



**Стокгольмская конвенция
о стойких органических
загрязнителях**

Distr.: General
1 November 2012

Russian
Original: English

Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей
Восьмое совещание
Женева, 15-19 октября 2012 года

**Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических
загрязнителей о работе его восьмого совещания**

Добавление

Оценка рисков по хлорированным нафталинам

На своем восьмом совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей в решении КРСОЗ-8/1 принял оценку рисков по хлорированным нафталинам на основе проекта оценки рисков, содержащегося в документе UNEP/POPS/POPRC.8/2. Текст оценки рисков с внесенными в него изменениями приводится в приложении к настоящему добавлению; его официальное редактирование не проводилось.

Приложение

ХЛОРИРОВАННЫЕ НАФТАЛИНЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА РИСКОВ

Подготовлена специальной рабочей группой по хлорированным нафталинам Комитета по рассмотрению СОЗ Стокгольмской конвенции

19 октября 2012 года

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Установочное резюме | 4 |
| 1. Введение | 5 |
| 1.1 Идентификационные данные химического вещества | 5 |
| 1.2 Вывод Комитета по рассмотрению в отношении информации, полученной в рамках приложения D | 7 |
| 1.3 Источники данных..... | 7 |
| 1.4 Статус данного химического вещества в рамках международных конвенций | 8 |
| 2. Сводная информация по характеристике рисков | 8 |
| 2.1 Источники | 8 |
| 2.1.1 Производство, торговля, запасы..... | 8 |
| 2.1.2 Виды использования | 9 |
| 2.1.3 Выбросы в окружающую среду | 9 |
| 2.2 Экологическая "судьба"..... | 11 |
| 2.2.1 Стойкость | 11 |
| 2.2.2 Биоаккумуляция..... | 13 |
| 2.2.3 Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния..... | 16 |
| 2.3 Воздействие | 17 |
| 2.3.1 Данные мониторинга окружающей среды | 18 |
| 2.4 Оценка опасности по соответствующим конечным параметрам | 20 |
| 3. Обобщение информации | 26 |
| 4. Заключение | 27 |
| Литература | 29 |
| Приложение 1 | 35 |
| Приложение 2 | 37 |
| Приложение 3 | 38 |
| Приложение 4 | 39 |

Установочное резюме

1. Хлорированные нафталины (ХН) являются галогенированными органическими соединениями. ХН подразделяются на восемь групп гомологов в зависимости от числа атомов хлора в молекуле. Эти группы гомологов обозначаются с помощью приставок «моно» и до «окта» (например, моноХН, диХН и т.д.). Физико-химические свойства сильно варьируются в зависимости от степени замещения атомов хлора. Вещества от три- до октаХН обладают сильной липофильностью, и их растворимость в воде и давление пара снижаются при повышении степени хлорирования. ДиХН слабо растворим в воде, тогда как высшие ХН имеют показатели растворимости в воде, составляющие несколько мкг/л.
3. Атмосферное окисление гидроксильными радикалами является возможным путем удаления ХН. Расчетный период полураспада в атмосфере веществ от диХН до октаХН составляет от 2,7 до 417 суток, что указывает на достаточную стойкость для переноса на большие расстояния
4. Результаты моделирования позволяют прогнозировать перенос на большие расстояния для нескольких гомологов. Считается, что вещества от ди- до пентаХН представляют собой соединения, подвергающиеся переносу вследствие их выделения в летучую фазу. Высокий потенциал загрязнения Арктики был также выявлен для соединений от ди- до пентаХН. Полученное по итогам моделирования расстояние переноса для тетраХН-47 составило 2271 км (при периоде полураспада в атмосфере десять суток). Кроме того ХН неоднократно обнаруживался в абиотических и биотических пробах во всем мире, в том числе в отдаленных регионах, таких как Арктика.
5. Для биоты (беспозвоночные и рыбы) Арктики характерно содержание от 0,3 до 6 мкг ХН/кг липидной массы, однако в этих отдаленных регионах зафиксированы отдельные концентрации до 69 мкг/кг липидной массы. Уровни ХН в биоте в других регионах имеют тот же порядок величин. Глобальные атмосферные уровни ХН составляют десятые доли пг/м³, как правило, 1,6 пг/м³ и 1-8 пг/м³ в арктическом воздухе.
6. ХН переносятся на более высокие трофические уровни и, таким образом, подвержены биоусилению в пищевых цепях. Такой перенос наблюдался в ходе полевых измерений высокохлорированных конгенов ХН (от тетра- до гептаХН) и был обусловлен селективным метаболизмом и биомагнификацией, которые объясняют различия в накоплении различных конгенов у разных видов. Показатели КБМ, КМПЦ и ТКМ для конгенов от тетра- до гептаХН, превышающие 1, были зарегистрированы в донных и пелагических пищевых цепях/сетях. В комбинациях "добыча-хищник", в том числе у птиц, продемонстрированы высокие показатели КБМ (до 90) для веществ от тетра- до гексаХН. Сходства в строении и, следовательно, аналогичные ожидаемые показатели биоаккумуляции и биомагнификации ХН и ПХБ были подтверждены несколькими исследованиями пищевых цепей пищевых сетей, которые продемонстрировали аналогичные или немного более низкие уровни потенциала биоаккумуляции ХН. Данные о наземных пищевых цепях в настоящее время отсутствуют.
7. Некоторые из этих активных соединений, как было продемонстрировано, подвержены накоплению и биоусилению в водных пищевых цепях (например, гексаХН-66/67), а пента-, гекса- и гептаХН являются одними из самых часто встречающихся гомологов в биоте. В окружающей среде встречаются достаточно высокие уровни ХН, способные вызывать аналогичные диоксину реакции в клетках в организмах диких рыб, что подтверждается эмпирическими данными. Кроме того, у морских свинок вещества от тетра- до гептаХН способны проходить барьер между кровью и мозгом, представляющий собой механизм, который защищает мозг от токсинов. Расчетная доля активности ХН в обеспечении общих токсических эквивалентов (ТЭ) диоксиноподобных соединений указывает на высокую долю содержания в донных пищевых цепях и значительный вклад в ТЭ у китообразных в окружающей среде Арктики.
8. Можно сделать вывод о том, что биоаккумуляция подтверждена для веществ от тетра- до гептаХН. Другие конгенеры также отвечают критериям в отношении биоаккумуляции с учетом КБК > 5000 для ди- и триХН и $\log K_{ow} > 5$ для окта-ХН. Данные мониторинга биоты на предмет содержания ди-, три- и октаХН ограничены, а в полевых исследованиях этих конгенов не зафиксировано КБМ > 1.
9. Несколько смесей Halowax проявили высокую токсичность при остром воздействии, при этом наблюдались последствия для развития у беспозвоночных и земноводных. Моделирование хронических значений токсичности для веществ от ди- до гептаХН позволяет предположить наличие вредного воздействия. Одной из основных проблем для водных и земных организмов является возможная токсичность некоторых конгенов ХН, аналогичная токсичности диоксинов. Токсичные свойства аналогичны свойствам других хлорсодержащих соединений, таких как ПХДД/ПХДФ и ПХД, ПБД и ПБДЭ, и в основном обусловлены индукцией ферментов цитохрома Р-450. Особенно активно токсичные свойства проявляются у гексаХН, а также у пента- и гептаХН, по сравнению с менее хлорированными соединениями.
10. ХН могут абсорбироваться через все пути воздействия и распространяются в организме человека, при этом оценочный период полураспада гексаконгенов ХН составляет от 1,5 до 2,4 года. Абсорбция, распределение, метаболизм и токсичность сильно зависят от типа изомера. ГексаХН являются одними из наиболее часто обнаруживаемых конгенов в человеческих образцах. Данные о хронической токсичности

конкретных конгенов у лабораторных животных отсутствуют. Сделан вывод, о том что ХН являются мощными фетотоксичными и тератогенными веществами, эффекты которых аналогичны эффектам других токсичных диоксиноподобных соединений. Кроме того, предполагается, что они могут вызывать эндокринные нарушения при очень низких концентрациях воздействия.

11. Наиболее важным путем воздействия на население, как предполагается, является пероральный прием с продуктами питания. Также сообщается о воздействии через питьевую воду и воздух. ХН были обнаружены в тканях, крови, молоке и жировых тканях человека. Была продемонстрирована плацентарная и лактационная передача гексаХН, что говорит о воздействии эти загрязнителей в ходе уязвимых стадий жизненного цикла человека. Потребление зараженной рыбы считается значимым путем воздействия ХН на организм человека.

12. На ХН может приходиться существенная доля в формировании ТЭ диоксиноподобных соединений в воздухе Арктики. ХН участвуют в формировании ТЭ у арктических млекопитающих, таких как тюлени и белухи, которые входят в состав рациона коренных народов. Было продемонстрировано, что жир и мясо тюленей и китов могут обеспечивать более чем 90% поступлений хлорорганических пестицидов и ПХД с пищей, что в некоторых случаях превышает величину допустимого суточного приема. Появляется все больше свидетельств неблагоприятного воздействия на здоровье коренных народов Арктики. Развивающийся плод особенно восприимчив к воздействию химических веществ, содержащихся в окружающей среде, включая эффекты воздействия смесей стойких, биоаккумулирующихся и токсичных веществ. Поэтому настоятельно рекомендуется уменьшать воздействие СОЗ на представителей коренных народов – на организм в целом, и на нервную систему в частности.

13. На основании имеющихся свидетельств, ХН (т.е. соединения от ди- до октаХН), вероятно, в результате их переноса на большое расстояние в окружающей среде приводят к значительным неблагоприятным последствиям для здоровья человека и окружающей среды, которые требуют глобальных действий.

1. Введение

14. Европейский союз и его государства-члены представили предложение о включении хлорированных нафталинов в Приложении А, В или С к Стокгольмской конвенции 10 мая 2011 года (UNEP/POPS/POPRC.7/2) вместе с подробными досье в обоснование этого предложения (UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3).

15. Хлорированные нафталины (ХН) 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, рассматриваемые в настоящем докладе, включают: дихлорированный нафталин (диХН), трихлорированный нафталин (триХН), тетрахлорированные нафталины (тетраХН), пентахлорированные нафталины (пентаХН), гексахлорированный нафталин (гексаХН), гептахлорированные нафталины (гептаХН), октахлорированные нафталины (октаХН). В плане строения они схожи с полихлорированными дифенилы (ПХД), которые были внесены в Стокгольмскую конвенцию с момента ее принятия в 2001 году.

16. В прошлом ХН использовались в составе веществ для сохранения древесины, в качестве добавки к краскам и моторным маслам, а также для изоляции кабелей и конденсаторов. Хотя использование прекращено, они также присутствуют в составе ПХД и непреднамеренно образуются в процессах сжигания и в промышленных установках.

17. В данном докладе обобщается имеющаяся информация о конгенерах ХН, включая экологическое поведение и токсикологические свойства конкретных конгенов, с учетом трудностей, возникающих ввиду обилия различных изомеров с разной степенью токсичности в технических смесях, коммерческих составах, а также в пробах окружающей среды, включая продукты питания.

1.1 Идентификационные данные химического вещества

Наименование и номер в реестре

| | |
|--|---|
| Общее наименование: | Хлорированные нафталины |
| Наименования и номера МСТПХ и номера 75 конгенов по реестру КАС: | См. приложение 1 |
| Синонимы: | ПХН, полихлорированный нафталин, ХН, хлорированные производные нафталина ^{1,2} |
| Номер по реестру КАС: | 70776-03-3 |

¹ UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3.

² АСТoR (2012).

18. В номенклатуре ХН, аналогично номенклатуре полихлорированных дифенилов, используется система нумерации, показанная на рисунке 1.1-1. Большинство промышленных ХН представляют собой смеси нескольких конгенов. В таблице А2-1 в приложении 2 отражен состав нескольких смесей Halowax в соответствии с аналитическими измерениями (данные адаптированы из Environment Canada, 2011 и Falandysz et al., 2008). К числу других коммерческих смесей и торговых наименований относятся: Basileum SP-70, Nibren wax D88, Nibren wax D116N, Nibren wax D130, Seekay wax R68, Seekay wax R93, Seekay wax R123, Seekay wax R700, Seekay wax RC93, Seekay wax RC123, Chlonacire wax 115, Chlonacire wax 95, Chlonacire wax 130 (Jakobsson and Asplund, 2000) и Cerifal Materials (Falandysz, 1998). Физическое состояние варьируется от легкоподвижной жидкости до твердого воска (IPCS, 2001).

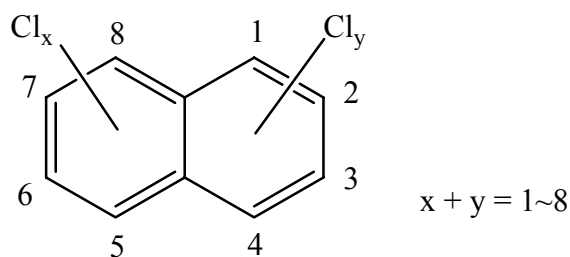
19. Существуют определенные проблемы в области анализа, связанные с точным определением ХН, однако современные методы схожи с аналитическими методами, используемыми для определения ПХД. Она основана на удалении атома углерода (из матрицы) и разделении на фракции с последующей газовой хроматографией высокого разрешения или масс-спектрометрией высокого разрешения (ГХВР/МСВР) при определении низших или высших ХН. Однако менее половины из возможных конгенов являются коммерчески доступными, поэтому меченные изотопами образцы ХН имеются только для нескольких конгенов; так, например, отсутствует меченый по углероду (^{13}C) триХН (Kucklick and Helm, 2006).

Строение

Молекулярная формула: $\text{C}_{10}\text{H}_{8-n}\text{Cl}_n$

Молекулярный вес: см. таблицу 1.1-1

Рисунок 1.1-1. Химическое строение с указанием системы нумерации атомов углерода и возможными позициями замещения атома хлора (источник: UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3)



Физические и химические свойства различных групп гомологов

20. Физико-химические свойства сильно меняются в связи со степенью замещения атомов хлора. Соединения от три- до октаХН являются очень липофильными с высоким $\log K_{ow}$ (> 5). Значения $\log K_{ow}$ в таблице 1.1-1 определены экспериментально, в то время как в приложении 1 приведены полученные в результате моделирования значения количественного соотношения структура-активность (КССА) моделируется значения (Puzyn und Falandysz, 2007). Получены меньшие модельные значения для более конгенов с более высокой степенью хлорирования.

21. 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. В отношении химических веществ с низкой растворимостью в воде измеренные значения имеют более высокую неопределенность (Environment Canada, 2011) (см. таблицу 1.1-1, значения в скобках представляют собой оценочные значения модели WSKOWWIN версии 1.41, EPISUITE). Puzyn et al. (2009) разработали модель КССА для оценки растворимости в воде, $\log K_{ow}$, K_{oa} , K_{aw} и постоянной закона Генри для всех 75 конгенов. Эти оценки растворимости в воде ниже, чем значения, приведенные в таблице 1.1-1. Значения для смоделированных конечных точек перечислены в приложении 1. Диапазоны $\log K_{oa}$ и $\log K_{aw}$ для различных групп гомологов риведены в таблице 1.1-1.

22. ХН в газовой фазе прикреплены к частицам в связи с их полуволучими свойствами. На константы закона Генри испарение с поверхности влажной почвы и воды ожидается для соединений от диХН до гексаХН (HSDB, 2012). УФ-спектры ХН демонстрируют сильные максимумы поглощения в диапазоне от 220 до 275 нм и слабые максимумы от 275 до 345 нм. Максимумы поглощения смещаются в сторону длинных волн по мере увеличения степени хлорирования (согласно Brinkman and Reumer, 1976, цитируется по Jakobsson and Asplund, 2000).

23. Чистые хлорированные нафталины представляют собой бесцветные, кристаллические соединения (Indian Institute of Science, 2011, информация, представленная Таиландом в соответствии с приложением Е).

Таблица 1.1-1. Отдельные физические и химические свойства (на основе данных из "Environment Canada, 2011")

| Конге- неры | Моле- куляр- ный вес (г/ моль) | Раствори- мость (мкг/л) ^a | Давление пара (Па) ^b (жидкость до темп. вскипа- ния, 25°C) | Постоян- ная закона Генри (Па·м ³ / моль, 25°C) ^c | Log K _{ow} ^d | Log K _{oa} ^e | Log K _{aw} ^e | Точка плавле- ния (°C) | Точка кипения (°C) |
|----------------|--|--|---|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| ДиХН | 197,00 | 137–862 (2713) | 0,198–0,352 | 3,7–29,2 | 4,2–4,9 | от 6,55 до 7,02 | от -2,83 до -1,98 | 37–138 | 287–298 |
| Три-ХН | 231,50 | 16,7–65 (709) | 0,0678– 0,114 | 1,11–51,2 | 5,1–5,6 | от 7,19 до 7,94 | от -3,35 до -2,01 | 68–133 | 274* |
| Тетра- ХН | 266,00 | 3,7–8,3 (177) | 0,0108– 0,0415 | 0,9–40,7 | 5,8–6,4 | от 7,88 до 8,79 | от -3,54 до -2,02 | 111–198 | Неизв. |
| Пента- ХН | 300,40 | 7,30 (44) | 0,00275– 0,00789 | 0,5–12,5 | 6,8 - 7,0 | от 8,79 до 9,40 | от -3,73 до -2,3 | 147–171 | 313* |
| Гекса- ХН | 335,00 | 0,11* (11) | 0,00157– 0,000734 | 0,3–2,3 | 7,5 - 7,7 | от 9,62 до 10,17 | от -4,13 до -3,04 | 194 | 331* |
| Гепта- ХН | 369,50 | 0,04* (2,60) | 2,78 x 10-4, 2,46 x 10-4 | 0,1–0,2 | 8,2 | от 10,68 до 10,81 | от -4,34 до -4,11 | 194 | 348* |
| Окта- ХН | 404,00 | 0,08 (0,63) | 1,5 x 10-6 | 0,02 | 6,42–8,50 | 11,64 | -5,21 | 198 | 365* |

Источник данных: IPCS (2001), если не указано иное.

^a Значения вне скобок экспериментально определены методом насыщения водного раствора (Oppehuizen et al. 1985.) для твердых конгенеров; значения в скобках получены с использованием модели WSKOWWIN-2000.

^b Источник: Lei et al. (1999).

^c Значения получены на основе Puzyn and Falandysz (2007).

^d Замеры Kow у источников: Oppehuizen (1987), Oppehuizen et al. (1985) (метод встряхиваемой колбы Bruggeman et al. (1982)), Lei et al. (2000) (метод обращенно-фазовой ВЭЖХ).

^e Оценки из Puzyn et al. (2009)

* Оценочное значение, рассчитанное по методикам, изложенным в Lyman et al. (1982).

1.2 Вывод Комитета по рассмотрению в отношении информации, полученной в рамках приложения D

24. Комитет по рассмотрению СОЗ провел оценку предложения в отношении хлорированных нафталинов (UNEP/POPS/POPRC.7/2) в соответствии с требованиями, содержащимися в приложении D к Стокгольмской конвенции, на своем седьмом совещании в Женеве. В решении КРСОЗ-7/2 Комитет пришел к выводу о том, что полихлорированные нафталины (от ди-до октахлорированных нафталинов) соответствуют критериям отбора, указанным в приложении D. Комитет также постановил создать специальную рабочую группу для дальнейшего рассмотрения предложения и подготовки проекта характеристики рисков в соответствии с приложением E к Конвенции.

1.3 Источники данных

25. Проект характеристики рисков основан на следующих источниках данных:

- предложение, представленное Европейским сообществом и его государствами-членами, которые являются Сторонами Конвенции (UNEP/POPS/POPRC.7/2, UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3), 2011.
- решение КРСОЗ-7/2 Комитета по рассмотрению СОЗ, 2011.
- информация, представленная в соответствии с приложением E к Конвенции Сторонами и наблюдателями: Азербайджаном, Болгарией, Гватемалой, Германией, Камеруном, Канадой, Кирибати, Китаем, Коста-Рикой, Латвией, Мексикой, Монако, Мьянмой, Нидерландами, Норвегией, Объединенной Республикой Танзания, Румынией, Сан-Томе и Принсипи, Соединенными Штатами Америки, Таиландом, Швецией, Эстонией, Японией, Международной сетью по ликвидации СОЗ (ИПЕН) и Совета инуитов Заполярья (СИЗ).

данная информация, размещенная на веб-сайте Конвенции.

(<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Followup/CNAnnexEinformation/tabid/2466/Default.aspx>).

- International Programme on Chemical Safety, Chlorinated Naphthalenes, Concise International Chemical Assessment Document 34, World Health Organization. Geneva, 2001.
(<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad34.pdf>)

- e) Crookes, M. and Howe, P. 1993. Environmental hazard assessment: Halogenated naphthalenes. Building Research Establishment, Toxic Substances Division, Directorate for Air, Climate and Toxic Substances, Department of the Environment Report No TSD/13
- f) Environment Canada 2011, Ecological screening assessment report on chlorinated naphthalene, June 2011 (http://www.ec.gc.ca/ese-ees/835522FE-AE6C-405A-A729-7BC4B7C794BF/CNs_SAR_En.pdf)
- g) AMAP 2004, Arctic Monitoring and Assessment Programme 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Oslo, Norway, 2004 (<http://www.amap.no/assessment/scientificbackground.htm>)

26. В дополнение к этим источникам информации был проведен поиск литературы в открытых базах данных, в которых имеется недавняя научная литература. Были использованы следующие базы данных: ACToR database (<http://www.epa.gov/actor/>), Pubmed (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?DB=pubmed>), SRC databases (<http://www.srcinc.com/what-we-do/free-demos.aspx>), OECD eChemPortal (http://www.echemportal.org/echemportal/index?pageID=0&request_locale=en), TOXNET (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>), The Carcinogenic Potency Database (<http://potency.berkeley.edu/cpdb.html>), NITE DataBase (<http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>), GESTIS (<http://www.dguv.de/ifa/en/gestis/stoffdb/index.jsp>), WHOLIS WHO (<http://dosei.who.int>), IPCS Inchem (<http://www.inchem.org/>), PAN pesticide database (<http://www.pesticideinfo.org/>), Google scientific search (<http://scholar.google.com>).

27. Как правило, критерии поиска включают наименование или номер КАС химического вещества и/или сочетание технических критериев в связи с большим количеством записей. По той же причине предпочтение при выборе отдавалось обновленным научным статьям. Приведенные выше сообщения содержали отдельные ссылки, которые не перечисляются отдельно в настоящем проекте характеристики рисков, если не указано иное.

