}.

В организме человека и животных ПХБ подвергаются биотрансформации, включающей 2 фазы: фазу окисления, при которой происходят ферментативные процессы с участием цитохром-Р-450-монооксигеназной системы, и фазу конъюгации – с образованием полярных соединений в реакции с УДФ- глюкуронилтрансферазы и сульфотрансферазы.

Усиление перекисного окисления липидов (ПОЛ) при воздействии ПХБ на организм можно рассматривать не только как признак прямого прооксидантного действия яда, но и как следствие общей неспецифической реакции на стрессорное воздействие, а также как результат усиления функционирования микросомальных систем детоксикации [10].

Список литературы к главе 5

1. Румак В.С., Умнова Н.В., Софронов Г.А., Павлов Д.С. (2013) Молекулярная токсикология диоксинов. СПб. Наука, 63 стр.
2. Amirova Z., Kruglov E., Loshkina E., Khalilov R. PCDD/Fs (1999) Levels in Blood and Human Milk from Urban and Rural Areas of Bashkortostan, Russia. Organohal. Comp.44. p.p.75–78.

3. J. Ryan, Z. Amirova, G. Carrier. (2002) Sex ratios of children of Russian pesticide producers exposed to dioxin. Env.Health, v. 110, n.11, p.p. 699–701.
4. Amirova Z, Khalilov R, Tagirova N (2012) Monitoring of high pollution zones formed due to production of 2,4,5-T, TCP and 2,4-D in the city of Ufa, Russia (1983, 1996–2012). Organohalogen Compounds, 74, p.p.1198–1201.
5. Amirova Z. (2014) Rezults of biomonitoring in a dioxin pollution risk zone in Ufa (1996–2014), Organohal. Comp. www.Dioxin20XX.org.
6. Э.А.Круглов, З.К.Амирова, Ш.Н.Галимов, Н.Н.Курчатова (2010) В монографии «Химический анализ в медицинской диагностике». под ред. Г.К. Будникова Изд. «Наука», М.,500 стр.
7. Z. Amirova, R. Weber. (2015) Overview on PCDD/F Contamination at the former Organochlorine Production in Ufa and further Assessment and Management Needs. ESPR, v. 22, n.19, p.p. 14416–14430.
8. З. К. Амирова. (2014) Последствия отложенных мер по реабилитации территорий, загрязненных диоксинами. Теоретическая и прикладная экология, № 3, с. 73–78.
9. Schecter A., Ryan J., Papke O. (1994) Chemosphere, 29, 9–11, 2361.
10. Ryan J., Schecter A.J. (2000) Occup. Environ. Med., 42, 861.
11. Abraham K, Papke O, Gross A, Kordonouri O, Wiegand S, Wahn U, et al. (1998) Time course of PCDD/PCDF/PCB concentrations in breast-feeding mothers and their infants. Chemosphere.37, 1731–1741. doi: 10.1016/S0045-6535(98)00238-0.
12. Lorber M, Phillips L. (2002) Infant exposure to dioxin-like compounds in breast milk. Environ Health Perspect.110: A325–A332. doi: 10.1289/ehp.021100325.
13. Kreuzer PE, Csanády GA, Baur C, Kessler W, Pápke O, Greim H, Filser JG. (1997) 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and congeners in infants. A toxicokinetic model of human lifetime body burden by TCDD with special emphasis on its uptake by nutrition. Arch Toxicol.71(6):383–400.
14. LaKind JS, Berlin CM, Park CN, Naiman DQ, Gudka NJ. (2000) Methodology for characterizing distributions of incremental body burdens of 2,3,7,8-TCDD and DDE from breast milk in North American nursing infants. J Toxicol Environ Health A. 28, 59(8):605–639.
15. Smith AH. (1987) Infant exposure assessment for breast milk dioxins and furans derived from waste incineration emissions. Risk Anal.7(3):347–353.
16. Kerger BD, Leung HW, Scott PK, Paustenbach DJ. (2007) An adaptable internal dose model for risk assessment of dietary and soil dioxin exposures in young children. Toxicol Sci. 100:224–237.
17. Harrison N, Wearne S, Gem MG, Gleadle A, Startin J, Thorpe S, Wright C, Kelly M, Robinson C, White S, et al. (1998) Time trends in human dietary exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs in the UK.Chemosphere.;37(9–12):1657–1670
18. Carrier G, Brunet RC, Brodeur J. (1995) Modeling of the toxicokinetics of

- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in mammals, including humans. I. Nonlinear distribution of PCDD/PCDF body burden between liver and adipose tissues. *Toxicol Appl Pharmacol.* 131(2):253–266.
19. Patandin S, Weisglas-Kuperus N, Ridder MA, Koopman-Esseboom C, Staveren WA, Paauw CG, et al. (1997) Plasma polychlorinated biphenyl levels in Dutch preschool children either breast-fed or formula-fed during infancy. *Am J Public Health.* 87:1711–1714.
20. Humblet O, Sergeev O, Altshul L, Korrick SA, Williams PL, Emond C, Birnbaum LS, Burns JS, Lee MM, Revich B, Shelepchikov A, Feshin D, Hauser R (2011) Temporal trends in serum concentrations of polychlorinated dioxins, furans, and PCBs among adult women living in Chapaevsk, Russia: a longitudinal study from 2000 to 2009. *Environ Health* 10:62
21. Hauser R, Williams P, Altshul L, Korrick S, Peeples L, Patterson DG Jr, Turner WE, Lee MM, Revich B, Sergeev O (2005) Predictors of serum dioxin levels among adolescent boys in Chapaevsk, Russia: a cross-sectional pilot study. *Environ Health* 26,4(1):8.
22. Vandenberg L., Colborn T., Hayes T. et al. (2012) Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocr. Rev.* 33(3):378–455.
23. Sharpe R. Environmental/lifestyle effects on spermatogenesis (2010) *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* Vol. 365. p.p.1697–1712.
24. Zanden L., van Rooij I., Feitz W. et al. Aetiology of hypospadias: a systematic review of genes and environment (2012) *Hum. Reprod. Update.* Vol. 18, N2. p.p. 260–283.
25. Nguyen T., Nioi P., Pickett C. (2009) The Nrf2-Antioxidant Response Element Signaling Pathway and Its Activation by Oxidative Stress. *J. Biol. Chem.* Vol. 284. p.p. 13291–13295.
26. Galimova EF, Amirova ZK, Galimov SN. (2015) Dioxins in the semen of men with infertility. *Environ Sci Pollut Res Int.* v. 22, n.19, p.p. 14566–14569.
27. Schecter A., McGee H., Stanley J. et al. (1996) Dioxins and dioxin-like chemicals in blood and semen of American Vietnam veterans from the state of Michigan. *Am. J. Ind. Med.* V. 30. P.p. 647–654.
28. Qiang Ma, Xiaoqing He. (2012) Molecular Basis of Electrophilic and Oxidative Defense: Promises and Perils of Nrf2. *Pharmacol. Rev.* Vol. 64. p.p.1055–1081.
29. Edwards R.G. (1974) Follicular fluid // *J. Reprod. Fertil.* Vol. 37, N1. p.p. 89–219.
30. Lenters V., Portengen L., Smit L. et al. (2014) Phthalates, perfluoroalkyl acids, metals and organochlorines and reproductive function: a multipollutant assessment in Greenlandic, Polish and Ukrainian men. *Occup. Environ. Med.* 10.1136/oemed-2014–102264.

31. Akutsu K., Takatori S., Nozawa S. et al. (2008) Polybrominated diphenyl ethers in human serum and sperm quality. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80:345–350.
32. Liu P., Zhao Y., Zhu Y. et al. (2012) Determination of polybrominated diphenyl ethers in human semen. *Environ. Int.* 42:132–137.
33. Громенко Д.С. (2009) Особенности патогенеза идиопатической патозооспермии при мужской инфертильности. Автореферат дисс.на соискание степени д.м.н., СП-6.
34. Gromenko D.S., Galimov Sh. N., Amirova Z.K., Abdullina A.Z., Gromenko Yu., Galimova E.F. (2008) Gonadotoxic effect of polychlorobiphenils. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine.*, n. 8. c 26–31.
35. Berger R., Lefvre P., Ernest S. et al. (2014) Exposure to an environmentally relevant mixture of brominated flame retardants affects fetal development in Sprague-Dawley rats. *Toxicology.* 320:56–66.
36. Ernest S., Wade M., Lalancette C. et al. (2012). Effects of Chronic Exposure to an Environmentally Relevant Mixture of Brominated Flame Retardants on the Reproductive and Thyroid System in Adult Male Rats. *Toxicol. Sci.* 127: 496–507.

Амирова З.К., Сперанская О.А.

**НОВЫЕ СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СУПЕРТОКСИКАНТЫ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА**

Отпечатано в ГУП МО «Коломенская типография».
140400, г. Коломна, ул. III Интернационала, д. 2а.
ИНН 5022013940. Тел.: 8(496) 618-60-16, 618-69-33.
E-mail: bab40@yandex.ru, www.kolomna-print.ru
Тираж 200. Заказ 534.