1.4 Статус данного химического вещества в рамках международных конвенций

28. Хлорированные нафталины регулируются ограниченным числом международных договоров и конвенций:

- a) в декабре 2009 года в решении 2009/2 было предложено включить ХН в приложение I (запрещение производства и использования) к Орхусскому протоколу о стойких органических загрязнителях (СОЗ) к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Поправка вступит в силу, когда ее примут две трети Сторон
- b) Комиссия ОСПАР включила ХН в Перечень химических веществ, в отношении которых требуются безотлагательные меры (к июню 2003 года). Более подробная информация опубликована на сайте <http://www.ospar.org/>
- c) отходы, содержащие ХН характеризуются как опасные отходы в соответствии с Приложением VIII к Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением.

2. Сводная информация по характеристике рисков

2.1 Источники

2.1.1 Производство, торговля, запасы

29. Следует отметить, что объем данных о производстве и использовании за пределами региона ЕЭК ООН весьма невелик. Это обстоятельство сильно затрудняет оценку выбросов ХН в глобальном масштабе.

30. ХН производились для технического применения уже в первом десятилетии XX века, например, в качестве диэлектриков, для повышения огнестойкости или для защиты бумаги и ткани, в том числе широко использовались для обработки бумажных вставок в противогазы в годы Первой мировой войны (Hayward, 1998). Их производство сократилось после Второй мировой войны, когда они были постепенно замещены пластмассами (в целях изоляции) и ПХД. Тем не менее, ХН оставались распространенными химическими веществами до 1970-х годов (AMAP, 2004), при этом в 1920-е годы годовой объем производства по всему миру составлял 9000 тонн (Jakobsson and Asplund, 2000, цитируется по AMAP, 2004). Имеется ограниченный объем точной информации об производстве ХН, в отличие от соответствующих показателей для ПХД: при условии, что объем производства ХН не превышал одной десятой части производства ПХД (Beland and Geer 1973, цитируется по Hayward, 1998), в работе Hayward (1998) указывается приблизительный общий объем от 50 000 до 150 000 тонн ХН, произведенных в США в 1910-1960 годах (Hayward, 1998; Bogdal et al., 2008: 130 000 тонн). В США производство ХН значительно сократилось после 1977 года, и в 1978 году годовой объем составил 320 тонн (IPCS, 2001). Снижение объемов производства было обусловлено уже растущим в те времена объемом свидетельств того, что ХН являются загрязнителями в глобальном масштабе

(UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3). Интересно отметить, что атмосферные концентрации ХН во многих местах по всему миру на порядок ниже, чем концентрации ПХД на тех же участках (Lee et al. 2007), что хорошо коррелирует с соотношением между оценками объемов производства ПХД и ХН (см. выше).

31. Аналогичным образом, пробы донных отложений в Соединенном Королевстве указывают на заметное увеличение выбросов ХН с начала 1940-х годов с максимальными значениями в конце 1950-х - середине 1960-х годов и четырехкратным снижением после этого пика (Gevao et al., 2000). Полученные результаты соответствуют выводам работы Bogdal et al. (2008), авторы которой отметили пик в середине 1950-х в пробах донных отложений из альпийских озер Швейцарии.

32. Оценки общего объема ХН, произведенных по всему миру к данному моменту, варьируются в пределах 200 000-400 000 тонн (AMAP, 2004) и 150 000 тонн (около одной десятой части всех произведенных ПХД (Brinkman & De Kok, 1980, цитируется по Falandysz, 1998).

33. Коммерческие ПХД также содержат следы ХН (0,01-0,09%: Falandysz, 1998, Kannan et al., 2000, Yamashita et al., 2000). Согласно Noma et al. (2005) примеси хлордибензо-п-диоксинов были обнаружены во всех исследованных составах Halowax (указан диапазон от 1,5 до 370 нг/г).

34. На сегодняшний день предполагается, что производство ХН прекращено, хотя в 2003 году загрязненные продукты еще присутствовали на рынке (Yamashita et al., 2003, цитируется по: Bidleman et al., 2010), при этом ХН-содержащие продукты или технические составы ХН были обнаружены в Японии (Falandysz et al., 2008). В сообщениях из Японии содержится предположение о том, что составы ХН для лабораторного и научного применения, возможно, были импортированы поставщиками из Канады и Соединенного Королевства в конце 1990-х годов (Yamashita et al. 2003, Falandysz 2003, цитируется по Santillo and Johnston, 2004).

35. В недавнем исследовании, проведенном китайскими авторами, указано, что отсутствует информация о производстве технических составов ХН в Китае (Pan et al., 2011), однако имеется недавняя информация о небольшом объеме производства (точная цифра не указан) октаХН для научных целей в провинции Цзянсу (China, 2011).

2.1.2 Виды использования

36. ХН использовались в основном ввиду их химической инертности, в том числе пониженной горючести, имеющихся у них (электро) изоляционных свойства и сопротивления, в том числе устойчивости к биоразложению, а также биоцидных свойств; эти свойства и сферы применения аналогичны ПХД, которыми они были постепенно замещены после Второй мировой войны (см. также Nauward, 1998).

37. Ниже перечислены некоторые из многочисленных (бывших) видов применения ХН (IPCS 2001).

Конгенеры с малой степенью хлорирования:

Менее хлорированные (моноХН и смеси моно- и диХН) конгенеры использовались для производства химических устойчивых калибровочных жидкостей и для герметизации механизмов, в качестве жидких теплоносителей, специальных растворителей с высокой температурой кипения, для растворения красок, в качестве добавок в картер двигателя, а также в качестве ингредиентов в автомобильных присадках. МоноХН также использовался в качестве сырья для производства красителей и в качестве консерванта для древесины, имеющего фунгицидные и инсектицидные свойства.

Конгенеры с высокой степенью хлорирования:

38. Наиболее важными областями, исходя из объема применения, были: изоляция и укрепление огнестойкости кабелей, консервация древесины, добавки в масло для двигателя и трансмиссии, производство соединений для производства гальванического покрытия, использование в качестве сырья для производства красителей, закрепителей для окрашивания, диэлектрическая пропитка конденсаторов, а также производство масел для определения коэффициента преломления. Использование ХН для защиты древесины было распространено в 1940-х и 1950-х годах, однако в США они больше не используются для этой цели. Другие виды применения включали (NICNAS, 2002): закрепление герметизирующих составов в электронной и автомобильной промышленности, временное связывание материалов при покрытии пропитке бумаги, крепление керамических компонентов, литейные материалы для сплавов, смазочные материалы для шлифовки и резки, сепараторы в аккумуляторах и гидроизолирующие герметики. Агентство по охране окружающей среды США указывало, что ХН по-прежнему используются в США в очень небольших количествах (около 15 т/год в 1981 году), в основном, для производства масел для определения коэффициента преломления и в качестве диэлектриков для конденсаторов. АООС США отметило, что наиболее вероятными новыми видами применения ХН могут быть использование в качестве промежуточных продуктов при производстве полимеров и в качестве пропитки для придания огнезащитных свойств пластмассам (IPCS, 2001).

2.1.3 Выбросы в окружающую среду

39. Как упоминалось выше, сведения о производстве и использовании за пределами региона ЕЭК ООН весьма скудны.

40. В работе IPCS (2001) *сделан вывод о том, что сжигание отходов и удаление ХН-содержащих изделий являются основными источниками поступления ХН в окружающую среду*. Bolscher et al. (2005) полагают, что сжигание клинических, бытовых и промышленных отходов является основным источником ХН в окружающей среде. В регионе ЕЭК ООН непреднамеренные выбросы ХН при удалении отходов путем сжигания считаются наиболее важным источником поступления этого вещества (Denier Van Der Gon et al., 2007). Большая часть отходов удаляется путем сжигания в клинических, бытовых и промышленных установках. По оценке, приводящейся в работе Weem (2007), 74% от общего объема выбросов ХН в Европе обусловлено сжиганием отходов. Аналогичным образом, Lee et al. (2007) считают процессы сжигания наиболее важным источником поступления ХН. По данным Denier Van der Gon et al. (2007), еще в 2000 году в европейском регионе ЕЭК ООН годовой объем выбросов ХН составлял одну тонну, причем более 80% из этого объема приходилось на сжигание. Сжигание бытовых и специальных отходов, а в более общем плане, высокотемпературные процессы, такие как сжигание, обжиг и вторичная переработка металла, также рассматриваются как важные источники другими авторами (IPCS, 2001, Falandysz, 1998). В работе Falandysz (1998) приводится оценка ежегодного общемирового объема выбросов вследствие сжигания 10-100 кг и суммарного (за все время производства) общемирового объема выбросов вследствие сжигания 1-10 тонн ХН.

41. Также предполагается, что ХН образуются непреднамеренно с использованием механизмов, аналогичных механизмам образования дибензодиоксинов и -фуранов (NICNAS, 2002, Bolscher et al., 2005): они образуются в ходе вторичной выплавки цветных металлов (где условия производства включают использование высоких температур, хлорсодержащих рециркулированных материалов и каталитических функций металлов, например, меди (Kannan et al., 1998, Va et al., 2010). В работе Va et al. (2010) рассчитаны коэффициенты выбросов 428,4 нг ТЭ на тонну вторичной меди (алюминия: 142,8, цинка: 125,7, свинца: 20,1). Сообщается, что производство цемента и магнезии и переработка алюминия являются дополнительными источниками непреднамеренного образования ХН (Environment Canada, 2011). При коксовании также могут образовываться выбросы ХН в объеме 0,77-1,24 ТЭ на тонну кокса (Liu et al., 2010). Таким образом, в регионе ЕЭК ООН непреднамеренные выбросы ХН производятся в промышленном секторе, однако эти выбросы составляют лишь около 1/7 от объема выбросов, образующихся вследствие сжигания отходов, и примерно равны объему выбросов вследствие других процессов сжигания (Denier van der Gon et al., 2007). Соответственно, в рамках ЕЭК ООН на промышленность приходится около 10% выбросов, а на сжигание в жилом, коммерческом и других секторах – 11% от общей величины выбросов ХН. Оставшаяся доля делится между сектором бытовой тепло- и электрогенерации и отраслью производства и использования растворителей (Denier Van Der Gon et al., 2007). Существует потенциал выбросов, связанных с бывшими видами использования (ХН или примесей в технических ПХД), в результате поступления со свалок или выделения из старой техники, однако их вклад в текущий объем выбросов ХН с трудом поддается оценке.

42. Другим источником непреднамеренного поступления является высвобождение ХН, присутствующих в следовых количествах в ПХД; весьма приблизительно их содержание во всех когда-либо произведенных продуктах Arochlор и Clophen можно оценить в 0,1 тыс. тонн (Falandysz, 1998). Denier Van Der Gon et al. (2007) указывают, что образование ХН при производстве ПХД также может быть потенциальным источником поступления ХН.

43. Кроме того, имеются указания (характеристики типовых конгенов) на образование ХН на промышленных объектах по производству хлора с применением хлорщелочной технологии, на что указывают высокие концентрации ХН в организме рыбы, выловленной вблизи бывшего предприятия по производству хлорщелочи (Kannan et al., 1998). Хотя в одном ранее проведенном исследовании указывалось, что диХН образуются при низких концентрациях как побочные продукты в процессе хлорирования питьевой воды (Shiraishi et al. 1985 in Environment Canada, 2011), в новейшей литературе не приводятся подтверждения этого вывода (Environment Canada, 2011).

44. В таблице А2-2 в приложении 2 перечислены характерные схемы распределения гомологов ХН у различных источников в сравнении с моделями распределения ХН в атмосфере отдаленных районов. Наиболее распространенными конгенерами в воздухе Арктики являются триХН (45-65% от суммарного содержания ХН) и тетраХН (20-47%); за ними следуют пентаХН (примерно 10%) и оставшиеся фракции более высокохлорированных гомологов. Обнаружено, что концентрации ХН в воздухе у находящихся в высоких широтах арктических станций ("Алерт", Канада и "Дунай", Россия) увеличиваются зимой, весной и осенью, следуя динамике арктической дымки (Harner et al., 1998; Helm and Bidleman, 2003, АМАР, 2004, Helm et al. 2004, Bidleman, 2010). Анализ конгенов показывает, что ХН у станции "Алерт" появляются, в основном, из источников, связанных с испарением, тогда как появились, которые будут получены в основном из источников испарения, в то время влияние сжигания более очевидно у субарктической станции "Нью-Олесунн", Норвегия. В течение трехмесячного периода отбора проб на ХН, связанный со сжиганием, пришлось 4,8% ΣХН у станции "Алерт" 19% ΣХН у станции "Нью-Олесунн" (Bidleman, 2010).

2.2 Экологическая "судьба"

45. Для прогнозирования наиболее вероятных экологических сред, в которых могут обнаруживаться ХН, была использована модель летучести уровня III. ХН, как правило, остаются в воздухе или распределяются в почве, если поступают только в воздух. ХН, как правило, остаются в воде или распределяются в осадочных отложениях, если поступают только в воду (в зависимости от конкретной группы гомологов) (Environment Canada, 2011; подробная информация представлена в таблице А3-1 в приложении 3).

2.2.1 Стойкость

Абиотическое разложение

46. По данным Lyman et al. (1990) (цитируется в HSDB, 2012) галогенированные ароматические углеводороды, как правило, устойчивы к водному гидролизу. Поэтому предполагается, что все конгенеры не подвергаются гидролизу в воде.

47. Экспериментальные данные по водному фотолузу ХН в растворе метанола при 30°C свидетельствуют, что дехлорирование и димеризация являются основными путями реакции (IPCS, 2001) в зависимости от позиции замещения (пери-замещение чаще всего приводит к появлению дехлорированных продуктов, тогда как испытывающие меньшие пространственные затруднения ХН образуют димерные продукты). Для объяснения наблюдаемых продуктов было предложено использовать механизм действия свободных радикалов. Была обнаружена меньшая скорость реакции у более высокохлорированных нафталинов. Järnberg et al. (1999) исследовали фотолузу метанолового раствора Halowax 1041 с использованием естественного солнечного света. Авторы обнаружили общий сдвиг в сторону менее хлорированных соединений, в частности селективные потери 1,8-замещенных конгенеров (особенно в отношении ХН-22, ХН-35, ХН-38, ХН-62, ХН-53 и ХН-69).

48. Как указано в IPCS (2001), аналогичные реакции могут происходить в окружающей среде, однако на основе этой информации их вклад в уменьшение объемов ХН в водных средах, на поверхности почвы или в воздухе не может быть оценен (например, во всех экспериментах использовался метанол и отсутствовало определение квантового выхода и скорости реакции). Järnberg et al. (1999) предположили, что фотолузу изменяет схему распределения конгенеров, что должно быть принято во внимание при сравнении характеристик распределения конгенеров ХН и проб окружающей среды. Однако этот вывод не был подтвержден анализом содержания конкретных конгенеров в исторических образцах почвы в Соединенном Королевстве (Meijer et al., 2001), что позволяет сделать предположение о второстепенной роли фотолузы.

49. Что касается фотоокисления в атмосфере, в работе Crookes and Howe (1993) (цитируется в документе UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3) сообщается о периоде полураспада 2,7 суток (на основе допущения о типичной концентрации гидроксильных радикалов в атмосфере 5×10^5 молекул/см³) по итогам эксперимента с диХН в смоговой камере. Этот результат ниже смоделированных данных четырехдневного испытания с использованием АОРWIN v1.92, EPISUITE. Для других соединений были спрогнозированы следующие периоды полураспада (25°C, концентрация ОН 5×10^5 ОН/молекул/см³) по группам: 4 суток для диХН, 8 суток для триХН, 18 суток для тетраХН, 39 суток для пентаХН, 86 суток для гексаХН, 189 суток для гептаХН и 417 суток для октаХН. Puzyn et al. (2008a) пришли к выводу о том, что основными факторами, влияющими на стойкость ХН в воздухе, является степень хлорирования и схема замещения.

50. Кроме того, полулетучие вещества распределяются по адсорбционной или даже абсорбционной схеме на частицы или аэрозоли (Harner and Bidleman, 1998), поэтому реальное атмосферное значение полураспада может быть на несколько порядков выше (European Commission, 2003).

Биотическое разложение, включая информацию о механизмах разложения

51. Согласно Falandysz (2003), термодинамические показатели конгенеров ХН указывают, что стойкость к биотическому разложению постепенно снижается от октаХН до диХН. Это подтверждается также в работе Thailand (2011), согласно которой стойкость ХН в окружающей среде увеличивается с увеличением степени хлорирования.

52. В исследовании Environment Canada (2011) приводится расчет КССА на предмет быстрой биоразлагаемости с использованием модели BIOWIN (EPI SUITE). Для соединений от тетраХН до октаХН прогнозируется отсутствие способности к биоразложению и примерный период полураспада в воде ≥ 182 суток. Имеются противоречивые результаты моделирования BIOWIN для диХН и триХН. В целом, отсутствие способности к быстрому биоразложению, определенное по модели BIOWIN, представляется более вероятным, чем прогнозы о быстрой биоразлагаемости (ЕСНА, 2008).

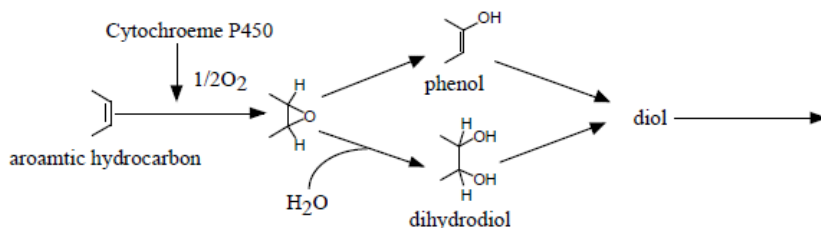
53. В исследовании Vulykh et al. (2005) приводится расчет с использованием многосредовой модели МСЦЭ-СОЗ³ на предмет определения общей стойкости, выраженной в виде периода полураспада в окружающей среде. Расчет показал, что в отношении тетраХН-47 период полураспада в воде имеет наибольшее значение для оценки времени его сохранения в окружающей среде. Период полураспада в окружающей среде составил 3,2 месяца, тогда как для различных сред – воздуха, воды и почвы – расчетные значения составили 0,3, 12 и 57 месяцев, соответственно.

54. Согласно Fennell (2004), ХН может подвергаться восстановительному дехлорированию штаммами Dehalococoides. При исследовании тетраХН-27 в первую очередь дехлорированию подвергся неустановленный конгенер диХН.

55. В работе Kitano et al. (2003) описано аэробное разложение диХН в жидкой культуре с присутствием бело-красной плесени *Phlebia lindtneri*, которая обладает хорошо известной способностью разрушать стойкие органические загрязнители, такие как диоксины, производные дифенилов и полициклические ароматические углеводороды. ДиХН был трансформирован путем преобразования оксида в моно- и/или дигидроксилированные ХН и ХН-дигидродиол (см. рисунок 2.2.1-1). В работе Mori et al. (2009) также продемонстрирована 70-процентное разложение 1,2,3,4-тетраХН через 14 суток с использованием того же организма. Образование дехлорированных продуктов разложения не наблюдалось.

56. Эти исследования биоразложения ХН (имеются для диХН и одного тетраХН) носят ограниченный характер, причем они касаются потенциального разложения в благоприятных лабораторных условиях. Эти исследования не соответствуют стандартам и процедурам, содержащимся в руководящих принципах испытаний, которые используются для оценки биоразложения в целях регулирования. Данные о полевых исследованиях разложения отсутствуют.

Рисунок 2.2.1-1. Возможные пути метаболизма диХН (источник: Kitano et al., 2003)



| | |
|----------------------|---------------------------|
| Cytochrome P450 | Цитохром P450 |
| aromatic hydrocarbon | ароматический углеводород |
| phenol | фенол |
| dihydrodiol | дигидродиол |
| diol | диол |

57. В ходе 28-дневного анализа биоразложения с использованием посева надосадочной жидкости и осадка сточных вод не зафиксировано изменения состава конгенов от тетра- до гексаХН смеси Halowax-1041. В отношении низкохлорированных ХН сделать выводы невозможно по причине отсутствия аналитических измерений (Järnberg et al., 1999). Согласно NITE (2012) соединения от три- до пентаХНне поддаются легкому биологическому разложению при проведении эксперимента в соответствии со стандартом ОЭСР TG 301C.

58. В работе Ishaq et al. (2009) показано, что схема распределения конгенов ХН в анаэробных отложениях фьордов с предшествующим обильным поступлением ХН остается почти постоянной, независимо от глубины отложений, в то время как абсолютное загрязнение хронологически увеличивается с увеличением глубины. Постоянство схемы распределения конгенов ХН позволяет сделать предположение об отсутствии предпочтительного пути разложения отдельных конгенов, наличие которого можно было бы прогнозировать на основе исследований биоразложения.

59. Этот вывод подкрепляется анализом на предмет содержания ХН в донных отложениях из пригородных озер на северо-западе Англии (Gevaot et al., 2000). Не было обнаружено существенных различий в характеристиках гомологов. Тем не менее, в документе не приводится статистический анализ различных конгенов по различным слоям отложений. В работе Environment Canada (2011) указан расчетный период полураспада (кинетический показатель первого порядка) для соединений от три- до гептаХН (данные по моно-, ди-и октаХН отсутствуют), превышающий один год. Расчет был основан на теоретически рассчитанном показателе ДТ50, составляющем один год, в результате чего была получена расчетная

³ http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=24&Itemid=36&00abd285a5050fb401a1aac822a594df=6bbabc123f107cde5c62ea15af773e27.

концентрация в 1962 году, являющаяся нереально высокой по сравнению с данными проб 1995 года. Таким образом, было сделано предположение о том, что ДТ50 должен превышать один год.

60. Что касается почвы, Meijer et al. (2001) исследовали динамику ХН остатков на двух участках почвы в Соединенном Королевстве (на один из них в 1968 году сливался шлам, содержащий ХН). В работе Environment Canada (2011) на основе этих данных рассчитаны периоды полураспада. Пробы были взяты в 1972 и 1990 годах. Были вычислены следующие значения: 7,4 года для триХН, 13,1 года для тетраХН и 35,3 года для пентаХН. Гекса-и гептаХН не продемонстрировали значительного снижения концентрации. За основу для расчетов была взята кинетическая реакция первого порядка. Тем не менее, в отношении конгенеров, связанных со сжиганием, была выявлена повышенная динамика (при расчете массового соотношения по гомологическим группам) в контрольных почвах, что дает основание для предположения о продолжении сбросов в этот участок и может повлиять на результаты расчетов, касающихся разложения.

61. В работе De Kok et al. (1983) (цитируется по Crookes and Howe, 1993) определена высокая стабильность конгенеров ХН ввиду их идентичного распределения в загрязненной почве по сравнению с показателями распределения Halowax-1013 по прошествии 10-15 лет.

62. Существует несколько наборов свидетельств, позволяющих сделать вывод о стойкости веществ от три- до октаХН: устойчивость к гидролизу в силу химического строения, сведения о фотолитизе, имеющие незначительную актуальность в условиях окружающей среды, прогнозный период полураспада в воде ≥ 180 суток, прогнозный период полураспада в почве > 1 года, эмпирические данные на основе ранее взятых проб, подтверждающие период полураспада в отложениях (для веществ от три- до гептаХН) и почве (для веществ от три- до гептаХН) > 1 года. Кроме того, данные мониторинга соединений от три- до октаХН в абиотических (и биотических) матрицах в Арктике и Антарктике (см. раздел 2.2.3) служат свидетельством того, что эти соединения являются стойкими, переносятся на большие расстояния и загрязняют среду в отдаленных районах. Таким образом, можно сделать вывод, что вещества от три- до октаХН соответствуют критериям стойкости.

63. В отношении стойкости диХН смоделированные прогнозы оказались двусмысленными, а экспериментальные исследования указывают на подверженность биodeградации, хотя эти данные не являются достаточными для углубленной оценки. Имеется небольшое количество данных о мониторинге этих соединений, отчасти в силу того, что она не были включены в перечень соединений, подлежащих аналитическому обнаружению. Тем не менее, опираясь на совокупность данных и экспертную оценку, может считаться, что диХН также являются стойкими.

2.2.2 Биоаккумуляция

64. Для оценки способности ХН к биоаккумуляции было использовано несколько источников.

Отборочная оценка на основе физико-химических свойств

65. Значения $\log K_{ow}$ для ХН находятся в диапазоне от 4,2 до 8,5. Таким образом, эти значения четко указывают на потенциал биоаккумуляции. Кроме того, в дополнение к информации о $\log K_{ow}$ имеются сведения о $\log K_{oa}$ (коэффициент разделения октанол-воздух) для всех 75 конгенеров (см. приложение 1). Как полагают Kelly et al. (2004), у дышащих воздухом организмов выделение при дыхании происходит посредством липидно-воздушного обмена, и величина такого обмена снижается с увеличением K_{oa} , при этом биомагнификация прогнозируется для многих млекопитающих при $\log K_{oa}$ выше 5. На основании диапазона $\log K_{ow}$ от 4,2 до 8,5 и диапазона $\log K_{oa}$ от 5,9 до 11,6 следует ожидать наличия у ХН высокой способностью к биоаккумуляции у дышащих воздухом организмов и водных организмов ($\log K_{ow}$ выше 2 и $\log K_{oa}$ выше 5, согласно ЕСНА, 2008).

Исследование биоконцентрации и биоаккумуляции у водных организмов

66. Имеются экспериментальные исследования КБК для нескольких конгенеров ХН (за исключением гексаХН), в которых приводятся показатели в диапазоне от 2300 до 34 000 (Crooke and Howard, 1993, IPCS, 2001 and Environment Canada, 2011).

67. Orperhuizen et al. (1984) приводят в своих исследованиях значения КБК диХН у *Paecilia reticulata*, составляющие от 2300 до 11 000 для триХН-21, 33 000 для тетраХН-27, 34 000 для тетраХН-42 и 25 000 для тетраХН-43. Поглощения гепта- и октаХН не наблюдалось. Эксперимент сопровождался высокой смертностью (50% через 7 суток). В отношении тетраХН в течение 7 суток не удалось достичь стационарного состояния, поэтому значения КБК, вероятно, занижены.

68. КБК у *Oncorhynchus mykiss* составил 5600 для диХН-5, 5100 для тетраХН-27 и 330 для октаХН, по данным Oliver and Niimi (1984, 1985). В качестве дополнительного растворителя использовался метанол. В исследовании Matsuo (1981) приводятся значения \log КБК для три-, тетра- и пентаХН, составляющие 3,76, 9,94 и 4,00 (исследование на виде *Surginus carpio*). Однако никаких подробностей эксперимента не приводится, а цитируемый источник также не содержит дополнительной информации. Согласно NITE (2012),

значения КБК для веществ от триХН до пентаХН у карпа (*Cyprinus carpio*) составили 5600-11 800 при концентрации 0,05 ч.н.м. и 4400-8500 при концентрации 0,005 ч.н.м. в течение 8 недель воздействия.

69. Orperhuizen et al. (1985) предположили, гепта-и октаХН не поглощаются рыбой в связи с их молекулярным диаметром, превышающим 0,95 нм (влияние пропускной способности мембраны на механизм биоконцентрации). Однако второй результат, приведенный в работе Oliver and Niimi (1985), указывает на возможность поглощения. Кроме того, в работе ЕСЕТОС (2005) рекомендуется не использовать данные о молекулярной массе и размерах по отдельности для подтверждения отсутствия биоаккумуляции. В работе Falandysz and Rappe (1996) показано, что биологические мембраны проницаемы даже для ХН с большим молекулярным весом, таких как гептаХН.

70. Биоаккумуляция изучалась также на беспозвоночных, обитающих в осадочных отложениях (*Tubifex tubifex* и *Limnodrilus hoffmeisteri*) с использованием активированного ила (1300 нг тетраХН-27/ г сухого веса) в течение 79 дней после очищения. По результатам измерения получены КБК 21 000 и период полураспада при очищении 30 суток (Crookes and Howe, 1993). Тем не менее, КБА был рассчитан как соотношение концентрации в организме червей и концентрации внутриводной воды вместо того, чтобы, как рекомендовано в руководящих принципах испытаний ОЭСР, учитывать концентрацию исследуемого вещества в осадке. Таким образом, результат, вероятно, является завышенным.

71. Таким образом, полученные экспериментальные КБК для ди-, три-, тетра- и пентаХН превышают 5000. Значение КБК для гептаХН равно нулю, а КБК для октаХН превышает 5000. Информация о КБК для гексаХН отсутствует. Тем не менее, поглощение из рациона двух групп гомологов возможно, и данные мониторинга (Gewurtz, 2009) подтверждают, что наличие остатков гептаХН и октаХН в тканях рыбы (форель). В целом для веществ с $\log K_{ow} > 5$ прогнозируется, что поглощение из рациона, вероятно, будет гораздо более значительным, чем поглощение из воды (Arnot and Gobas 2003, цитируется по Environment Canada, 2011).

72. Tyskland et al. (1998) изучили накопление ХН из рациона у лосося (*Salmo salar*) при различных дозах Halowax 1001, 1014 и 1051 (0,1 мкг/г, 1 мкг/г, 2 мкг/г и 10 мкг/г корма) в течение 17 недель. Уровни ХН увеличивались в зависимости от дозы, при этом доминировали пента-, гекса-и гептаХН. ХН-42, ХН-58, ХН-61, ХН-66, ХН-67 и ХН-69 продемонстрировали показателю КБМ > 1 и < 2 при дозе в рационе 2 мкг/г. Akerblom et al. (2000) установили максимальный КБМ для пента-и гексаХН (КБМ для ХН-66/67, составляющий 2,1) после 41 недели исследования балтийского лосося (*Salmo salar*) при воздействии через рацион.

Исследования токсикокинетики и метаболизма

73. Коэффициенты поглощения ХН-66, ХН-67, ХН-71, ХН-73 и ХН-75 из рациона (радужная форель) у северной щуки достигали от 63% до 78% для гексаХН, 68% для гептаХН и 35% для октаХН (Burgeau et al. 1997, цитируется по Jakobsson and Asplund, 2000).

74. Метаболизм ХН зависит от конкретного конгенера и организма, как установлено в ходе анализа схем распределения гомологов в пищевых цепях, проделанного исследователями (например, Lundgren et al. 2002, Helm et al. 2008, Falandysz 1998).

75. Как указано в Falandysz et al. (2003), ХН, не имеющие незамещенных хлором соседних атомов углерода (ХН-NVC) более устойчивы к биотрансформации и, следовательно, имеют тенденцию к биоаккумуляции в пищевой цепи. Иными словами, способность к метаболическому разложению ХН возрастает с увеличением числа незамещенных соседних атомов углерода. Следующие конгенеры относятся к ХН-NVC: ХН №№. 42, 52, 58, 60, 61, 64, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75. Helm et al. (2008) предложили исключить из этого ряда ХН-73, -74 и -75 на основе полученных ими данных (исследование пищевой сети озеро Онтарио).

76. В работе Orperhuizen et al. (1985) рассчитан период полураспада в организме рыб от 4 до 6 суток для диХН, 8 суток для триХН-21, и от 7 до 30 суток для тетраХН. По данным IPCS (2001) период полураспада в организме человека составляет несколько лет, что говорит о высокой биоаккумуляции. Более подробная информация об АРМВ (адсорбции, распределении, метаболизме и выведении) приведена в разделе 2.4.

Оценка полевых данных

77. Исследование пищевой цепи (зоопланктон – малый голец – большой голец) в условиях арктического пресноводного озера на острове Медвежий показало аналогичную аккумуляцию четырех ХН в биоте по сравнению с ПХД (Evenset et al., 2005). Концентрации ХН существенно увеличивались от зоопланктона к малому голцу, и КБМ для ХН-42, ХН-52 и ХН-66/67 составил 10, 5,3 и 3,6, соответственно. КБМ для пентаХН-52 при переходе от большого голца к малому голцу составил 6,4, для других соединений < 1 .

78. Lundgren et al. (2002) исследовали донную пищевую цепь (поверхность отложений – амфиподы – изоподы – четырехрогий керчак) в Ботническом заливе Балтийского моря. КАБО (коэффициенты аккумуляции "биота – отложения") составили 2,9 для тетраХН, 1,4 для пентаХН и 0,9 для гексаХН (средние

значения гомологических групп). Хотя суммарный показатель ХН для каждого трофического уровня снизился, конкретные конгенеры тетра-, пента-и гексаХН продемонстрировали КБМ > 1. Расчетный КБМ был низким, что свидетельствует, что многие соединения выводятся или устраняются при переходе на более высокие трофические уровни. ГексаХН аккумулировались сильнее других гомологов. ХН-66/67 и ХН-69 биоусиливались на участке изоподы-керчак. Самый высокий КБМ (0,09-1,4) был установлен для 2,3,6,7-замещенных соединений и конгенов, у которых отсутствуют соседние водород-замещенные атомы углерода.

79. Другое исследование, проведенное в Балтийском море, касалось донной и пелагической пищевой цепи и включало трофические уровни. Коэффициенты магнификации в пищевой цепи (КМПЦ) <1 для всех тетраХН свидетельствуют об отсутствии биомагнификации, в то время как КМПЦ для пентаХН варьировался от 0,66 до 1,29 в пелагической пищевой цепи. ГексаХН биоусиливается в донной пищевой цепи с высоким КМПЦ, составляющим 1,5 для ХН-63 и ХН-72 (Nfon et al., 2008).

80. Corsolini et al. (2002) обнаружили более высокие концентрации ХН (суммарно) у хищных животных, таких как тюлень Уэдделла, поморник и белый медведь, в сравнении с низшими трофическими организмами, что позволяет предположить наличие биомагнификации. Продемонстрировать избирательное накопление ХН невозможно, а значения КБМ не определялись. Тем не менее, увеличение концентрации ХН на каждом трофическом уровне было сопоставимо с коэффициентами для ПХД в антарктических организмах, определенными в том же исследовании.

81. В исследовании пищевой сети озера Онтарио (планктон, мизиды и амфиподы, кормовая рыба и форель) трофический коэффициент магнификации (ТКМ) ХН (суммарно) составил 1,25 и был сопоставим, хотя и несколько ниже, в ТКМ 1,44 для н/м-о-ПХД (суммарно). Наибольшие ТКМ (от 1,23 до 1,42) были установлены для тетраХН-42, пентаХН-52, -60, -58, -61, гексаХН-66, -67, -64, -68, -69 и гептаХН-73. ХН, как правило, подвержены биомагнификации в меньшей степени в донной сети, чем в пелагической пищевой сети (Helm et al., 2008).

82. Приводимые показатели КБМ для соединений от тетра-до гептаХН в донной пищевой цепи от водорослей до дрейссены в системе Великих озер варьировались от 3 до 10. Однако не все ХН, которые были обнаружены у дрейссены, отражали количественные уровни донных водорослей в их рационе (например, октаХН). Не было обнаружено дальнейшего увеличения большинства конгенов у бычков-кругляков, которые питаются дрейссенами. Исключение составили ХН-52/60 и 66/67, которые продемонстрировали КБМ 1,6 и 2,2. (Hanari et al., 2004).

83. Falandysz and Rappe (1996) обнаружили КБМ 1,2 для ХН-66/67, ставших единственными подверженными биомагнификации конгенерами у морской свиньи/сельди в пелагической пищевой цепи в южной части Балтийского моря.

84. Результаты исследования Järnberg et al. (1993), рассматриваемые в работе Bidleman et al. (2010), показывают, что несколько соединений ХН подвержены биомагнификации в цепи от сельди до кайры. КБМ был ниже 5 для большинства тетра-, пента-и гексаХН, однако составлял 25 для ХН-66/67 и 15 для ХН-73. Пищевая цепь, включающая рыб и черных бакланов Балтийского моря, показала высокий КБМ у черных бакланов: до 10 для тетра-ХН-42 и до 14 для гексаХН (Falandysz et al., 1997, цитируется по Bidleman et al., 2010).

85. В работе Falandysz et al. (1997) (цитируется по Environment Canada, 2011) изучалась биоаккумуляция ХН в других комбинациях хищник/добыча в Балтийском море: сельдь/ планктон, колюшка/планктон, песчанка/планктон, камбала/мидии, белохвостый орлан/рыба и морская свинья/сельдь. Почти во всех из них были обнаружены КБМ больше 1, по крайней мере, для одного из тетраХН (максимум 95 для комбинации белохвостый орлан/рыба). Установлено, что пентаХН склонны к биомагнификации в меньшей степени, чем тетраХН, кроме как у морской свиньи. Была обнаружена биомагнификация гексаХН-66/67 из пищи для всех изученных организмов, наряду с биомагнификацией других ХН из той же группы гомологов у некоторых хищников. ГептаХН биоусиливаются в комбинациях сельдь/планктон, камбала/мидии, орел/баклан и орлан-белохвост/рыба (максимальный КБМ 5,7). Для комбинации белохвостый орлан/рыба было определен наивысший КБМ > 30 для некоторых конгенов тетра-, пента-и гексаХН.

86. Согласно данным Sweden (2011), долгосрочная динамика и краткосрочные временные изменения ХН схожи с соответствующими свойствами полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/Ф), поэтому они могут иметь аналогичные схемы биоаккумуляции/биомагнификации. Некоторые авторы в своих исследованиях биомагнификации приходят к выводу о том, что биомагнификация ХН может быть аналогична ПХД (Hanari et al.(2004), Corsolini et al. (2002), Evenset et al.(2005), Helm et al.(2008).

87. На данный момент отсутствуют исследования пищевой цепи в Северном Ледовитом океане и данные о наземных пищевых цепях. Большинство исследований проводились в нижних пищевых цепях/сетях, и наибольшая биомагнификация наблюдается у птиц.

88. Есть несколько наборов свидетельств, позволяющих оценить потенциал биоаккумуляции ХН: $\log K_{ow} > 5$ для соединений от три- до октаХН, полученные экспериментальным путем КБК выше 5000 для соединений от ди- до пентаХН и ниже 5000 для октаХН и большие величины поглощения из рациона для соединений от гекса-до октаХН. Что касается полевых измерений, КБМ и КМПЦ, а также ТКМ для соединений от тетра-до гептаХН были выше 1 для донных и пелагических пищевых цепей/сетей, что демонстрирует трофическую передачу и накопление в пищевых цепях. Дополнительные исследования нескольких комбинаций добычу/хищник, включая птиц и млекопитающих, продемонстрировали биомагнификацию соединений от тетра- до гептаХН. Данные мониторинга октаХН ограничены, а полевые исследования с указанием КБМ > 1 для этого конгенера, отсутствуют. Это может быть связано с меньшим уровнем выбросов, меньшей прогнозируемой подвижностью и/или избирательным поглощением и метаболизмом. В итоге, можно сделать вывод о том, что биоаккумуляция подтверждена для соединений от ди- до октаХН.

2.2.3 Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния

89. В соответствии с приложением D период полураспада в атмосфере > 2 дня признан в качестве критерия для определения потенциала переноса на большие расстояния. Расчетные периоды полураспада в воздухе, включая одно экспериментально определенное значение, составляют от 3 до 417 дней для соединений от диХН до октаХН. Потенциал переноса ХН на большие расстояния в окружающей среде далее подтверждается как модельными прогнозами, так и обнаружением ХН в абиотических и биотических компонентах окружающей среды в отдаленных регионах, как это изложено ниже.

Прогнозы по моделям ПБР

90. Согласно карте распределения, составленной на основе мультимедийной модели "Глобо-СОЗ" (Wania, 2006 in Puzyn et al., 2008b), были определены четыре категории веществ на основе их схем распределения, которые соответствовали различным видам переноса в окружающей среде: "летучие" ($\log K_{aw} > 0$; $\log K_{oa} < 6,5$), "многопосадочные" ($-4 < \log K_{aw} < 0$; $6 < \log K_{oa} < 10$), "однопосадочные" ($\log K_{aw} < 0$; $\log K_{oa} > 10$) и "плавучие" ($\log K_{aw} < -2$; $\log K_{ow} < 7$). Согласно этой схеме, Puzyn et al. (2008b) охарактеризовали вещества от ди- до тетраХН и от пента- до гептаХН как "многопосадочные". Тем не менее, предполагается, что соединения от ди- до тетраХН с учетом их коэффициентов разделения имеют более высокую подвижность, чем вещества от пента- до гептаХН. Эти вещества могут легко перемещаться между атмосферой и поверхностью в зависимости от температуры. ОктаХН были квалифицированы как "однопосадочные", что подразумевает значительно меньшую мобильность по сравнению с другими гомологами.

91. В работе Environment Canada (2011) рассчитан высокий потенциал загрязнения Арктики (ПЗА) на основе характеристик распределения веществ от ди- до пентаХН.

92. Vulykh et al. (2005) использовали модель МСЦЭ-СОЗ (трехмерная эйлеровская многосредовая модель переноса химических веществ), с целью прогнозирования конгенера ХН-47, относящегося к тетраХН – наиболее широко распространенной гомологической группе в составе конгенеров, обнаруживаемых в окружающей среде и образцах из источников (Vulykh et al., 2005). ХН-47 удаляется из атмосферы почти в равных долях путем разложения (54%) и осаждения (46%). Авторы прогнозируют период полураспада в атмосфере 10 суток (см. раздел 2.2.1), и, несмотря на удаление путем осаждения, полупериод пребывания в атмосфере 7 суток. Они моделируют расстояние переноса в атмосфере TR (расстояние от источника до точки, где концентрация снижается до 1/1000 от своего первоначального значения) 2271 км. Авторы приходят к выводу о том, что и период пребывания в атмосфере, и TR достаточно велики, чтобы обусловить загрязнение ХН-47 в отдаленных районах (Vulykh et al., 2005).

ПЕРЕНОС НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ: ПОЛЯРНЫЕ РАЙОНЫ

93. Природные образцы показывают, что ХН широко распространены в Арктике и имеют более высокие концентрации в европейской Арктике. В пробах из арктических районов Канады и России, ХН играют большую роль в формировании ТЭ, чем загрязнение ПХД (Bidleman et al. 2010).

Воздух в Арктике

94. В работе Bidleman et al. (2010) обобщены данные о содержании ХН в атмосфере из семи исследований, проведенных в арктическом регионе. Концентрации в воздухе, наблюдавшиеся в 1990-2005 годах, варьируются на два порядка от 0,66 до 40 пг/м³ (это суммарные концентрации различных соединений, главным образом, от три- до октаХН). Bidleman et al. (2010) указывают, что концентрации ΣХН в воздухе гораздо выше в большинстве европейских арктических и субарктических районов, чем в районах Сибири, Исландии, Аляски и канадской Арктики. В одном исследовании повышенные уровни ХН в Баренцевом море объяснялись действием воздушных масс, прибывающих из Европы. Глобальная программа мониторинга ГПС, в которой использовались пассивные пробоотборники, позволила установить концентрации в воздухе 1-8 пг/м³ для арктических участков (Lee et al., 2007). Сравнение Арктики с городскими районами показывает, что в арктическом воздухе доминируют триХН, за ними следуют тетра- и пентаХН, и 2% или меньше составляют более тяжелые ХН (Harner et al. 1998, Helm 2002, Helm et al. 2004). Схемы распределения

гомологов в городских районах заметно смещаются в сторону более тяжелых соединений со значительными долями пента- и даже гексаХН (Lee et al., 2007).

95. Различные авторы (цитируемые в Bidleman et al., 2010) отмечали преобладающую долю три- и тетраХН в общем атмосферном уровне ХН в воздухе Арктики.

96. Helm et al. (2004) на основе измерений в отдаленных российских и канадских районах Арктики делают вывод о том, что выбросы в результате испарения из регионов-источников, вероятнее всего, являются доминирующими выбросами ХН на этих станциях, хотя зимой имеется дополнительный вклад за счет сжигания (на что указывают конгенеры, являющиеся маркерами сжигания).

Осадочные отложения в Арктике

97. Существует лишь небольшой объем информации об уровнях ХН в субарктических (не арктических) осадочных отложениях. Концентрации в поверхностных отложениях достигали 1,9 нг/г сухого веса в северной части Балтийского моря и 0,23 нг/г в озере в Швеции (Bidleman, 2010).

Биота в Арктике и Антарктике

98. Bidleman et al. (2010) приводят обширный перечень уровней ХН в арктической, субарктической и антарктической биоте (см. выше). Как видно из таблицы А4-1 и таблицы А4-2, ХН были обнаружены в различных видах на всех трофических уровнях и в обширном ряде отдаленных районов, что указывает на влияние переноса на большие расстояния на загрязнения ХН отдаленных районов. Согласно Bidleman et al. (2010), конгенер ХН-54, возможно, не учитывался в тех исследованиях, где в качестве стандартов использовались смеси Halowax, так как он содержится в этих смесях только в следовых количествах. ХН-54 обычно считается маркером сжигания.

2.3 Воздействие

99. Выборки в рамках глобальных исследований атмосферы, в частности, демонстрируют, что атмосферные ХН распространены повсеместно (Lee et al. 2007). Атмосферное содержание ХН достигает максимальных уровней в городских или промышленных районах, однако они также обнаруживаются в очень отдаленных регионах, таких как Арктика (Bidleman et al., 2010). В работе Bidleman et al. (2010) отмечается, что в ходе мониторинга содержания в печени трески в норвежских фьордах никакой существенной динамики концентраций ХН не выявлено. Атмосферные уровни, наблюдавшиеся в Соединенном Королевстве с середины 1990-х годов до 2001 года, также не свидетельствуют о снижении (Lee et al., 2005 as cited in Bidleman et al., 2010). В работе АМАР (2009) сообщается, что не существует исследований по оценке временной динамики ХН в Арктике.

100. Лабораторные данные и данные мониторинга указывают, что ХН являются биодоступными, и поглощение ХН происходит несколькими путями. Persson et al. (2005) продемонстрировали, что значительная доля ХН связывается с частицами (сажа и органические вещества) в морской среде, что, вероятно, снижает биодоступность ХН. Однако дальнейшие исследования по этому вопросу отсутствуют.

101. В работе Falandysz (2003) рассматривается загрязнение пищевой цепи в 2003 году. Наиболее высокие концентрации ХН были обнаружены в рыбе видов *Neogobius melanogaster* (14 000 пг/г сырого веса) и синем крабе (13 000 пг/г сырого веса). Печень трески из Норвегии содержала 45 000 пг/г сырого веса, а из Северного моря – 210 000 пг/г сырого веса.

102. В 2004 году в исследовании Domingo рассмотрено воздействие ХН на человека через рацион и приведена оценка величины суточного приема ХН. Общая суточная доза, рассчитанная для лица мужского пола массой 70 кг из Испании, составляет 45,78 нг/день, при этом основными содержащими это вещество продуктами являются злаки, ижры и масла. ХН были обнаружены также в молоке, яйцах, мясе, мясомолочных продуктах, картофеле, овощах и фруктах. Автор пришел к выводу о том, что вклад ХН в суммарные показатели ТЭ аналогичен или превышает вклад копланарных ПХД и что в некоторых промышленно развитых районах вклад ХН в ТЭ может быть достаточно высоким, чтобы вызывать озабоченность (Domingo, 2004). Недавно Фернандес и соавторы измерили содержание ХН в ста распространенных ирландских продуктах (Fernandes et al., 2011). ХН были обнаружены в молоке, рыбе, молочных и мясных продуктах, яйцах, животных жирах, моллюсках, субпродуктах, овощах и зерновых в концентрациях (суммарно для всех измеренных ХН) от 0,09 нг/кг общего веса в молоке до 59,3 нг/кг общего веса в рыбе. ПентаХН-52, гексаХН-66/67 и гептаХН-73 стали наиболее часто обнаруживаемыми конгенерами. Marti-Cid et al. (2007) исследовали потребление химических загрязнителей детьми в Испании в составе рыбы и морепродуктов. Наиболее высокие концентрации ХН содержится в лососе, на который приходится 227 нг суммарного содержания соединений от тетра- до октаХН на кг сырого веса. Расчетные поступления вследствие потребления рыбы и морепродуктов оценивались в 0,52 нг/сут для девочек и 0,97 нг/сут для мальчиков (Marti-Cid et al. 2007). По сравнению с потреблением взрослого мужчины массой 70 кг (в диапазоне от 0,004 до максимума 0,41 нг/сут), рассчитанного в исследовании Domingo et al. (2007) с учетом потребления различных видов рыбы, очевидно, что величина потребления у детей значительно выше.

103. Концентрации ХН в жировой ткани человека в 1979 году измерялись несколькими частями на миллиард (от 3 до 17 частей на миллиард), что примерно в 500-1000 раз ниже концентраций ПХД. От 1 до 3 нг/г липидов было обнаружено в образцах молока человека (Hayward, 1998). В исследовании АМАР (2003) сообщается, что концентрация в печени и жировой ткани человека указывают на уровни ХН, которые от 200 до 500 раз ниже уровней общего содержания ПХД (Weistrand and Norén, 1998, цитируется по АМАР, 2003). Это может в определенной степени отражать сокращение объема выбросов, о котором говорится в главе 2.1.1. Недавно Park et al (2010) замерили содержание ПХДД, ПХДФ, ПХД и ХН в организме человека на 61 здоровом добровольце. Средняя концентрация ХН, обнаруженная в сыворотке крови, составляет 2,1 нг/г липидов, при этом доминирующим конгеном был гептаХН-73, и, по мнению авторов, суммарное содержание ХН составило 26,8% от общего ТЭ (Park et al., 2010). ХН были также обнаружены в плаценте человека. Лейно и соавторы обнаружили гексаХН-66/67 почти во всех образцах (126 из 130 выше ПКО); 95-й перцентиль составил 0,022 нг/г жира. 95-й перцентиль по сумме 14 замеренных ХН составил 0,14 нг/г жира. По сравнению с другими галогенированными соединениями показатели ХН примерно в 50 раз ниже суммы 15 ПБДЭ (95-й перцентиль), в 350 раз ниже суммы 37 ПХД (95-й перцентиль), но в четыре раза выше суммы всех ПБД, которые в основном находились ниже пределов количественного определения (95-й перцентиль: сумма всех ПБД (полибромдифенилов): 0,039). Обнаруженные ПХДД/Ф имели величины, измеряемые в пг/г жира (95-й перцентиль: сумма всех 17 ПХДД/Ф: 256) (Leino, et al., 2011). В обзоре Falandysz (2003) обобщены исследования, проведенные в разных странах (Германия, Канада, Швеция, Япония, Россия, Казахстан), в которых результаты варьируются от "не обнаружено" (Фукуока, Япония) до 250 000 пг/г липидов в жировых тканях человека (Осака, Япония). Таким образом, содержание ХН в продуктах питания считается наиболее важным путем воздействия на население, хотя и не имеется рассчитанных оценок в отношении различных сценариев воздействия.

2.3.1 Данные мониторинга окружающей среды

Воздух

104. В рамках глобального исследования ГАПС была получена величина общей атмосферной концентрации ХН 1,6 пг/м³ (среднее геометрическое значение по 40 городским, промышленным и отдаленным районам в обоих полушариях и на всех континентах). Наблюдаемые величины варьировались от невозможности обнаружения до 32 пг/м³, самые высокие уровни наблюдались в промышленных и городских районах, в то время примерно в 90% отдаленных/сельских/ сельскохозяйственных районов концентрации в воздухе были ниже 2,5 пг/м³ (Lee et al., 2007). ХН были обнаружены в основном в северном полушарии, с самым высоким уровнем в городских/промышленных районах в Восточной Европе и Азии. В рамках другой кампании по пассивному отбору проб в масштабах Европы летом 2002 года конгенеры ХН №№ 23, 24, 57 и 59 оказались самыми распространенными соединениями ХН со следующими концентрациями: ХН-23 <1,3-4, ХН-24 <1,4-9, ХН-57 <0,5-5,4, ХН-59 <0,3-4,2 пг/м³ (Jaward et al., 2004a). Конгенеры №№ 24 и 59 присутствовали в составе коммерческих смесей Halowax. Тем не менее, ХН-24 также рассматривается в качестве маркера сжигания. В работе Jaward et al. (2004b), посвященной исследованию трансекта Атлантики с севера на юг, сообщается о 13 конгенерах ХН с расчетной концентрацией 0,3-86 пг/м³ воздуха. Сопоставительные концентрации ХН в отдаленных морских районах северного и южного полушария составляют 1-30 пг/м³ и 0,3-5 пг/м³ и демонстрируют более высокие уровни ХН в морском воздухе в северном полушарии. Значительные концентрации ХН были замерены у берегов Южной Африки (33,88 ю.ш.) (Jaward et al. 2004b). Мониторинг воздуха в Японии, Китае и Республике Корея позволил выявить концентрации ХН $9,5 \pm 1,5$, 61 ± 6 и $16 \pm 2,4$ пг/м³, соответственно (Hogarh et al., 2002a). Harner et al. (2006) измерили ХН на сельских и городских участках. Высокие концентрации на городских участках (до 52 пг/м³) вблизи реки Святого Лаврентия в районе Великих озер были отнесены на счет продолжающихся выбросов ранее использовавшихся технических ХН. Доля ХН, обусловленная сжиганием, как представляется, была более значительной в сельской местности, где наблюдались более высокие уровни ХН-24 и -50 в связи с сжиганием дерева и угля (Harner et al. 2006).

105. Содержание ХН в диапазоне 1-8 пг/м³ было также обнаружено в воздухе Арктики, что указывает на перенос этих соединений на большие расстояния (Lee et al., 2007). В работе Harner et al. (1998) сообщается, что диоксиноподобные ХН обеспечивают 13-67% ТЭ, обусловленного наличием полихлорированных дифенилов (ПХД) и ПХН в воздухе Арктики.

106. В мае-июле 2010 года в Гане был проведен общенациональный мониторинг атмосферных СОЗ (стойких органических загрязнителей), в ходе которого наблюдался значительный уровень распространения ХН по всей стране. Процентный состав низкохлорированных гомологов увеличивался к северу, вероятно, из-за их переноса в направлении господствующих ветров. На основе анализа схемы распределения конгенов ХН-45/36 был предложен в качестве возможного маркера источников выбросов, обусловленных бесконтрольным сжиганием отходов. Аналогичная диоксину атмосферная токсичность ХН в Гане была оценена в диапазоне 0,49-5,6 пг ТЭ/м³ (Hogarh et al., 2012b)

Осадочные отложения

107. Pan et al. (2011) обобщили данные о концентрациях ХН в осадочных отложениях в различных регионах в рамках различных режимов загрязнения, включив исходные данные авторов: большинство концентраций были ниже 10 мкг/кг, однако влияние промышленных источников могло увеличивать величины концентрации ХН до мг/кг (см. таблицу А4-1).

108. Bogdal et al. (2008) рассчитали величину атмосферного осаждения 29 г ХН в год на 47,7 км² площади поверхности швейцарского озера Тун (что соответствует 6,08 мг/га/год), хотя ХН были запрещены в Швейцарии уже в 1972 году (Bogdal et al., 2008).

Биота в (при)полярных регионах и за их пределами

109. В подборке 1993 года указаны уровни содержания ХН в рыбе из бореальной зоны, составляющие 0-10 мкг/кг (7 исследований 1984-1990 годов, цитируются по Crookes & Howe, 1993). Более новое метаисследование (Bidleman et al., 2010), охватывающее исследования, проведенные в 1981-2005 годах в Арктике, показывает, что характерные уровни (средние геометрические величины средних арифметических отдельных исследований) в биоте варьируются от 0,3 до 6 мкг/кг липидов, с минимальными концентрациями у тюленей и максимальными – у беспозвоночных и морских птиц. Средние показатели концентрации по отдельным исследованиям могут достигать 74 мкг/кг липидов (в плазме чайки-бургомистра). Исследования, обобщенные в Bidleman et al. (2010), перечислены в таблицах в приложении 4 наряду с дополнительными данными из регионов, не относящихся к (при)полярным. Сообщалось о необычно высоких уровнях ХН 0,69-2,6 мг/кг (sic!) у орлана-белохвоста (Falandysz, 1998). В работе Falandysz (1998) резюмируются данные о концентрации ХН, достигающей 360 нг для соединений от тетра- до гептаХН на грамм липидного веса (мясо и печень), у рыб из озер и рек в Швеции, и составляющей от 9 до 290 нг/г липидного веса целой рыбы из Балтийского моря (Гданьская бухта).

110. Bidleman et al. (2010) исследовали распределение конгенов в биоте в (при)полярных регионах, выделив а) беспозвоночных и рыб, б) тюленей, с) китов и белых медведей, и d) морских птиц (см. рис А4-1 в приложении 4). Схемы распределения значительно различаются в зависимости от типа биоты и внутри этих биотических групп, а также в зависимости от органов/сред обитания одних и тех же видов, однако отмечены некоторые закономерности:

- а) гептаХН отсутствуют у тюленя и морских птиц (с исключениями). Они были обнаружены у некоторых беспозвоночных/рыб, но и там они составляют менее 10% от содержания ХН (с одним исключением);
- б) у тюленя наблюдается самый сильный сдвиг в сторону более легких конгенов из всех групп, так как образцы содержали только соединения от три-до пентаХН, за исключением одного образца;
- с) пробы тюленя также отличались от других образцов значительными уровнями триХН. При этом триХН практически или совсем не проявлялся в схеме распределения конгенов у китов, белых медведей, птиц и беспозвоночных/рыба (за исключением крылья, где доминировали триХН, и единичных образцов рыбы);
- д) гомологический состав у птиц напоминал схему распределения у рыб, но со сдвигом в сторону тяжелых гексаХН, которые в некоторых случаях были основными гомологами. ГексаХН также представляли собой один из основных гомологов в жире гринды и жире белого медведя.

111. Rotander et al. (2012) обнаружили концентрации ХН (все ХН) от 0,1 до 5,2 нг/г липидного веса в жире приполярных/ полярных тюленей и китов. Наиболее высокие концентрации были обнаружены у зубатых китов, которые находятся на высшем трофическом уровне. Средняя концентрация у гринды и двух видов тюленей в 2006-2007 годах были ниже, чем 20 лет назад в тех же регионах, хотя у двух видов, а также у дельфина-белобочки, наблюдение за которыми велось в 1997-2006 годах, средние концентрации были самыми высокими в период между первым и последним из трех моментов наблюдения (т.е. пик пришелся на промежуточные наблюдения 1997-2002 годов с зависимостью от временных рядов). Четкое и статистически значимое снижение суммарного содержания ХН в 1990-2007 годах было установлено только у хохлача, обитающего на плавучих льдах у восточного побережья Гренландии (Rotander et al., 2012).

112. В работе Kannan et al. (2002) указано, что в 1999 году в регионе Средиземного моря уровни у голубого тунца составили до 552 нг/кг сырого веса, у меч-рыбы 15-63 нг/кг сырого веса, у баклана 130-795 нг/кг, а у ласточки из Милана – 700-1510 нг/кг сырого веса. У морской свиньи на западном побережье Швеции были обнаружены концентрации 0,52-0,72 мкг/кг (Ishaq et al., 2000). В альпийской среде (озеро Тун в Швейцарии) измеренные концентрации у белой рыбы составили примерно 1-3 мкг/кг липидов (на основе схемы из Bogdal et al., 2008).

2.4 Оценка опасности по соответствующим конечным параметрам

Водные и наземные организмы

113. Сообщалось об экотоксичности ХН для нескольких видов, представляющих различные трофические уровни: водорослей, водных растений, беспозвоночных, рыб, птиц и крыс (см. раздел о неблагоприятном воздействии на здоровье человека). В рамках многих исследований использовались смеси Halowax, что может затруднить интерпретацию результатов ввиду возможного токсикологического взаимодействия и примесей диоксина (Noma et al., 2005).

114. В исследовании Environment Canada (2011) на основе модели ECOSAR v0.99 (EPISUITE) получены прогнозные величины острой и хронической токсичности соединений от ди- до гептаХН для зеленых водорослей, дафний и рыб. В соответствии с результатами моделирования водоросли стали наименее уязвимой группой, хронические значения были значительно ниже для всех таксонов и для более хлорированных соединений (диапазон при конечных параметрах хронического воздействия ЭК50 или значение хронической токсичности от 575 мкг/л до 0,4 мкг/л). Прогнозируется увеличение хронической токсичности до <0,1 мг/л для соединений от три- до гептаХН для рыб и дафний.

115. Подборка данных о водной токсичности приведена в таблице 2.4-1. Как упоминалось в Environment Canada (2011), в некоторых испытаниях использовались растворители, такие как ацетон, поэтому тестовые концентрации были потенциально больше, чем величины растворимости в воде, указанные для исследуемого материала. Отдельные смеси Halowax не обладают точными характеристиками растворимости в воде. В целом, значения токсичности (за исключением октаХН) считаются приемлемыми, так как растворимость в воде соответствует коэффициенту 10 измеренных значений и находится ниже уровня прогнозирования модели WSKOWIN (см. таблицу 1.1-1). Хотя представленные данные не лишены недостатков, результаты нескольких исследований согласуются между собой.

116. Отсутствуют данные о токсичности для осадочных организмов, согласно источникам в разделе 1.3, хотя эти организмы подвергаются воздействию с учетом высокого $\log K_{ow}$ ХН, а также обнаруженных уровней в загрязненных регионах, исчисляемых в мг/кг (см. раздел 2.3.1). Kannan et al. (2001) измерили концентрации нескольких загрязнителей в осадочных отложениях из озера Мичиган (в том числе ХН, ПХД, ПХДД и ПХДФ). Относительные доли ПХД, ХН, ПХДД и ПХДФ в концентрации ТЭ оценивались с использованием дифференцированных по клеточной линии Н4ПЕ транскрипционных факторов. ХН имели наибольшую долю в формировании ТЭ (42-84% от общего объема), за ними следовали ПХДФ (8-39%), ПХДД (5-16%) и ПХД (2-3%).

Таблица 2.4-1. Токсичность ХН для водных организмов (на основе данных из IPCS, 2001, Environment Canada, 2011)

| Хлорированный нафталин | Виды | Длительность / конечный параметр (эффект) | Концентрация (мг/литр) | Источник |
|------------------------|--|---|--|--------------------------|
| ОктаХН | Водяная блоха (<i>Daphnia magna</i>) | 48ч ЛК50 /КННВ | >530/530 н | LeBlanc, 1980 |
| ОктаХН | Мизида (<i>Mysidopsis bahia</i>) | 96ч ЛК50 | >500 н | US EPA (1980) |
| ОктаХН | Изменчивый карпозубик (<i>Cyprinodon variegatus</i>) | 96ч ЛК50 / КННВ | 560 н | Heitmuller et al. (1981) |
| Hallowax 1000 | Водоросли (<i>Dunella tertiolecta</i>) | 7 сут ЭК10 | 0,1 | Walsh et al. 1977 |
| Halowax 1099 | Травяная креветка (<i>Palaemonetes pugio</i>) | 96ч ЛК50 | 0,069 и, р | Green and Neff (1977) |
| Halowax 1099 | Молодняк мечехвоста (<i>Limulus polyphemus</i>) | 96 сут ЛК50 | 0,08 н, р Значительные эффекты в межлиночный период | Neff and Giam (1977) |
| Halowax 1014 | Коричневая креветка (<i>Penaeus aztecus</i>) | 96ч ЛК50 | 0,0075 и | US EPA (1980) |
| Halowax 1014 | Травяная креветка (<i>Palaemonetes pugio</i>) | 96ч ЛК50 | 0,248 и | US EPA (1980) |
| Halowax 1014 | Изменчивый карпозубик (<i>Cyprinodon variegatus</i>) | 96ч ЛК50 | >0,343 и | US EPA (1980) |
| Halowax 1014 | Головастик (<i>Rana agilis</i>) | 18ч ЛК50 | 0,1 У выживших особей трансформация задержалась на 3 недели | Buggiani (1980) |
| Halowax 1014 | Лобан (<i>Mugil cephalus</i>) | 96ч ЛК50 | >0,343 и | US EPA (1980) |
| Halowax 1013 | Травяная креветка (<i>Palaemonetes pugio</i>) | 96ч ЛК50 | 0,074 и, р | Green and Neff (1977) |

н = на основе номинальных концентраций; и = на основе измеренных концентраций, р = использовался растворитель

117. Сведения о хронической токсичности для рыбы ограничиваются нестандартной частичной оценкой в течение жизненного цикла у оризии (*Oryzias latipes*) (Villalobos et al., 2000). В икринки оризии вводились Halowax-1013, -1014 или -1051, растворенные в триолеине. После воздействия эмбрионы вывелись и мальки были выращены до возраста половой зрелости (четыре месяца), после чего были умерщвлены. Смесь Halowax-1014 оказалась самой токсичной с точки зрения зависимости реакции от дозы. ЛД50 для эмбрионов оризии составила 4,2 нг на одну икринку, при этом менее мощной по сравнению с ЛД50 2,3,7,8 тетрахлородибензо-п-диоксина, составляющей 5,5 нг. Наиболее значительным поражением при НУНВВ 3 нг/икринка является неспособность новорожденных эмбрионов раздуть плавательные пузыри. В начале взрослого этапа жизни у самок наблюдался сильно сниженный гонадосоматический индекс (ГСИ). Кроме того, смесь Halowax-1051 вызывала значительное снижение ГСИ у женских особей по прошествии 122 суток при всех испытанных дозах (0,3-10 нг/икринку, таким образом зависимость реакции от дозы показать невозможно). Эти результаты демонстрируют, что негативные эффекты (и возможные эндокринные нарушения), схожие с эффектами диоксинов на уязвимых стадиях развития водных организмов, могут иметь место при воздействии ХН.

118. Генотоксичность (на основе микроядерного тестирования эритроцитов) наблюдалась после введения Halowax-1013, -1051 и -1013 в икринки оризии по прошествии 122 дней у взрослых особей (Talykina et al., 2003). Минимальная концентрация воздействия, при которой был измерен этот эффект (0,3 нг/икринка, что эквивалентно 300 нг/г икры), в 5-10 раз превышает концентрацию, наблюдаемую в ходе полевых исследований в тканях рыб из сильно загрязненных районов (Belfroid et al., 2006).

119. Некоторые ХН проявляют токсичность, схожую с 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксин (ТХДД) и планарными ПХД, обусловленную связыванием с рецептором Ah, поэтому ХН были присвоены показатели относительной эффективной мощности (ОЭМ), аналогичные копланарным ПХД (пента-, гекса-и гептаХН) (Villeneuve et al., 2000). Akerblom et al. (2000) установили, что в исследование воздействия через рацион продолжительностью 41 неделя (Halowax-1014) стимулирование активности этоксирезоруфин-О-деэтилазы (ЭРОД) происходило в группе, которой вводили низкие дозы, при уровне 0,1 мкг ХН/г пищи. После 8 недель воздействия в организме рыбы содержалось 304 нг соединений от тетраХН до гептаХН на один грамм жира, что сопоставимо с уровнем, встречающимся в окружающей среде (см. пункт. 108). При максимальном уровне (10 мкг/г пищи) у женских особей происходила задержка развития гонад.

120. Corsolini et al. (2002) обнаружили, что вклад ХН в коэффициенты токсической эквивалентности (ТЭ) был незначительным у полярных животных, включая белого медведя, в связи с отсутствием более

хлорированных токсичных соединений (т.е. ХН-63, ХН-69, ХН-70). Однако ХН вносят значительный вклад в концентрацию диоксиноподобных соединений в биоте озера Онтарио и составляют от 12 до 22% от общей величины ТЭ ХН и ПХД у озерной форели и до 69% у донных организмов (Helm et al. 2008). Этот факт можно объяснить наличием и накоплением пента-, гекса- и гептаХН (ХН-52, ХН-60, ХН-66, ХН-67, ХН-73).

121. ХН обеспечили дополнительные 11% (в среднем, диапазон 7-19%) общих ТЭ по результатам замера содержания диоксинов и диоксиноподобных соединений в жире белухи (АМАР 2004) и до 6-15% в жире гринды обыкновенной (Bidleman et al. 2010). У млекопитающих субарктических и арктических регионов самая высокая расчетная концентрация ТЭ для ХН-66 варьировалась от 4 до 17 пг/г липидного веса у гринды обыкновенной (Rotander et al., 2012). Значения ТЭ ниже уровней, которые, как считается, вызывают токсические эффекты у птиц и морских млекопитающих (Kannan et al. 2001 цитируется по Rotander et al. 2012). Тем не менее, расчетная ТЭ концентрации, указанная в работе Rotander et al., была основана только на содержании ХН-66, при этом не учитывались другие диоксиноподобные соединения.

122. В исследовании рациона курицы и индейки была определена ЛК50 20 мг Halowax 1014 на кг пищи для индеек, в то время у куриц проявилось лишь небольшое воздействие (Pudelkiewicz et al., 1958 in IPCS, 2001). Негативные эффекты были также зарегистрированы при дозе 5 мг/кг пищи (снижение массы тела на 33%, летальность 7%). Валовые гистологические исследования индеек выявили увеличение и затемнение печени. ОктаХН в дозе 125 мг/кг пищи не вызвал значительных эффектов у индеек.

123. Таким образом, несколько смесей Halowax проявили высокую токсичность в рамках исследований острой токсичности, и наблюдались последствия для развития у беспозвоночных и земноводных. Смоделированные значения хронической токсичности для соединений от ди- до гептаХН позволяют предположить наличие негативных последствий. Прогнозируется, что хроническая токсичность увеличивается со 136 до 0,4 мкг/л для соединений от ди- до гептаХН у рыб и дафний. Результаты исследования в ходе части жизненного цикла у рыбы дают основания предположить, что эти вещества вызывают возможные эндокринные нарушения. Генотоксичность была продемонстрирована в ходе нестандартных испытаний на рыбе.

124. Одной из основных проблем для водных и земных организмов является возможная токсичность некоторых конгенов ХН, аналогичная токсичности диоксинов. Некоторые из этих мощных соединений, как было продемонстрировано, способны к аккумуляции и биомагнификации в водных пищевых цепях (например, ХН-66/67). Исходя из эмпирических данных, уровни ХН, обнаруженные в окружающей среде, достаточно высоки, чтобы оказывать влияние на диких рыб. Кроме того, Ishaq et al. (2000) продемонстрировали в исследованиях на морской свинье, что соединения от тетра- до гептаХН могут проходить барьер между кровью и мозгом, который представляет собой механизм, предназначенный для защиты мозга от токсинов. Расчетный вклад ХН в общие ТЭ ХН указывает на высокую долю в ТЭ для пищевой цепи донных организмов а также на большую роль в формировании ТЭ у китообразных в окружающей среде Арктики.

Оценка вредного воздействия на здоровье человека

125. Токсикологическая оценка ХН связана с трудностями ввиду обилия различных изомеров, имеющих разную токсичность, в технических смесях, коммерческих составах, а также в пробах окружающей среды, включая продукты питания. Хотя ХН еще не включены в официальную методику расчета коэффициента токсичной эквивалентности (КТЭ), исследования токсичности ХН показали, что, как и у других галогенированных соединений, таких как ПХД и ПХДД/Ф, уровень токсичности зависит от числа и расположения атомов галогена (Mc.Conell 1989 in Kimbrough and Jensen, 1989). ХН с планарной структурой, аналогичной ТХДД, могут проявлять особую токсичность, сопоставимую по величине с более токсичными ПХД (IPCS, 2001). Кроме того, считается, что ХН, так же как ПХДД, ПХДФ и ПХД, взаимодействуют с рецептором Ah, и было подтверждено, в частности, что воздействие ХН может привести к формированию биохимических и токсических реакций, типичных для диоксиноподобных соединений (IPCS, 2001). Некоторые ХН вызывают образование ферментов (АНН, EROD, люциферазы) на уровне, сопоставимом с ПХДД, ПХДФ и ПХД. У самых активных и стойких соединений ХН показатели относительной мощности были аналогичны показателям некоторых ПХД. Таким образом, в работе IPCS (2001) делается вывод о том, что ХН должны быть включены в методику определения КТЭ (IPCS, 2001).

126. В исследовании IPCS (2001) указано, что возможные долгосрочные последствия воздействия ХН вызывают наибольшее беспокойство, и что воздействие ХН должно быть сведено к минимуму, насколько это возможно, в том числе ввиду выявленных последствий для функционирования эндокринной системы, которые были обнаружены при очень низких дозах.

Метаболизм

127. ХН могут поглощаться, независимо от путей поступления в организм. Распределение конгенов коммерческих смесей ХН (Halowax -1014 и -1051) было исследовано с помощью анализа содержания в печени и жировой ткани через 1, 10, 30 и 120 суток после перорального введения крысам. Через 10 суток доминирующим соединением в печени был гексаХН-67, который оставался единственным обнаруживаемым

конгенером и через 120 суток (Asplund et al, 1986). Кроме того, в исследованиях смеси FireMaster BP-6, в которой, как известно, содержатся примеси гексаХН-67, было установлено, что этот ХН является самым стойким конгенером (Birnbaum et al. 1983, Birnbaum and Mac Kinney, 1985: in Kimbrough and Jensen, 1989). Исследования метаболизма различных конгенов ХН показали, что более хлорированные соединения (от пента- до октаХН) не метаболизируются, в то время как низшие ХН образуют гидроксилаты (Kimbrough and Jensen, 1989).

128. ГексаХН также обладают стойкостью в организме человека; были рассчитаны периоды полураспада 1,5-2,4 года на основе результатов мониторинга у трех лиц, потреблявших загрязненное ХН рисовое масло в Тайване, причем эти периоды весьма схожи с периодами полураспада отдельных ПХДФ (Ryan & Masuda, 1994 and Ryan et al., 1993 in IPCS, 2001).

129. Была продемонстрирована передача гексаХН-66 плацентарным и лактационным путем, аналогичная передаче ТХДД и родственных ему соединений (Omura et al., 2000).

Токсичность у лабораторных животных

Острая и субострая токсичность

130. Что касается других известных хлорированных соединений, при хроническом воздействии низких уровней совокупная летальная доза значительно ниже, чем летальная доза при однократном остром воздействии. Согласно Mc.Conell (1989) (цитируется в Kimbrough and Jensen, 1989) среднее время до смерти при воздействии такого вида веществ составляет 2-3 недели после однократного воздействия у большинства мелких лабораторных животных и более продолжительное время у крупных домашних животных, собак и приматов, кроме человека.

131. Значения ЛД₅₀ хлорированных нафталинов сильно зависят от конкретных изомеров: например, > 3 мг/кг массы тела для тетраХН-48 (IPCS, 2001). У морских свинок относительная токсичность тетрахлорированных соединений, диоксинов, фуранов, дифенилов, нафталинов и бромированных нафталинов оценивалась путем сравнения их соответствующих значения ЛД₅₀. Согласно оценкам, в отношении ЛД₅₀ токсичная мощность тетраХН-48 сопоставима с 1883 (2,3,7,8-ТХДД), 505 (2,3,7,8-ТХДФ), 21 (2,3,6,7 ТБН) и 8 (3,3 '4, 4 ' , 5,5'-гексахлордифенил), соответственно. Токсичность всех этих классов соединений сильно зависит от конкретных видов; высокая восприимчивость выявлена у птиц, морских свинок, норки и приматов. Исследования на лабораторных грызунах позволяют предположить наличие гендерных различий, т.е. более высокую восприимчивость у женских особей, и особенно высокую восприимчивость у молодых животных (Mc.Conell 1989 in Kimbrough and Jensen, 1989).

132. На сегодняшний день ХН не включенных в согласованную на международном уровне систему расчета коэффициента токсичной эквивалентности (КТЭ). Лабораторные биопробы использовались для описания относительной мощности ХН по сравнению с ТХДД в отношении индукции ЭРОД в клеточных линиях рыб и клеточных линиях крыс, а также активации гена-репортера диоксинреспонсивного элемента люциферазы (ДРЭЛ) в пределах одной и той же клеточной линии крыс. Целью было определить относительный вклад ХН в общую диоксиноподобную активность, связанная с пробами окружающей среды. ГексаХН проявили относительную мощность около 10⁻³, за ними следовали пентаХН с мощностью от 10⁻³ до 10⁻⁷ (ниже, чем у ТХДД), сопоставимой с некоторыми ПХД, в то время как менее хлорированные соединения (моно-, ди-, три-, тетраХН) были менее активны (Villeneuve et al., 2000). В работе Blankenship et al. также использовалась проба с ген-репортером ДРЭЛ чтобы показать, что самыми мощными соединениями являются гексаХН-66, гексаХН-67 и гептаХН-73 с относительной мощностью ТХДД 4 x 10⁻³ и 10⁻³, соответственно. Смеси Halowax проявили активность от 8,9 x 10⁻³ (Halowax-1051), 3,8x10⁻⁵ (Halowax-1014) и 1,8 x 10⁻³ (Halowax-1013), соответствующую ТХДД (Blankenship et al, 2000).

133. Olivero-Verbel et al. (2004) использовали показатели КССА (количественное соотношение структура-активность), чтобы оценить мощность ХН в связи с опосредованной реактивностью AhR. Из 75 ХН 14 обладали прогнозируемой активностью, причем все они также дали положительные результаты в лабораторных испытаниях. К ним относились, в основном, конгенеры с более высокой степенью хлорирования: тетраХН-39, пентаХН-50, пентаХН-51, пентаХН-52, пентаХН-54, пентаХН-60, гексаХН-63, гексаХН-64, гексаХН-66, гексаХН-67, гексаХН-68, гексаХН-69, гексаХН-70, гептаХН-73.

134. У крыс острое воздействие ХН вызывает увеличение уровня общего содержания цитохрома Р-450, а также активность СYP 1А (12-15-кратное увеличение) в печени через 24, 72 и (наиболее выражено) 240 часов (Galoch et al, 2006).

135. При краткосрочном воздействии ХН (пента-и гексаХН) на крыс в дозе 125 мг/особь через день в течение 26 суток выявлены изменения и некроз печени. Кролики, которым подкожно вводили смесь гекса- и гептаХН (30 мг/сут), погибали через 12-26 суток, демонстрируя изменения и некроз печени, при этом не погиб ни один из кроликов, получавших смесь три-/тетраХН (IPCS, 2001).

136. Субострая токсичность смеси ХН и ее влияние на уровни цитохром Р-450 у крыс были исследованы в работе Kilanowicz et al. (2009). Самцам крыс линии Вистар вводили 7, 14 и 21 раз дозы по 10 и 100 мг/кг

массы тела смеси ХН (содержащей 54% тетра-, 8% пента-, 23% гекса- и 14% гептаХН, что аналогично составу Halowax-1014). Кроме увеличения перекисного окисления липидов, сообщалось о повышении уровня малонового диальдегида МДА, снижении уровня глутатиона и увеличении уровня цитохрома P450, СYP 1A (в 10-21 раз), а также значительной потере массы тела (Kilanowicz et al., 2009). В более позднем исследовании была установлена токсичность гексаХН и его способность вызывать формирование СYP 1A у крыс после однократного и многократного воздействия. Даже минимальная доза 1 мг/кг массы тела приводила к значительному образованию СYP 1A; существенная потеря массы тела наблюдалась после приема однократной дозы 250 мг/кг массы тела и после многократного приема доз 10 мг/кг массы тела. В связи с зависящим от дозы увеличением перекисного окисления липидов было выдвинуто предположение о наличии окислительного стресса. При неоднократном введении тетраХН в тех же дозах, что и в упомянутом выше эксперименте, не было выявлено очевидных признаков токсичности или изменений биологических параметров (Kilanowicz and Skrzypinska-Gawtysiak, 2010).

137. Среднесрочные эксперименты с технической смесью ХН на крысах и морских свинках привели к потере веса, повреждению печени и смерти после перорального введения, приема в рационе и вдыхания (Hayward, 1998).

138. Было отмечено, что домашние животные более восприимчивы к ХН, чем лабораторные грызуны. Овцы, которым вводили 1,1 мг/кг веса тела/сутки смеси ХН в течение 90-135 суток демонстрировали серьезные повреждения печени, ведущие к смерти (IPCS, 2001).

Раздражение кожи, повреждения кожи и акне

139. ХН вызывали раздражение кожи, и наблюдалась гиперкератотическая активность при применении пента- и гексаХН. Был описан гиперкератоз у быков после 5-10-суточного периода перорального воздействия в дозе 0,69-2,4 мг/кг массы тела/сутки пента-, гекса-, гепта- или окта-ХН. К симптомам этого тяжелого системного заболевания относились смерть, сильная потеря веса и повреждение печени. Случайное проглатывание ХН у коров приводило к гиперкератозу в США в 1940-х и 1950-х годах. Подобные симптомы наблюдались у лабораторных животных при среднесрочном пероральном воздействии или вдыхании (IPCS, 2001).

Окислительный стресс и перекисное окисление липидов

140. Было продемонстрировано, что ХН вызывают окислительный стресс, перекисное окисление липидов и снижение активности борющихся с токсичностью ферментов. У крыс, получавших Halowax-1014, наблюдалось увеличение сопряженных диенов (предположительно, перекисное окисление липидов) в печени и снижение активности супероксиддисмутазы и каталазы в печени и в семенниках. Через 3 месяца после приема наблюдалось снижение уровня глутатионпероксидазы и глутатионтрансферазы в семенниках, при этом единственным изменением в отношении перекисного окисления липидов было снижение содержания видов, реагирующих с тиобарбитуровой кислотой. Кроме того, наблюдалось увеличение объема тиобарбитуровой кислоты в печени после введения крысам смеси ХН, содержащей конгенеры от тетра- до гептаХН (IPCS, 2001).

Генотоксичность и канцерогенность

141. Имеются лишь ограниченные данные о генотоксичности ХН. 1,2,3,4-тетраХН не проявили мутагенных свойств в тесте Эймса с использованием *Salmonella typhimurium* TA 98 и TA 100 с метаболической активацией и без нее. Не выявлено исследований генотоксичности с использованием более токсичных соединений. В рамках не соответствующего руководящим принципам исследования эритроцитов оризии продемонстрирована генотоксичность нескольких смесей Halowax (Talykina et al. 2003, см. раздел выше).

142. Долгосрочные исследования канцерогенности ХН на лабораторных животных не проводились.

143. Таким образом, нельзя сделать какие-либо общие выводы о генотоксичности и канцерогенности ХН.

Влияние на фертильность, воспроизводство и развитие

144. Сообщалось о влиянии гексаХН-66 на фертильность самцов после введения во внутриутробном периоде дозы 1мкг/кг/мл/сут (IPCS, 2001). Токсичность ХН для развития была исследована в ходе работы Kilanowicz et al. (2011). Группе из 15-19 беременных самок крыс линии Вистар вводили 0,3, 1,0, 3,0 и 9,0 мг/кг массы тела смесь ХН (содержащую 54% тетра-, 8% пента-, 23% гекса- и 14% гептаХН, что аналогично составу смеси Halowax-1014). Введение ХН в период органогенеза в диапазоне от 0,3 до 9 мг/кг массы тела привело к значительному увеличению частоты внутриутробной смертности, которая проявляется в увеличении количества потерь в пометах после имплантации, что также наблюдалось в предыдущих исследованиях. Был обнаружен зависимый от дозы фетотоксичный эффект, т.е. уменьшение веса тела и длины плода, нарушения внутриутробного развития, задержки процесса формирования костей и замедленное развития внутренних органов. Фетотоксичные эффекты наблюдались даже при минимальных дозах, что в отсутствие материнской токсичности четко указывает на тератогенное воздействие (Kilanowicz et al., 2011). Кроме того, у домашних животных наблюдались последствия для репродуктивной системы: плоскоклеточная метаплазия семенных пузырьков и придатков яичка, дегенерация тестикул и сокращение выработки спермы, плоскоклеточная

метаплазии стенки влагалища, матки, уплотнения крови и кровотечения, выкидыши и снижение лактации после введения дозы в диапазоне мг/кг в течение нескольких дней или недель (IPCS, 2001).

145. Не наблюдалось эмбриотоксических эффектов после введения 1 мкг гексаХН-66/кг массы тела в сутки на 14,15 и 16 сутки беременности, однако сообщалось об ускорении начала сперматогенеза у мужского потомства. Максимальные уровни лютеинизирующего гормона (ЛГ) и фолликулостимулирующего гормона (ФСГ) наблюдались ранее как в группе, получавшей смесь, так и в контрольной группе. Поэтому был сделан вывод о том, что ускорилось начало секреции ЛГ и ФСГ в гипофизе и что эти эндокринные нарушения стали причиной ускорения сперматогенеза. Наблюдалось увеличение веса яичек (31 и 48 сутки после родов) и увеличение постмейотических канальцев (31 сутки после родов), а также увеличение веса семенных пузырьков. На 89 сутки после родов, количество сперматозоидов существенно не отличается от контрольных показателей (Omura et al., 2000).

Нейротоксичность

Исследование воздействия гексаХН на самцов крыс линии Вистар продемонстрировали нарушения долговременной памяти, снижение болевой чувствительности и вызванную стрессом анальгезию при воздействии гексаХН на достаточно низком уровне, позволяющим избежать любых признаков открытой токсичности (Kilanowicz et al., 2012).

Токсичность у людей

146. Первые сообщения работников о развитии хлоракне после контакта с ХН были опубликованы в начале 1940 года. Системные симптомы включали проблемы с пищеварением, анорексию, тошноту и головокружение (Tougaie et al. 1934, цитируется по Hayward, 1998). В работе Stow (1970) сообщалось о крупных вспышках хлоракне в Германии во время Первой мировой войны и после 1930-х годов в связи с использованием ХН в производстве кабелей, для обработки древесины и в качестве присадки в маслах. Затем о вспышках хлоракне часто сообщалось в Соединенном Королевстве, Соединенных Штатах и Германии (Stow 1970, цитируется по Hayward, 1998). По данным Hayward (1998) трое мужчин умерли в 1936 году в течение нескольких недель после заболевания острым гепатитом вследствие контакта со смесью тетра- и пентаХН или тетрахлор- и пентаХН в смеси с хлордифенилом. Серия смертельных отравлений произошла в первой половине XX века. Сообщалось о нескольких случаях гибели после воздействия ХН, в том числе нескольких вследствие острой желтушной атрофии печени (Hayward, 1998).

147. Массовое исследование причин смертности было проведено среди населения, занятого на заводе по производству кабелей во время Второй мировой войны. Был установлен факт повышенной смертности от цирроза печени, который был увязан с хроническим воздействием хлорированных нафталинов (Ward et al., 1996). Popp et al. (1997) обнаружили нарушение функции печени у 6 из 16 работников, подвергающихся воздействию ХН, а также повышенные значения ГГТ, и в некоторых случаях ожирение печени.

148. Тридцать один человек в возрасте от 25 до 35 лет преднамеренно подвергались воздействию состава Halowax-1014 (содержащего, в основном, пента- и гексаХН) в смеси с минеральным маслом при контакте с разными участками кожи в течение двух месяцев. Наблюдалось появление хлоракне по прошествии 4-6 недель и его дальнейшее распространение и развитие после периода воздействия. Описаны метаплазия слизистой оболочки эпителия фолликула в мембрану, вырабатывающую кератин, и потери функций сальных желез, а также воспалительные реакции. Гиперпигментация и рубцы остались очевидными через 1 год после применения. Сообщалось, что смеси Halowax-1000, -1001, -1052 и -1051, содержащие преимущественно ди-, три-, тетра-, пента- и октаХН, не вызывают акне (Shelley and Kligman, 1957, ссылка в Hayward, 1998).

149. 95% работников (56 из 59), подвергавшихся воздействию тетра- и пентаХН при контакте с кожей и вдыхании паров в ходе нанесения изолирующего воска на катушки проводов на электротехническом заводе, страдали от развития дерматозов, диагностированных как хлоракне, и системных эффектов, таких как головная боль, усталость, головокружение и анорексия (Kleinfeld et al., 1972).

150. Результаты группового исследования, проведенного среди 9028 работников, из которых примерно треть составляли женщины, позволяют предположить наличие связи между воздействием ХН и повышенной частотностью злокачественных новообразований. Предположение о связи с возникновением опухолей в соединительной ткани было выдвинуто по результатам обследования работников после 1 года воздействия ХН и 25 лет латентного периода. Соответствующие увеличения частотности также фиксировались в отношении злокачественных новообразований в желудке, прямой кишке и трахее, бронхах и легких. Значительные превышения частотности двух редких причин смерти были зарегистрированы среди 460 пациентов, имеющих хлоракне: новообразования в пищеводе и доброкачественные и неопределенные новообразования; при этом не наблюдалось общего увеличения смертности. Ограничения этого исследования включают короткую продолжительность воздействия ХН (не более 5 лет, 80% группы не более 2 лет) и одновременный контакт с асбестом (Ward et al. 1994).

3. Обобщение информации

151. ХН производились для применения во множестве областей с начала XX века, причем пиковый объем пришелся на период с конца 1950-х до середине 1960-х годов, после чего произошло сильное сокращение. Общий объем мирового производства в период 1920-1965 годов оценивается в 150 000 - 400 000 тонн. Происходили непреднамеренные выбросы ХН, присутствующих в качестве примесей в ПХД; кроме того, они до сих пор формируются в ходе высокотемпературных промышленных процессов. Выбросы от бывших видов использования (ХН или примеси в технических ПХД) на свалках или из старого оборудования вероятны, однако с трудом поддаются оценке. Сообщается о продолжении выбросов городских районах на участках, где ранее, предположительно, использовались технические ХН. Случаи незаконной торговли составами ХН, аналогичными Halowax, были зарегистрированы в 2002 году, при этом объем сведений о производстве и использовании ХН во многих странах весьма ограничен. В общем объеме выбросов продукты сжигания (в основном, сжигания отходов) считаются наиболее важным источником поступления, поскольку их глобальная величина составляет 10-100 кг в год. В Европе на сжигание отходов, согласно оценкам, пришлось 74% выбросов ХН в 2000 году.

152. Обнаруженные в Восточной Азии концентрации достигали до 61 пг/м³. Глобальное исследование ГАПС позволило выявить типовые значения на уровне 1,6 пг/м³ на всех континентах и на любых расстояниях от источников. Концентрации от 1 до 8 пг/м³ были обнаружены в Арктике, где ХН могут играть существенную роль в формировании показателя токсичного эквивалента (ТЭ) в составе диоксиноподобных загрязнителей. Уровни ХН в отложениях варьируются в пределах 0,01-10 мкг/кг сухого веса (разброс в один порядок), однако могут достигать нескольких миллиграммов/кг сухого веса в загрязненных районах. Уровни в содержании в (суб)арктической биоте, как правило, варьируются от 0,1 до 1 мкг ХН/кг липидного веса, однако неоднократно фиксировались концентрации выше 10 мкг/кг.

153. В дополнение к свидетельствам переноса на большие расстояния по данным мониторинга результаты моделирования для нескольких гомологов также позволяют прогнозировать перенос на большие расстояния. Вещества от ди- до пентаХН рассматриваются как набор загрязнителей, которые будут подвергаться переносу вследствие выпаривания по всему миру. Высокий потенциал загрязнения Арктики был также определен для веществ от ди-до пентаХН. Смоделированное расстояние переноса тетраХН-47 составило 2271 км (с периодом полураспада в атмосфере 10 суток).

154. ХН не подвергаются гидролизу в связи с отсутствием гидролизующих функциональных групп. Фотолит может происходить в условиях окружающей среды. Его роль считается незначительной в связи с результатами исследования ранее взятых проб почвы. ХН также могут окисляться в атмосфере ОН-радикалами. Однако скорость реакции уменьшается с увеличением степени замещения хлора, и расчетные периоды полураспада веществ от ди- до октаХН, включая один экспериментально подтвержденный, составляют от 2,7 до 417 суток.

155. Биоразложение диХН и одного конгенера тетраХН была продемонстрирована в благоприятных лабораторных условиях, где испытания проводились с использованием специальных ксенобиотических грибных культур, способствующих разложению. Полевые исследования (моделирование) разложения отсутствуют. Тем не менее, анализ исторических образцов почвы и сравнение характеристик гомологов в почве и донных отложениях позволяют определить период полураспада в обеих средах, составляющий > 1 года для соединений от три- до гептаХН.

156. ХН переносятся на более высокие трофические уровни и, таким образом, подвержены биоусилению в пищевых цепях. Такой перенос наблюдался в ходе полевых измерений высокохлорированных конгенов ХН (от тетра-до гептаХН) и был обусловлен селективным метаболизмом и биомагнификацией, которые объясняют различия в накоплении различных конгенов у разных видов. Показатели КБМ, КМЩЦ и ТКМ для конгенов от тетра-до гептаХН, превышающие 1, были зарегистрированы в донных и пелагических пищевых цепях/сетях. В комбинациях "добыча-хищник", в том числе у птиц, продемонстрированы высокие показатели КБМ (до 90) для веществ от тетра- до гексаХН. Сходства в строении и, следовательно, аналогичные ожидаемые показатели биоаккумуляции и биомагнификации ХН и ПХД были подтверждены несколькими исследованиями пищевых цепей пищевых сетей, которые продемонстрировали аналогичные или немного более низкие уровни потенциала биоаккумуляции ХН. Данные о наземных пищевых цепях в настоящее время отсутствуют.

157. Можно сделать вывод о том, что биоаккумуляция подтверждена для веществ от тетра-до гептаХН. Другие конгенеры также отвечают критериям в отношении биоаккумуляции с учетом КБК > 5000 для ди-и триХН и $\log K_{ow} > 5$ для окта-ХН. Данные мониторинга биоты на предмет содержания ди-, три- и октаХН ограничены, а в полевых исследованиях этих конгенов не зафиксировано КБМ > 1.

158. Несколько смесей Halowax проявили высокую токсичность при остром воздействии, при этом наблюдались последствия для развития у беспозвоночных и земноводных. Моделирование хронических значений токсичности для веществ от ди-до гептаХН позволяет предположить наличие токсического

воздействия. Одной из основных проблем для водных и наземных организмов является возможная токсичность некоторых конгенов ХН, аналогичная токсичности диоксинов.

159. Диоксиноподобные механизмы токсичности ХН зависят от степени хлорирования. Оценки КССА, а также эксперименты в лабораторных и в естественных условиях показали, что токсичность возрастает с увеличением числа атомов хлора и зависит от строения, при этом наибольшую токсичность демонстрирует гексаХН, а также, в некоторой степени, пента- и гептаХН.

160. Некоторые из этих активных соединений, как было продемонстрировано, подвержены накоплению и биоусилению в водных пищевых цепях (например, гексаХН-66/67), а пента-, гекса- и гептаХН являются одними из самых часто встречающихся гомологов в биоте. В окружающей среде встречаются достаточно высокие уровни ХН, способные вызывать аналогичные диоксину реакции в клетках в организмах диких рыб, что подтверждается эмпирическими данными. Кроме того, у морских свиной вещества от тетра- до гептаХН способны проходить барьер между кровью и мозгом, представляющий собой механизм, который защищает мозг от токсинов. Расчетная доля активности ХН в формировании общего токсического эквивалента (ТЭ) указывает на высокую долю содержания в донных пищевых цепях и значительный вклад в ТЭ у китообразных в окружающей среде Арктики.

161. Установлено, что ХН взаимодействуют с рецептором Ah и, следовательно, могут вызывать токсические эффекты, типичные для диоксиноподобных соединений. Ряд краткосрочных и среднесрочных исследований подтверждает высокую токсичность, т. е. потерю веса, повреждения печени и гибель через некоторое время при относительно низких концентрациях (> 3 мг/кг), однако значительно превышающих показатели ТХДД (примерно на три порядка). Также наблюдались поражения кожи и симптомы раздражения и гиперкератоза у лабораторных и домашних животных. Имеются свидетельства тератогенных эффектов и эндокринных нарушений и воздействия на фертильность у крыс. Репродуктивные нарушения также наблюдались у домашних животных после ежедневного воздействия ХН в концентрациях, исчисляемых в мг/кг массы тела. Нейротоксичность наблюдалась у крыс. Тем не менее, объем однородных данных экспериментов на лабораторных животных с учетом действия конкретных конгенов весьма ограничен.

162. За исключением отрицательных результатов испытаний с моно- и тетраХН, в наличии не имеется данных о генотоксичности ХН. Генотоксичность смесей Halowax была продемонстрирована в ходе исследования рыб, не соответствующего руководящим принципам. Отсутствуют долгосрочные исследования канцерогенности на лабораторных животных. Также отсутствуют исследования на выявление возможных иммунотоксических эффектов. Исследования профессионального воздействия подтвердили негативные последствия для здоровья человека; некоторые из них также наблюдались в исследованиях на животных (воздействие на кожу, заболевания печени, гибель). Приводились некоторые доказательства связи с повышенной частотностью конкретных раковых заболеваний.

163. Был сделан вывод о том, что ХН являются мощными фетотоксичными и тератогенными веществами и вызывают последствия, аналогичные эффектам других токсичных диоксиноподобных соединений. У подвергавшихся воздействию ХН рыб наблюдались задержки развития половых желез. Установлено, что гексаХН-66 ускоряет начало сперматогенеза у мужского потомства крыс при введении молодым животным в дозе 1 мкг/кг веса тела в сутки на 14-16 дни беременности, что дает основания для предположения о способности вызывать эндокринные нарушения при очень низких концентрациях воздействия.

164. Воздействие на население производится через продукты питания (например, рыбу). Также сообщается о воздействии через питьевую воду и воздух. ХН были обнаружены в тканях, крови, молоке и жировых тканях человека. ХН участвуют в формировании ТЭ у арктических млекопитающих, таких как тюлени и белухи, которые входят в состав рациона коренных народов. Было продемонстрировано, что жир и мясо тюленей и китов могут обеспечивать более чем 90% поступлений хлорорганических пестицидов и ПХД с пищей, что в некоторых случаях превышает величину допустимого суточного приема. Появляется все больше свидетельств неблагоприятного воздействия на здоровье коренных народов Арктики. Развивающийся плод особенно восприимчив к воздействию химических веществ, содержащихся в окружающей среде, включая эффекты воздействия смесей стойких, биоаккумулирующихся и токсичных веществ (АМАР, 2003).

4. Заключение

165. Коммерческое производство ХН в регионе ЕЭК ООН сильно сократилось по сравнению с большим объемом производства в первой половине XX века, поэтому основным источником поступления ХН, по всей вероятности, является сжигание отходов. Выбросы от бывших видов использования ХН, выбросы примесей ХН из технических ПХД на свалках или старого оборудования весьма вероятны, однако с трудом поддаются оценке. Кроме того, сведения об объеме производства и непреднамеренных выбросов за пределами региона ЕЭК ООН в прошлом и в настоящее время в значительной степени неизвестны.

166. ХН переносятся в атмосфере в арктические и субарктические регионы, расположенные вдали от местных источников. Несколько гомологов ХН обладают стойкостью в окружающей среде, и исследования

пищевых сетей и цепей позволяют подтвердить, что ХН выборочно накапливаются в организмах беспозвоночных, рыб, птиц и морских млекопитающих.

167. ХН демонстрируют диоксиноподобные механизмы токсичности, т.е. вносят вклад в общую токсичность диоксинов и диоксиноподобных соединений, такие как копланарные ПХД. Некоторые из активных конгенов пента-, гекса- и гептаХН входят в число наиболее распространенных гомологов; также подтверждена их биоаккумуляция в биоте; таким образом, хищники подвергаются воздействию высоких уровней этих токсичных соединений. Особую озабоченность вызывают последствия в виде эндокринных нарушений при низких концентрациях воздействия и возможные долгосрочные последствия для дикой природы и будущих поколений. Несмотря на отсутствие экспериментальных данных по конечным параметрам, таким как канцерогенность и иммунотоксичность, наличие этих эффектов нельзя исключить в силу токсикологического и структурного сходства с известными своей токсичностью полихлорированными дифенилами. Возможные долгосрочные эффекты ХН вызывают наибольшее беспокойство, поэтому воздействие ХН должно быть сведено к минимуму, насколько это возможно.

168. Население в целом и коренные народы Арктики в частности подвергаются воздействию ХН наряду с обширным спектром других загрязняющих веществ, включая уже контролируемые диоксиноподобные соединения, такие как ПХД, и увеличивают общую нагрузку на организм. Содержание некоторых из этих загрязнителей (в том числе ПХД) уже превышает установленные рекомендациями уровни у коренных народов Арктики, и новые сведения указывают, что СОЗ и тяжелые металлы, такие как ртуть и свинец, могут влиять на здоровье людей и особенно детей при более низких уровнях воздействия, чем считалось ранее (АМАР, 2009).

169. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ХН (в особенности в диапазоне от дихлорированных до октахлорированных) в результате их переноса на большие расстояния в окружающей среде, вероятно, вызывают значительные неблагоприятные последствия для здоровья человека и окружающей среды, которые требуют глобальных действий.

Литература

- ACGIH (1992) Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. Cincinnati, OH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- ACToR (2012) USEPA <http://actor.epa.gov/actor/GenericChemical?casrn=87-68-3>
- Åkerblom N, Olsson K, Berg AH, Andersson PL, Tysklind M, Förlin L, Norrgren L. 2000. Impact of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in juvenile Baltic salmon, *Salmo salar*: Evaluation of estrogenic effects, development, and CYP1A induction. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 38:225–233
- AMAP (2004): Arctic Monitoring and Assessment Programme 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Oslo, Norway, 2004.
- AMAP (2003): Arctic Monitoring and Assessment Programme 2002: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 2003.
- AMAP Assessment 2009: Human Health in the Arctic. AMAP, Oslo, Norway.
- Ba T, Zheng M, Zhang B, Liu W, Su G, Liu G, Xiao K (2010) Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China. *Environ. Sci. Technol.* 44:2441–2446
- Belfroid A., Blok H, van der Aa E, Balk F. (2006) Response to the comments on the dossier of the polychlorinated naphthalenes (PCNs). Ministry of VROM, Reference 9R7510.01/R0001/ABE/DDE/Nijm. <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2006/Comments%20to%20the%20commentsPCN.pdf>
- Bidleman T F, Helm P A, Braune B M, Gabrielsen G W (2010) Polychlorinated naphthalenes in polar environments – A review. *Science of the Total Environment* 408:2919–2935
- Blankenship A, Kannan K, Villalobos SA, Villeneuve DL, Falandysz J, Imagawa T, (2000) Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and Halowax mixtures to induce Ah receptor-mediated responses. *Environmental Science and Technology* 34: 3153–3158
- Bolscher M, Denier van der Gon H, Visschedijk A (2005) Emission Inventory of Eight Substances Possibly Proposed to be Added to the UNECE POP Protocol http://espreme.ier.uni-stuttgart.de/homepage_old/workshop/papers/Bolscher%20et%20al%20-%20Emission%20inventories.pdf
- Bogdal C, Schmid P, Kohler M, Müller CE, Iozza S, Bucheli TD, Scheringer M, Hungerbühler K. (2008) Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ Sci Technol.* 42(18):6817-22.
- Corsolini S, Kannan K, Imagawa T, Focardi S, Giesy JP. 2002. Polychloronaphthalenes and other dioxin-like compounds in Arctic and Antarctic marine food webs. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3490–3496.
- Crookes M. Howe P. (1993) Environmental hazard assessment: Halogenated naphthalenes. Building Research Establishment, Toxic Substances Division, Directorate for Air, Climate and Toxic Substances, Department of the Environment Report No TSD/13.
- Denier Van Der Gon H A C, Van Het Bolscher M, Visschedijk A, Zandveld P (2007) Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmospheric Environment*, 41 (40): 9245–9261
- 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
- Domingo JL, Bocio A, Falcó G, Llobet JM. (2007) Benefits and risks of fish consumption Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology*. 2007 Feb 12;230(2-3):219-26.
- ECETOC (2005) Technical Report No. 97. Alternative testing approaches in environmental safety assessment. ISSN-0773-8072-97
- ECHA (2008) Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.7c: Endpoint specific guidance, European Chemicals Agency. http://echa.europa.eu/documents/10162/17224/information_requirements_r7c_en.pdf
- EHD (1982) Chloronaphthalene: an environmental-health perspective. Ottawa, Ontario, Department of National Health and Welfare, Environmental Health Directorate

- Environment Canada (2011) Ecological Screening Assessment Polychlorinated naphthalenes. (Information submitted under Annex E) http://www.ec.gc.ca/ese-ees/835522FE-AE6C-405A-A729-7BC4B7C794BF/CNs_SAR_En.pdf
- European Commission (2003) Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, European Communities. http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/health-env/risk_assessment_of_Biocides/doc/tgd/tgdpart2_2ed.pdf
- Evenset A, Guttorm N, Christensen N G, Kallenborn R (2005) Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants in Bjørnøya (Bear Island) freshwater biota, *Environmental Pollution* 136(3): 419-430
- Falandysz J (1998) Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. *Environ Pollut* 101:77–90
- Falandysz J, Chudzynski K, Takekuma M, Yamamoto T, Noma Y, Hanari N, Yamashita N (2008) Multivariate analysis of identity of imported technical CN formulation. *J. Environm. Sci. Health Part A*, 43:1381–1390
- Falandysz J, Rappe C (1996) Spatial distribution in plankton and bioaccumulation features of polychlorinated naphthalenes in a pelagic food chain in southern part of the Baltic Proper. *Environ. Sci. Technol.*, 30:3362–3370.
- Falandysz L (2003) Chloronaphthalenes as food-chain contaminants: a review. *Food Additives and Contaminants*, pp. 1–20.
- Fennell D E, Nijenhuis I, Wilson S T, Zinder SH, Häggblom MH (2004) *Dehalococcoides ethenogenes* Strain 195 Reductively Dechlorinates Diverse Chlorinated Aromatic Pollutants, *Environ. Sci. Technol*, 38 (7), pp 2075–2081.
- Fernandes AR, Tlustos C, Rose M, Smith F, Carr M, Panton S (2011) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Irish foods: Occurrence and human dietary exposure. *Chemosphere* 85:322–328.
- Galoch A, Sapota A, Skrzypinska-Gawrysiak M, Kilanowicz A (2006) Acute toxicity of polychlorinated naphthalenes and their effect on cytochrome P450. *Hum Exp Toxicol*. 25(2):85–92.
- Gevao, B, Harner, T, Jones, KC (2000) Polychlorinated Naphthalene Concentrations and Deposition Fluxes in a Dated Lake Core. *Eviron. Sci. Technol.* 2000, 34, 33-38
- Harner T and Bidleman T F (1998) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* 32: 1494–1502.
- Harner T, Kylin H, Bidleman T F, Halsall C, Strachan W M J, Leonard A (1998) Polychlorinated Naphthalenes and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Arctic Air. *Environ. Sci. Technol.* 32(21):3257–3265
- Hanari N, Kannan K, Horii Y, Taniyasu S, Yamashita N, Jude DJ, Berg MB. 2004. Polychlorinated naphthalenes in benthic organisms of a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol* 47:84–93.
- Hayward D (1998) Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance. *Environmental research*, 76(1):1–18.
- Hayward DG, Charles JM, Voss de Bettancourt C, Stephens SE, Papanek PJ, Lance LL, Ward C (1989) PCDD and PCDF in breast milk as correlated with fish consumption in southern California. *Chemosphere*, 18:455–468.
- Helm PA, Bidleman TF, LI HH, Fellin P (2004) Seasonal and spatial variation of polychlorinated naphthalenes and non-/mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in Arctic air. *Environ. Sci. Technol.* 38:5514–5521
- Helm PA, Gewurtz SB, Whittle DM, Marvin CH, Fisk AT, Tomy GT (2008) Occurrence and biomagnification of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho PCBs in Lake Ontario sediment and biota. *Environ Sci Technol.* Feb 15;42(4):1024–31.
- Helm PA and Bidleman TF. (2003) Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1075-1082.
- Hogarh JN, Seike N, Kobara Y, Habib A, Nam JJ, Lee JS, Li Q, Liu X, Li J, Zhang G, Masunaga S (2012a) Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: a comprehensive congener evaluation for source characterization, *Chemosphere* 86:718–726
- Hogarh JN, Seike N, Kobara Y, Masunaga S (2012b) Atmospheric Polychlorinated Naphthalenes in Ghana *Environ. Sci. Technol.* 46 (5):2600–2606
- HSDB (2012) U.S. National Library of Medicine: Hazardous Substance Database <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- IPCS (2001) Concise International Chemical Assessment Document 34 CHLORINATED NAPHTHALENES. World Health Organization. Geneva, 2001. ISBN 92-4-153034-0

- ICC&IPEN (2011) submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Followup/HCBDAAnnexEinformation/tabid/2465/Default.aspx>
- Ishaq R, Persson, N.J, Zebühr, Y, Broman, D (2009) . CNs, PCDD/Fs, and Non-orthoPCBs, in Water and Bottom Sediments from the Industrialized Norwegian Grenlandsfjords. *Environ. Sci. Technol.* 43:3442–3447
- Jakobsson E, Asplund L. 2000. Polychlorinated Naphthalenes (CNs). In: J. Paasivirta, ed. *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Anthropogenic Compounds Part K, New Types of Persistent Halogenated Compounds*. Berlin, Springer-Verlag.
- Jaward FM, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ, Jones KC (2004a) Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 6, p 1355-1364.
- Jaward FM, Barber JL, Booij K, Jones KC. (2004b) Spatial distribution of atmospheric PAHs and PCNs along a north-south Atlantic transect. *Environ Pollut.* 2004 Nov;132(1):173-81.
- Järnberg GU, Asplund LT, Egeback AL, Jansson B, Unger M, Wideqvist U. (1999) Polychlorinated Naphthalene Congener Profiles in Background Sediments Compared to a Degraded Halowax 1014 Technical Mixture. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1), pp 1–6.
- Kannan K, Yamashita N, Imagawa T, Decoen W, Khim, J S, Day R M, Summer C L, Giesy J P (2000) Polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls in fishes from Michigan waters including the Great Lakes. *Env. Sci. technol.* 34:566–572
- Kannan K, Imagawa T, Blankenship AL, Giesy JP (1998) Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment and biota collected near the site of a former chloralkali plant. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2507-2514.
- Kannan K, Kober JL, Kang YS, Masunaga S, Nakanishi J, Ostaszewski A, Giesy JP (2001). Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA. *Environ.Toxicol. Chem.* 20: 1878-1889
- Kannan K, Corsolini S, Imagawa T, Focardi S, Giesy JP (2002) Polychlorinated -Naphthalenes, -Biphenyls, -Dibenzo-p-dioxins, -Dibenzofurans and p,p'-DDE in Bluefin Tuna, Swordfish, Cormorants and Barn Swallows from Italy. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 31(3):207-211. 2002
- Kelly BC, Gobas, FAPC, McLachlan MS. (2004) Intestinal Absorption and Biomagnification of Organic Contaminants in Fish, Wildlife and Humans. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 23:2356–2366
- Kilanowicz, A, Skrzypinska-Gawrysiak M, Sapota A, Galoch A, Daragó A (2009) Subacute toxicity of polychlorinated naphthalenes and their effect on cytochrome P-450. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72(2):650–657
- Kilanowicz A, Skrzypinska-Gawrysiak M. (2010) Toxicity of hexachloronaphthalene (HxCN) and induction of CYP 1A in rats, *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 73:196–205.
- Kilanowicz A, Sitarek K, Skrzypinska-Gawrysiak M, Sapota A.(2011) Prenatal developmental toxicity of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the rat. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2011; 74:504–512.
- Kilanowicz A, Wiaderna D, Lutz P, Szymczak W (2012) Behavioral effects following repeated exposure to hexachloronaphthalene in rats, *Neurotoxicology* Feb 25
- Kimbrough R D, Jensen A A (eds) (1989) *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. (Biomedical Division).
- Kitano S, Mori T, Kondo R (2003) Degradation of polychlorinated naphthalenes by the lignin-degrading basidiomycete *Phlebia lindtneri*. *Organohalogen Compounds* 61:369–372
- Kleinfeld M, Messite J, Swenciki R (1972) Clinical effects of chlorinated naphthalene exposure. *Journal of occupational medicine*, 14:377–379.
- Kucklick J R, Helm P A (2006) Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene. *Anal Bioanal Chem.* 2006 Oct;386(4):819–36.
- Lee SC et al.(2007) Polychlorinated naphthalenes in the global atmospheric passive sampling (GAPS) study. *Environ. Sci. Technol.* 41: 2680-2687.
- Lei YD, Wania F, Shiu WY. (1999) Vapour pressures of the polychlorinated naphthalenes. *J Chem Eng Data* 44:577–582

- Leino O, Kiviranta H, Karjalainen A K, Kronberg-Kippilä C, Sinkko H, Larsen E H, Virtanen S, Tuomisto J T (2011) Pollutant concentrations in placenta. *Food and Chemical Toxicology*, in press. online: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.10.058>
- Liu G, Zheng M, Lv P, Liu W, Wang C, Zhang B, Xiao K (2010) Estimation and characterisation of polychlorinated naphthalene emission from coking industries. *Environ. Sci. Technol.* 44:8156–8161
- Lunden A, Noren K (1998) Polychlorinated naphthalenes and other organochlorine contaminants in Swedish human milk, 1972–1992. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 34(4):414–42
- Lundgren K, Tysklind M, Ishaq R, Broman D, van Bavel B (2002) Polychlorinated naphthalene levels, distribution, and biomagnification in a benthic food chain in the Baltic Sea, *Environ Sci Technol.* 1;36(23):5005-13
- Matsuo M (1981) *i/o**-characters to describe bioconcentration factors of chlorobenzenes and naphthalenes– meaning of the sign of the coefficients of *i/o* in the correlating equations. *Chemosphere* 10(9):1073–1078.
- Mackay D, Shiu YW, Ma KC, Lee SC. (2006) *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals* von Donald Mackay (ISBN 9781566702553)
- Martí-Cid R, Bocio A, Llobet JM, Domingo JL. (2007) Intake of chemical contaminants through fish and seafood consumption by children of Catalonia, Spain: health risks. *Food Chem Toxicol.* 2007 Oct;45(10):1968-74.
- Meijer SN, Harner T, Helm PA, Halsall C J, Johnston AE, Jones KC (2001) Polychlorinated naphthalenes in U.K. soils: time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environ. Sci. Technol.* 35(21):4205–4213
- Mori T, Kitano S, Kondo R (2003) Biodegradation of chloronaphthalenes and polycyclic aromatic hydrocarbons by the white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Appl Microbiol Biotechnol.* 61(4):380–3
- Mori T, Nakamura K, Kondo R (2009) Fungal hydroxylation of polychlorinated naphthalenes with chlorine migration by wood rotting fungi. *Chemosphere.* 77(9):1230–5
- HaNfon E, Cousins I T , Broman, D (2008) Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea *Science of The Total Environment*, 397, 1–3: 190–204
- NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme) (2002) Polychlorinated Naphthalenes. GPO Box 58, Sydney NSW 2001, Australia. http://www.nicnas.gov.au/Publications/CAR/Other/S48_CN_July02.pdf
- NITE (2012) CHRIP Chemical Risk Information Platform, http://www.safe.nite.go.jp/english/sougou/view/TotalSrchInput_en.faces
- Noma Y, Minetomatsu K, Falandysz J, Swietojańska A, Flisak M, Miyaji K, Sakai S. (2005) By-side impurities in chloronaphthalene mixtures of the Halowax series: all 75 chlorodibenzo-p-dioxins. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2005;40(1):77-89.
- Oliver B G, Niimi A J (1984) Rainbow trout bioconcentration of some halogenated aromatics from water at environmental concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* 3:271–277.
- Oliver B G, Niimi A J (1985) Bioconcentration factors of some halogenated organics for rainbow trout: Limitations in their use for prediction of environmental residues. *Environ. Sci. Technol.* 19:842–849
- Olivero-Verbel J, Vivas-Reyesa R, Pacheco-Londoñoa L, Johnson-Restrepoa, Kannan K (2004) Discriminant analysis for activation of the aryl hydrocarbon receptor by polychlorinated naphthalenes. *J. Mol. Struct.-Theochem.* 678: 157–161.
- 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.
- Opperhuizen A, Van der Volde EW, Gobas FAPC, Liem DAK, Van Der Steen JMD (1985) Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals. *Chemosphere* 14:1871–1896
- Pan X, Tang J, Chen Y, Li J, Zhang G.(2011) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China. *Environmental Pollution* 159 (12):3515-21
- 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
- Persson NJ, Gustafsson O, Bucheli TD, Ishaq R, Naes K, Broman D (2005) Distribution of CNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway *Chemosphere.* 2005 Jul;60(2):274–83.

- Popp W, Hamm S, Vahrenholz C, Balfanz E, Kraus R, Theisen J, Schell C, Norpoth K (1993) Increased liver enzyme values in workers exposed to polychlorinated naphthalenes. *Organohalogen compounds*, 13:225–228.
- Popp W, Norpoth K, Vahrenholz C, Hamm S, Balfanz E, Theisen J (1997) Polychlorinated naphthalene exposures and liver function changes. *American journal of industrial medicine*, 32(4):413–416.
- Puzyn T, Falandysz J (2007): QSPR Modelling of Partition Coefficients and Henry's Law Constants for 75 Chloronaphthalene Congeners by Means of Six Chemometric Approaches—A Comparative Study, *J. Phys. Chem. Vol. 36, No. 1*
- Puzyn T, Mostrag A, Suzuki N, Falandysz J (2008a) QSPR-based estimation of the atmospheric persistence for chloronaphthalene congeners. *Atmos Environ* 42:6627–36.
- Puzyn T, Suzuki N, Haranczyk M (2008b) How Do the Partitioning Properties of Polyhalogenated POPs Change When Chlorine Is Replaced with Bromine? *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (14), pp 5189–5195
- Puzyn T, Mostrag A, Falandysz J, Kholod Y, Leszczynski J. (2009) Predicting water solubility of congeners: chloronaphthalenes—a case study. *J Hazard Mater.* 2009 Oct 30;170(2-3):1014-22.
- Rotander A, Van Bavel B, Rigét F, Auðunsson G A, Polder A, Gabrielsen G W, Vikingsson G, Mikkelsen B, Dam M (2012) Polychlorinated naphthalenes (CNs) in sub-Arctic and Arctic marine mammals, 1986–2009 *Environmental Pollution* 164:118–124
- Ryan J J, Masuda Y (1994) Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the rice oil poisonings. *Organohalogen compounds* 21:251–254.
- Santillo D, Johnston P (2004) An overview of potential ongoing sources of polychlorinated naphthalenes (PCNs) to the marine environment of the North East Atlantic (OSPAR) area, Greenpeace Research Laboratories, Technical Note 04/2004. http://www.greenpeace.to/publications/GRL_TN_04_2004.pdf
- Schiavone A, Kannan K, Horii Y, Focardi S, Corsolini S. (2009) Occurrence of brominated flame retardants, polycyclic musks, and chlorinated naphthalenes in seal blubber from Antarctica: comparison to organochlorines. *Mar Pollut Bull.* 58(9):1415-9.
- Schiavone A, Kannan K, Horii Y, Focardi S, Corsolini S. (2009) Occurrence of brominated flame retardants, polycyclic musks, and chlorinated naphthalenes in seal blubber from Antarctica: comparison to organochlorines. *Mar Pollut Bull.* 58(9):1415-9.
- Suruda AJ, Ward EM, Fingerhut MA (1993) Identification of soft tissue sarcoma deaths in cohorts exposed to dioxin and to chlorinated naphthalenes. *Epidemiology*, 4(1):14–19.
- Sweden (2011) Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Followup/HCBDAAnnexEinformation/tabid/2465/Default.aspx>
- Talykina M G, Papoulias D M, Allert J A, Izyuov Y U, Villalobos S A, Giesy J P, Tillitt D E (2003) The Effect of Polychlorinated Naphthalenes and Tributyltin on the Occurrence of Aberant Nuclei in Erythroid Cells of Medaka. *Environ. Sci.* 10:337-348
- Thailand (2011) submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Followup/HCBDAAnnexEinformation/tabid/2465/Default.aspx>
- Tysklind M, Nyström M, Akerblom N, Andersson PL, Van Bavel B, Norrgren L. 1998. determination and modelling of biomagnification factors for polychlorinated naphthalenes (PCNs) in salmon (Samo salar). *Organohalogen Compounds*, 39:13-16
- UNEP/POPS/POPRC.7/2 UNEP (2011). Proposal to list chlorinated naphthalenes in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Documents/tabid/2267/Default.aspx>
- UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3 Van de Plassche E., A. Schwegler (2002). Risk profile polychlorinated naphthalenes. <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC7/POPRC7Documents/tabid/2267/1anguage/en-US/Default.aspx>
- Van Het Bolscher M, Denier Van Der Gon H A C, Visschedijk A J H (2005) Emission inventory of eight substances possibly to be considered for addition to the UNECE POP protocol. Paper presented at the TFEIP & ESPREME Workshop, Heavy Metals and POPs-Emissions, Inventories and Projections, Rovaniemi, Finland, October 18–19, 2005.

Villalobos SA, Papoulias DM, Meadows J, Blankenship AL, Pastva SD, Kannan K, Hinton DE, Tillitt DE, Giesy JP. 2000. Toxic responses of medaka, d-rR strain, to polychlorinated naphthalene mixtures after embryonic exposure by in ovo nanoinjection: a partial life-cycle assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 19(2):432-440.

Villeneuve DL K Kannan, JS Khim (2000) Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes to induce dioxin-like responses in fish and mammalian in vitro bioassays. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000; 39: 273-281.

Vulykh N, Dutchak S, Mantseva E, Shatalov V (2005): EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. Meteorological Synthesizing Centre – East 2005.

Ward EM, Ruder AM, Suruda A, Smith AB, Fessler-Flesch CA, Zahm SH (1994) Cancer mortality patterns among female and male workers employed in a cable manufacturing plant during World War II. *Journal of occupational medicine*, 36(8):860–866.

Ward EM, Ruder AM, Suruda A, Smith AB, Fessler-Flesch C, Zahm SH (1996) Acute and chronic liver toxicity resulting from exposure to chlorinated naphthalenes at a cable manufacturing plant during World War II. *American journal of industrial medicine*,30(2):225–233.

Ween AP (2007) Exploration of management options for Polychlorinated Naphthalenes (PCN). Paper for the 6th meeting of the UNECE CLRTAP Task Force on Persistent Organic Pollutants, Vienna, 4–6 June 2007

Westrand C, Noren K (1998) Polychlorinated naphthalenes and other organochlorine contaminants in human adipose and liver tissue. *Journal of toxicology and environmental health A*, 53(4):293–311.

Westrand C, Noren K, Nilsson A (1997) Occupational exposure. Organochlorine compounds in blood plasma from potentially exposed workers. PCB, PCN, PCDD/F, HCB and methylsulfonyl metabolites of PCB. *Environmental science and pollution research international*, 4(1):2–9.

Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Miyazaki A, Giesy J P (2000) Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations. *Env. Sci. Technol.* 34: 4236–4241

Yamashita N, Taniyasu S, Hanari N, Falandysz J (2003) Polychlorinated naphthalene contamination of some recently manufactured industrial products and commercial goods in Japan. *J Environ Sci Health A* 38:1745–59.

Приложение 1

Идентификационные данные и данные моделирования КССА для ХН⁴

| № | Конгенер ХН | № КАС ⁵ | Log10 Раств. в воде [мкг*дм ⁻³] | Log K _{ow} | Log K _{oa} | Log K _{aw} | Пост. закона Генри [Па м ³ моль ⁻¹] |
|------|--------------------------------|--------------------|--|------------------------|---------------------|---------------------|--|
| 1 | 1-хлорнафталин | 90-13-1 | 3,29 | 3,97 | 6,02 | -2,05 | 22,21 |
| 2° | 2-хлорнафталин | 91-58-7 | 3,10 | 3,93 | 5,93 | -2,01 | 24,48 |
| 3 | 1,2-дихлорнафталин | 2050-69-3 | 2,58 | 4,47 | 6,85 | -2,38 | 10,26 |
| 4 | 1,3-дихлорнафталин | 2198-75-6 | 2,40 | 4,61 | 6,68 | -2,07 | 21,00 |
| 5 | 1,4-дихлорнафталин | 1825-31-6 | 2,48 | 4,67 | 6,76 | -2,09 | 20,15 |
| 6° | 1,5-дихлорнафталин | 185-30-5 | 2,40 | 4,58 | 6,61 | -2,03 | 23,24 |
| 7 | 1,6-дихлорнафталин | 2050-72-8 | 2,43 | 4,63 | 6,56 | -1,93 | 29,15 |
| 8 | 1,7-дихлорнафталин | 2050-73-9 | 2,52 | 4,59 | 6,77 | -2,18 | 16,22 |
| 9 | 1,8-дихлорнафталин | 2050-74-0 | 2,87 | 4,20 | 7,02 | -2,83 | 3,67 |
| 10 | 2,3-дихлорнафталин | 2050-75-1 | 2,41 | 4,47 | 6,79 | -2,32 | 11,95 |
| 11 | 2,6-дихлорнафталин | 2065-70-5 | 2,27 | 4,45 | 6,55 | -2,10 | 19,64 |
| 12° | 2,7-дихлорнафталин | 2198-77-8 | 2,22 | 4,63 | 6,61 | -1,98 | 25,95 |
| 13° | 1,2,3-трихлорнафталин | 50402-52-3 | 1,81 | 5,07 | 7,63 | -2,57 | 6,72 |
| 14 | 1,2,4-трихлорнафталин | 50402-51-2 | 1,78 | 5,41 | 7,50 | -2,09 | 19,99 |
| 15 | 1,2,5-трихлорнафталин | 55720-33-7 | 1,71 | 5,31 | 7,37 | -2,06 | 21,70 |
| 16 | 1,2,6-трихлорнафталин | 51570-44-6 | 1,74 | 5,25 | 7,34 | -2,09 | 19,98 |
| 17 | 1,2,7-трихлорнафталин | 55720-34-8 | 1,75 | 5,23 | 7,60 | -2,37 | 10,65 |
| 18 | 1,2,8-трихлорнафталин | 55720-35-9 | 2,11 | 4,59 | 7,94 | -3,35 | 1,11 |
| 19 | 1,3,5-трихлорнафталин | 51570-43-5 | 1,61 | 5,41 | 7,33 | -1,92 | 29,96 |
| 20 | 1,3,6-трихлорнафталин | 55720-36-0 | 1,44 | 5,50 | 7,19 | -1,68 | 51,24 |
| 21 | 1,3,7-трихлорнафталин | 55720-37-1 | 1,60 | 5,31 | 7,32 | -2,01 | 24,21 |
| 22 | 1,3,8-трихлорнафталин | 55720-38-2 | 1,92 | 4,95 | 7,59 | -2,63 | 5,75 |
| 23 | 1,4,5-трихлорнафталин | 2437-55-0 | 1,90 | 4,86 | 7,57 | -2,71 | 4,84 |
| 24 | 1,4,6-трихлорнафталин | 2737-54-9 | 1,60 | 5,29 | 7,31 | -2,02 | 23,64 |
| 25 | 1,6,7-трихлорнафталин | 55720-39-3 | 1,72 | 4,95 | 7,49 | -2,54 | 7,19 |
| 26 | 2,3,6-трихлорнафталин | 55720-40-6 | 1,55 | 5,16 | 7,38 | -2,23 | 14,75 |
| 27°* | 1,2,3,4-тетрахлорнафталин | 20020-02-4 | 1,09 | 5,71 | 8,44 | -2,72 | 4,68 |
| 28° | 1,2,3,5-тетрахлорнафталин | 53555-63-8 | 0,99 | 5,85 | 8,25 | -2,40 | 9,78 |
| 29 | 1,2,3,6-тетрахлорнафталин | 149864-78-8 | 0,85 | 5,80 | 8,10 | -2,31 | 12,24 |
| 30 | 1,2,3,7-тетрахлорнафталин | 55720-41-7 | 0,92 | 5,62 | 8,29 | -2,68 | 5,22 |
| 31 | 1,2,3,8-тетрахлорнафталин | 149864-81-3 | 1,27 | 5,16 | 8,62 | -3,45 | 0,87 |
| 32 | 1,2,4,5-тетрахлорнафталин | 6733-54-6 | 1,09 | 5,63 | 8,35 | -2,72 | 4,76 |
| 33 | 1,2,4,6-тетрахлорнафталин | 51570-45-7 | 0,88 | 6,04 | 8,06 | -2,02 | 23,54 |
| 34 | 1,2,4,7-тетрахлорнафталин | 67922-21-8 | 0,81 | 6,01 | 8,09 | -2,08 | 20,72 |
| 35 | 1,2,4,8-тетрахлорнафталин | 6529-87-9 | 1,27 | 5,61 | 8,43 | -2,83 | 3,69 |
| 36° | 1,2,5,6-тетрахлорнафталин | 67922-22-9 | 0,95 | 5,79 | 8,05 | -2,26 | 13,72 |
| 37 | 1,2,5,7-тетрахлорнафталин | 67922-23-0 | 0,81 | 5,95 | 7,97 | -2,03 | 23,36 |
| 38 | 1,2,5,8-тетрахлорнафталин | 149864-80-2 | 1,30 | 5,51 | 8,17 | -2,66 | 5,47 |
| 39 | 1,2,6,7-тетрахлорнафталин | 149864-79-9 | 0,99 | 5,72 | 8,28 | -2,56 | 6,81 |
| 40 | 1,2,6,8-тетрахлорнафталин | 67922-24-1 | 1,18 | 5,33 | 8,33 | -3,01 | 2,44 |
| 41 | 1,2,7,8-tetrachloronaphthalene | 149864-82-4 | 1,50 | 5,25 | 8,79 | -3,54 | 0,71 |

⁴ Puzyn and Falandysz (2007), Puzyn et al. (2009).

⁵ Данные из IPCS (2001) и Jacobsson & Asplund (2000).

| № | Конгенер ХН | № КАС ⁵ | Log10 Раств. в воде [мкг*дм ⁻³] | Log K _{ow} | Log K _{oa} | Log K _{aw} | Пост. закона Генри [Па м ³ моль ⁻¹] |
|------|----------------------------------|--------------------|--|------------------------|---------------------|---------------------|--|
| 42 | 1,3,5,7-тетрахлорнафталин | 53555-64-9 | 0,72 | 6,10 | 7,88 | -1,78 | 40,66 |
| 43 | 1,3,5,8-тетрахлорнафталин | 31604-28-1 | 1,08 | 5,63 | 8,13 | -2,50 | 7,87 |
| 44 | 1,3,6,7-тетрахлорнафталин | 55720-42-8 | 0,80 | 5,91 | 7,99 | -2,08 | 20,61 |
| 45 | 1,3,6,8-тетрахлорнафталин | 150224-15-0 | 0,93 | 5,81 | 8,00 | -2,18 | 16,25 |
| 46° | 1,4,5,8-тетрахлорнафталин | 3432-57-3 | 1,28 | 5,14 | 8,42 | -3,29 | 1,28 |
| 47 | 1,4,6,7-тетрахлорнафталин | 55720-43-9 | 0,95 | 5,90 | 8,08 | -2,19 | 16,15 |
| 48° | 2,3,6,7-тетрахлорнафталин | 34588-40-4 | 0,77 | 5,71 | 8,16 | -2,45 | 8,75 |
| 49 | 1,2,3,4,5-пентахлорнафталин | 67922-25-2 | 0,57 | 6,03 | 9,33 | -3,30 | 1,24 |
| 50° | 1,2,3,4,6-пентахлорнафталин | 67922-26-3 | 0,21 | 6,34 | 9,00 | -2,66 | 5,48 |
| 51 | 1,2,3,5,6-пентахлорнафталин | 150224-18-3 | 0,18 | 6,25 | 8,92 | -2,67 | 5,28 |
| 52°* | 1,2,3,5,7-пентахлорнафталин | 53555-65-0 | 0,13 | 6,49 | 8,79 | -2,30 | 12,45 |
| 53° | 1,2,3,5,8-пентахлорнафталин | 150224-24-1 | 0,55 | 5,98 | 9,11 | -3,13 | 1,83 |
| 54 | 1,2,3,6,7-пентахлорнафталин | 150224-16-1 | 0,17 | 6,21 | 8,95 | -2,74 | 4,55 |
| 55 | 1,2,3,6,8-пентахлорнафталин | 150224-23-0 | 0,37 | 6,02 | 8,98 | -2,96 | 2,73 |
| 56 | 1,2,3,7,8-пентахлорнафталин | 150205-21-3 | 0,66 | 5,67 | 9,40 | -3,73 | 0,46 |
| 57 | 1,2,4,5,6-пентахлорнафталин | 150224-20-7 | 0,43 | 6,16 | 9,03 | -2,87 | 3,34 |
| 58 | 1,2,4,5,7-пентахлорнафталин | 150224-19-4 | 0,13 | 6,24 | 8,85 | -2,61 | 6,13 |
| 59 | 1,2,4,5,8-пентахлорнафталин | 150224-25-2 | 0,66 | 5,91 | 9,23 | -3,32 | 1,19 |
| 60 | 1,2,4,6,7-пентахлорнафталин | 150224-17-2 | 0,10 | 6,42 | 8,82 | -2,40 | 9,89 |
| 61 | 1,2,4,6,8-пентахлорнафталин | 150224-22-9 | 0,33 | 6,14 | 8,94 | -2,80 | 3,95 |
| 62 | 1,2,4,7,8-pentachloronaphthalene | 150224-21-8 | 0,54 | 6,03 | 9,12 | -3,09 | 2,03 |
| 63 | 1,2,3,4,5,6-гексахлорнафталин | 58877-88-6 | -0,19 | 6,32 | 10,03 | -3,71 | 0,49 |
| 64* | 1,2,3,4,5,7-гексахлорнафталин | 67922-27-4 | -0,38 | 6,53 | 9,84 | -3,31 | 1,21 |
| 65 | 1,2,3,4,5,8-гексахлорнафталин | 103426-93-3 | -0,01 | 6,04 | 10,17 | -4,13 | 0,19 |
| 66° | 1,2,3,4,6,7-гексахлорнафталин | 103426-96-6 | -0,51 | 6,68 | 9,73 | -3,04 | 2,24 |
| 67* | 1,2,3,5,6,7-гексахлорнафталин | 103426-97-7 | -0,53 | 6,59 | 9,62 | -3,04 | 2,27 |
| 68 | 1,2,3,5,6,8-гексахлорнафталин | 103426-95-5 | -0,29 | 6,50 | 9,86 | -3,36 | 1,07 |
| 69° | 1,2,3,5,7,8-гексахлорнафталин | 103426-94-4 | -0,20 | 6,31 | 9,81 | -3,50 | 0,78 |
| 70 | 1,2,3,6,7,8-гексахлорнафталин | 17062-87-2 | -0,24 | 6,02 | 9,93 | -3,91 | 0,31 |
| 71 | 1,2,4,5,6,8-гексахлорнафталин | 90948-28-0 | -0,16 | 6,26 | 9,86 | -3,60 | 0,62 |
| 72 | 1,2,4,5,7,8-гексахлорнафталин | 103426-92-2 | -0,16 | 6,25 | 9,88 | -3,64 | 0,57 |
| 73°* | 1,2,3,4,5,6,7-гептахлорнафталин | 58863-14-2 | -0,95 | 6,57 | 10,68 | -4,11 | 0,19 |
| 74 | 1,2,3,4,5,6,8-гептахлорнафталин | 58863-15-3 | -0,72 | 6,48 | 10,81 | -4,34 | 0,11 |
| 75°* | 1,2,3,4,5,6,7,8-октахлорнафталин | 2234-13-1 | -1,35 | 6,43 | 11,64 | -5,21 | 0,02 |

° ... нативный (указана коммерческая доступность к 2012 году)

* ... меченый изотопом ¹³C (указана коммерческая доступность к 2012 году)

Приложение 2

Таблица А2-1. Состав отдельных коммерческих смесей, выявленный путем аналитических измерений (Falandysz, 2008 и Environment Canada, 2011)

| Конгенеры | Halowax 1031 | Halowax 1000 | Halowax 1001 | Halowax 1099 | Halowax 1013 | Halowax 1014 | Halowax 1051 | Seekay wax R93** |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|
| МоноХН | 65 | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | - |
| ДиХН | 30 | 76 | 2,7-4,3* | 3,6 | 0,5 | 0,7 | 0,1 | 1 |
| ТриХН | 7,6 | 6,4 | 36-52 | 38,7 | 13 | 6 | 0,1 | 27-41* |
| ТетраХН | 6,4 | 1,3 | 40-58* | 48 | 53,3 | 16 | 0,3 | 52-62* |
| ПентаХН | 1,1 | 0,4 | 3,3-3,9* | 9 | 30 | 48 | 0,1 | 6,2-9,8* |
| ГексаХН | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 3,2 | 25 | 0,3 | 0,1-0,2* |
| ГептаХН | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 3 | 8 | 0 |
| ОктаХН | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 91 | 0 |

* разброс в соответствии с различными процедурами разделения

** предполагаемые идентификационные данные

Таблица А2-2. Характерный состав гомологов из различных источников ХН в сравнении с составом ХН в атмосфере отдаленных районов

| Источник ХН | Характерный состав гомологов | Источник |
|--|--|--|
| Коксование | Менее хлорированный, наиболее распространенный: моноХН | Liu et al., 2010 |
| Вторичная цветная металлургия | Менее хлорированный в газовой фазе: от моно- до триХН; в золе: доминируют высокохлорированные конгенеры | Ba et al., 2010 |
| Образование при высоких температурах | Распространенный: триХН-45/ХН-36, пентаХН-54, гексаХН-66/ХН-67, гептаХН-73 | cited in Liu et al., 2010 |
| Серия Halowax Сжигание | См. приложение 2 тетраХН: ХН-29, ХН-44, пентаХН-54 (эти конгенеры отсутствуют в смесях Halowax); кроме того: триХН: ХН-13, ХН-18, ХН-17/25, ХН-24, ХН-26, тетраХН: ХН-27, ХН-35, ХН-36, ХН-39, ХН-36/45, ХН-48, пентаХН: ХН-50, ХН-51, ХН-52/60, ХН-62, гексаХН: ХН-66/67, ХН-70 и гептаХН-73 | summarized in Bidleman et al., 2010 |
| Сжигание бытовых отходов | 2,3,6,7-замещенные конгенеры триХН | Järnberg et al., 1999 Helm et al., 2004 |
| ХН в окружающей среде районов, отдаленных от источников | Характерный состав гомологов | Source |
| Воздух в Арктике | ТриХН: 58–64%, тетраХН: 25–40%, пентаХН: 2–3%; более тяжелые ХН: 0–7% ТриХН: 48–65%, тетраХН: 6–47%, пентаХН: 8–10%, более тяжелые ХН: 1–2% | Три арктические станции (Дунай, Алерт, Тагиш); расщ. на основе Helm et al., 2004 Резолют и Канадский архипелаг; Helm et al., 2002, цитируется по ICC IPEN, 2011 |

Приложение 3

Таблица А3-1. Распределение ХН в природных средах (источник: Environment Canada, 2011)

| | Среда, принимающая 100% выбросов | Распределение вещества в среды (%) | | | |
|----------------|----------------------------------|------------------------------------|------|-------|-----------|
| | | Воздух | Вода | Почва | Отложения |
| диХН | Воздух | 96,6 | 0,94 | 2,26 | 0,2 |
| | Вода | 9,44 | 74,7 | 0,22 | 15,6 |
| | Почва | 0,43 | 0,05 | 99,5 | 0,01 |
| триХН | Воздух | 64,8 | 0,21 | 34,5 | 0,49 |
| | Вода | 4,59 | 28 | 2,45 | 65 |
| | Почва | 0,22 | 0,01 | 99,8 | 0,02 |
| тетраХН | Воздух | 33,4 | 0,12 | 65,5 | 0,99 |
| | Вода | 1,59 | 10,6 | 3,12 | 84,7 |
| | Почва | 0,19 | 0,27 | 97,4 | 2,13 |
| пентаХН | Воздух | 3,99 | 0,09 | 91,8 | 4,09 |
| | Вода | 0,08 | 2,05 | 1,72 | 96,2 |
| | Почва | 0 | 0 | 99,9 | 0,11 |
| гексаХН | Воздух | 56,2 | 0,17 | 34 | 9,62 |
| | Вода | 0,02 | 1,77 | 0,01 | 98,2 |
| | Почва | 0 | 0 | 99,9 | 0,12 |
| гептаХН | Воздух | 36,4 | 0,22 | 50,9 | 12,5 |
| | Вода | 0 | 1,71 | 0,01 | 98,3 |
| | Почва | 0 | 0 | 99,9 | 0,13 |
| октаХН | Воздух | 14,6 | 0,4 | 70,2 | 14,8 |
| | Вода | 0,2 | 2,61 | 0,97 | 96,2 |
| | Почва | 0,69 | 1,5 | 42,4 | 55,4 |

Числа округлены до двух десятичных разрядов, поэтому общие суммы в рядах не обязательно составляют 100%

Приложение 4

Таблица А4-1, Диапазоны концентрации ХН в осадочных отложениях различных регионов

| Место | Мин,-макс, [мкг/кг с.в,] | Источник |
|--|--------------------------|-------------------------|
| Швеция | 0,14–7,6 * | Järnberg et al, (1993) |
| Венецианская лагуна | 0,03–1,51 * | Eljarrat et al, (1999) |
| Балтийское море | 6,7 * | Falandysz et al, (1996) |
| Ботнический залив | 0,27–2,8 * | Lundgren et al, (2002) |
| Побережье Барселоны | 0,17–3,27 * | Castells et al, (2008) |
| Побережье Циндао | 0,2–1,2 * | Pan et al, (2007) |
| Озеро Онтарио | 21–38 * | Helm et al, (2008) |
| Токийский залив | 1,81 * | Yamashita et al, (2000) |
| Биттерфельд, промышленная зона | 2 540 * | Brack et al, (2003) |
| Побережье Грузии, бывшая промышленная зона | 23 400 * | Kannan et al, (1998) |
| Залив Лайчжоу, сбросы больших объемов бытовых и промышленных сточных вод | 0,05–5,1 | Pan et al, (2011) |
| 10 участков в озерах и морях | 0,14–7,6 | Järnberg et al, 1999 |
| Истуэйт-Уотер, Соединенное Королевство, 1962 | 12,15 | Gevaio et al, 2000 |
| Истуэйт-Уотер, Соединенное Королевство, 1995 | 2,821 | Gevaio et al, 2000 |

* цитируется по Pan et al, (2011)

Таблица А4-2, Концентрации ХН [мкг/кг липидов] у беспозвоночных и рыбы по итогам обобщения данных из десяти независимых источников, приведенных в работе Bidleman et al, (2010)

| Биота | Месторасположение | Год | Диапазон | Среднее значение | |
|--|---|------------------------|-----------|------------------|-----|
| Арктическая биота | | | | | |
| Зоопланктон | о, Медвежий, Элласён, Норвегия | 1999 | 0,14–0,16 | 0,15 | |
| Арктический голец (<i>S. alpinus</i>), малый | | 1999–2001 | | 0,81 | |
| Арктический голец (<i>S. alpinus</i>), большой | | 1999–2001 | 0,45–1,4 | 0,85 | |
| Арктический голец (<i>S. alpinus</i>), малый | о, Медвежий, Оянген, Норвегия | 1999–2001 | | 0,29 | |
| Арктический голец (<i>S. alpinus</i>), большой | | 1999–2001 | 0,32–0,68 | 0,5 | |
| Фитопланктон | Центральный/северный район Балтийского моря | 1991–1993 | | 17,1 | |
| Зоопланктон | | 1991–1993 | | 4 | |
| Амфипод (<i>M. affinis</i>) | | 1991–1993 | | 28,5 | |
| Мизиды (<i>Mysis sp.</i>) | | 1991–1993 | | 4 | |
| Изопод (<i>S. entomon</i>) | | 1991–1993 | | 8,4 | |
| Сельдь (<i>C. harengus</i>) | | 1991–1993 | | 1,9 | |
| Четырехрогий керчак (<i>O. quadricornis</i>) | | 1991–1993 | | 1,9 | |
| Амфипод (<i>M. affinis</i>) | | Ботнический залив/море | 1991–1993 | 12–69 | 28 |
| Изопод (<i>S. entomon</i>) | | | 1991–1993 | 3,9–16 | 9,2 |
| Четырехрогий керчак (<i>O. quadricornis</i>) | | | 1991–1993 | 0,54–1,5 | 1,1 |
| Сиговые (<i>Coregonus sp.</i>) | Озеро Сторвиндельн, Швеция | 1986 | | 2,6 | |
| Арктическая треска (<i>C. callarias</i>) | Фьорд Вестергана, Норвегия | 1987–1998 | 0,13–1,06 | 0,42 | |
| Сельдь (<i>C. harengus</i>) | Ботнический залив/море | 1999 | 2,6–5,6 | | |
| | | 2001–2003 | 0,53–3,4 | 2,4 | |
| Лосось (<i>S. salar</i>) | | 2001–2003 | 1,6–2,5 | 2 | |
| Налим (<i>L. lota</i>) | | 2001–2003 | 1,6–1,8 | 1,8 | |
| Щука (<i>E. lucius</i>) | | 2001–2003 | 2,3–5,0 | 3,6 | |
| Окунь (<i>P. fluviatilis</i>) | | 2001–2003 | 1,0–3,0 | 1,7 | |
| Сиговые (<i>C. lavaretus</i>) | | 2001–2003 | 1,0–4,6 | 1,9 | |

| Биота | Месторасположение | Год | Диапазон | Среднее значение |
|---|------------------------------|-----------|------------|------------------|
| Ряпушка (<i>C. albula</i>) | Ботнический залив | 2001–2003 | 0,16–0,32 | 0,24 |
| Речная минога (<i>L. fluviatilis</i>) | | 2001–2003 | 0,88–1,0 | 0,93 |
| Сельдь (<i>C. harengus</i>) | Ботническое море | 2002 | 0,3–2,9 | 1,7 |
| Налим (<i>L. lota</i>) | Паяла, Финляндия | 1988 | | 2,9 |
| | | 1988 | | 2 |
| | Этукрунни, Финляндия | 1988 | | 4,9 |
| | | 1988 | | 2 |
| | Сескарё, Швеция | 1988 | | 4,4 |
| | | 1988 | | 0,98 |
| Щука (<i>E. lucius</i>) | Озеро Сторвиндельн, | 1988 | | 2,6 |
| Налим (<i>L. lota</i>) | Озеро Оулуярви, Финляндия | 2001–2003 | | 1,3 |
| Щука (<i>E. lucius</i>) | | 2001–2003 | 1,0–1,2 | 1,1 |
| Окунь (<i>P. fluviatilis</i>) | | 2001–2003 | 0,6–0,6 | 0,6 |
| Судак (<i>S. lucioperca</i>) | | 2001–2003 | 0,16–0,24 | 0,2 |
| Сиговые (<i>C. lavaretus</i>) | | 2001–2003 | 0,29–0,33 | 0,31 |
| Ряпушка (<i>C. albula</i>) | | 2001–2003 | 0,53–0,68 | 0,6 |
| Лещ (<i>A. brama</i>) | | 2001–2003 | 0,24–0,73 | 0,49 |
| | | | | |
| Антарктическая биота | | | | |
| Криль (<i>E. superba</i>) | Море Росса | 1994 | | 0,1 |
| Нототения (<i>T. pennelli</i>) | Залив Терра-Нова | 1995 | 0,081–0,13 | 0,1 |
| Перистедиевые (<i>C. hamatus</i>) | | 1995 | 0,12–0,15 | 0,12 |
| Золотая рыбка (<i>P. antarcticum</i>) | Море Росса | 1994 | | 0,91 |

Таблица А4-3, Концентрации ХН [мкг/кг липидов] у морских млекопитающих и птиц по итогам обобщения данных из десяти независимых источников, приведенных в работе Bidleman et al, (2010)

| Биота | Месторасположение | Год | Диапазон | Среднее значение |
|--|--------------------------|-----------|--------------------|------------------|
| Арктическая биота | | | | |
| Кольчатая нерпа (<i>P. hispida</i>) | Пангниртунг, Канада | 1993 | 0,035–0,071 | 0,051 |
| | | 1993 | 0,045–0,049 | 0,047 |
| | | 2002 | 0,12–0,54 | 0,32 |
| | | 1999–2002 | 0,09–0,42 | 0,23 |
| | Гризе-Фьорд, Канада | 2003 | 0,15–0,59 | 0,27 |
| | Сакс-Харбор, Канада | 2001 | 0,023–0,18 | 0,072 |
| | Конгсфьорден, Шпицберген | 1981 | | 0,038 |
| | Итгортормиит, Гренландия | 2002 | all congeners n,d, | 0,13* |
| | Кекертарсуак, Гренландия | 2002 | all congeners n,d, | 0,12* |
| Тюлень обыкновенный (<i>P. vitulina</i>) | Залив Аляска, США | 2000–2001 | 0,92–27 | 4,8 |
| | | 2000–2001 | 0,38–1,4 | 1,1 |
| | | 2000–2001 | 0,31–0,90 | 0,59 |
| Белуха (<i>D. leucas</i>) | Киммирут, Канада | 1994 | 0,036–0,26 | 0,18 |
| | | 1994 | 0,30–0,38 | 0,33 |
| | Гудзонов пролив, Канада | 1999 | 0,20–0,89 | 0,42 |
| | | 1999 | | 0,56 |
| | Настапока, Канада | 2000 | 0,11–0,21 | 0,16 |
| | | 2000 | 0,081–0,33 | 0,16 |

| Биота | Месторасположение | Год | Диапазон | Среднее значение |
|---|---|---------------------------------|--------------------|--------------------------|
| Малый полосатик (<i>B. acutorostrata</i>) | Гренландия | 1998 | all congeners n.d. | 0,18* |
| Обыкновенная гринда (<i>G. melas</i>) | Фарерские острова | 2001 | | 3,66 |
| | | 2001 | | 0,99 |
| | | 2001 | | 2,22 |
| | | 2001 | | 2,22 |
| Белый медведь (<i>U. maritimus</i>) | Аляска, США | 1997–1999 | | 3,2 |
| | Иттокортоомиит, Гренландия | 1999–2002 | 0,49–0,53 | 0,51 |
| Чайка-бургомистр (<i>L. hypoboreus</i>) | Остров Медвежий, Норвегия | 2002–2004 | 1,8–162 | 49 |
| | | 2002–2004 | 1,34–126 | 74 |
| | | 2002–2004 | 1,34–119 | 62,8 |
| | Нью-Алесунд, Шпицберген | 2002 | | 0,88 |
| | Фестнингисфьорд, Шпицберген | 2002 | | 0,97 |
| | Польнья Северная вода, Канада | 1998 | 4,1–17,1 | 10,6** |
| | | 1998 | 3,1–9,1 | 6,1** |
| | | 1998 | 8,0–29,5 | 18,8** |
| | Толстоклювая кайра (<i>U. lomvia</i>) | Остров принца Леопольда, Канада | 1998 | 1,7–8,7 |
| 2005 | 1,27–2,12 | | 1,68 | |
| Большая морская чайка (<i>L. marinus</i>) | Вардо, Норвегия | 2001 | | see <i>L. argentatus</i> |
| | Конгсфьорд, Норвегия | 2001 | | 2,16 |
| | Рольвоя, Вальфьорд, Норвегия | 2002 | | 1,35 |
| | Альта, Норвегия | 2001 | | see <i>L. argentatus</i> |
| | Соммарой, Норвегия | 2001 | | 2,45 |
| | Лингоян, Окнес, Норвегия | 2002 | | see <i>L. argentatus</i> |
| | Киркьюборейни, Фарерские о-ва | 2002 | | 0,96 |
| Клуша (<i>L. fuscus</i>) | Годадулар, Фарерские о-ва | 2002 | | 0,5 |
| Серебристая чайка (<i>L. argentatus+L. marinus</i>) | Вардо, Норвегия | 2001 | | 1,39 |
| Серебристая чайка (<i>L. argentatus</i>) | Рольвоя, Вальфьорд, Норвегия | 2002 | | 2,06 |
| Серебристая чайка (<i>L. argentatus+L. marinus</i>) | Альта, Норвегия | 2001 | | 1,06 |
| Серебристая чайка (<i>L. argentatus</i>) | Лингоян, Окнес, Норвегия | 2002 | | 1,6 |
| | Сальтстраумен, Норвегия | 2002 | | 2,44 |
| | Гиваэр, Норвегия | 2002 | | 4,65 |
| Глупыш (<i>F. glacialis</i>) | Фарерские о-ва | 1998–1999 | | 2,55 |
| | | 1998–1999 | | 3,75 |
| | Остров принца Леопольда, Канада | 2005 | 1,64–2,56 | 2 |
| | | 2003 | | 1,3 |
| | Мыс Вера, Канада | 2003 | | 1,4 |
| | Польнья Северная вода, Канада | 1998 | 17,6–48,2 | 32,9** |
| Антарктическая биота | | | | |
| Южнополярный поморник (<i>C. maccormicki</i>) | Залив Терра-нова | 1994 | | 6,07 |
| | | 1994 | | 5,71 |
| Тюлень Уэддела (<i>L. weddelli</i>) | | 1996 | | 0,077 |
| | | 1997 | | 1,6 |

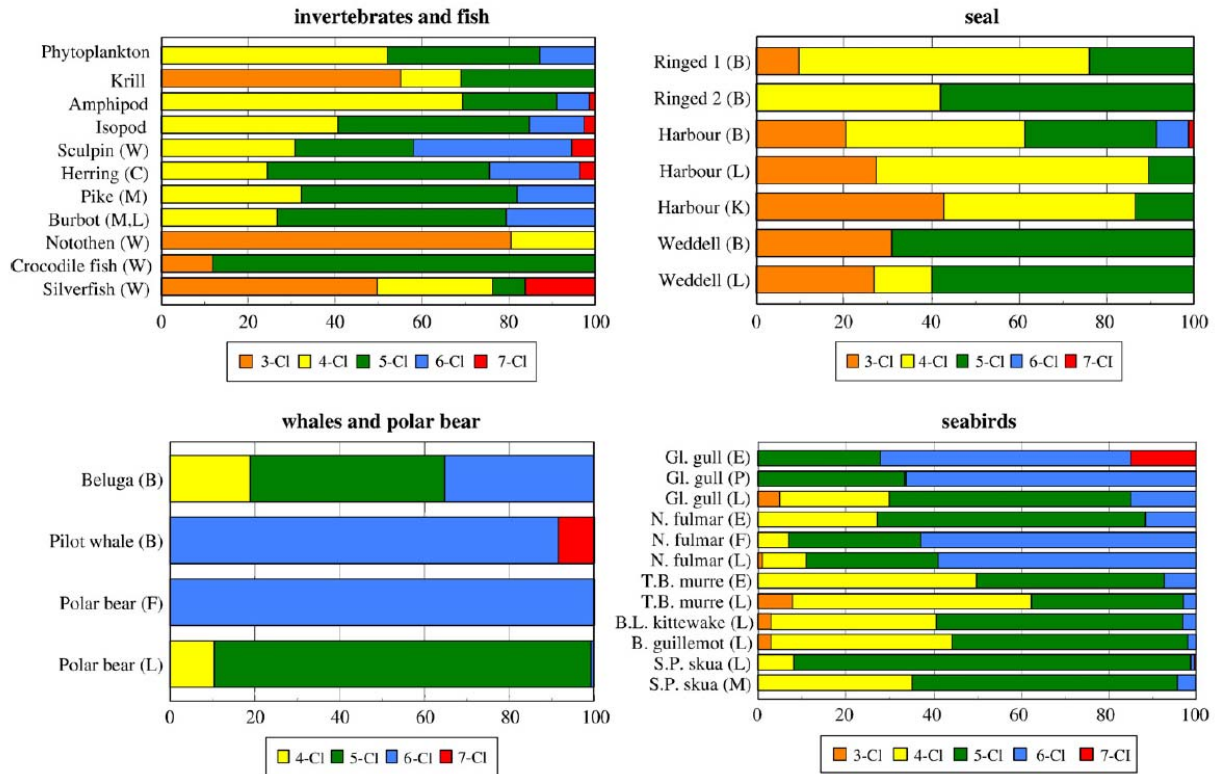
* Все конгенеры не поддаются обнаружению (ниже ПО), верхний предел оценивается путем замены 1/2 значений ПО

** Середина диапазона

Таблица А4-4, Концентрации ХН в биоте Арктики на основе источников, не обобщенных в Bidleman et al, (2010):

| Биота | Среда | Единица измерения | Мин.-макс, (средн.± с.п.) | Год | Месторасположение | Источник |
|---------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------|------|--------------------------------|-------------------------|
| Белый медведь | Жировая ткань (56,3±15,1 % липидов) | мкг/кг сухого веса | 0,7–29,3 (4,4±7,3) | 2002 | Шпицберген | Gabrielsen et al., 2004 |
| Тюлень | Ворвань | мкг/кг липидного веса | 1,2–58 (16,3±28) | 2004 | Остров Ливингстона, Антарктика | Schiavone et al., 2009 |

Рис. А4-1, Распределение конгенов в биоте (при)полярных регионов, Источник: Bidleman et al., 2010



Пояснение к рисунку (взято из Bidleman и др., 2010.): Гомологи ХН (% от ΣХН) в арктической, субарктической и антарктической биоте, Символы в круглых скобках: W = целиком, M = мышцы, L = печень, C = очищены (удалены голова и внутренности), V = ворвань, F = жир, P = плазма, Были включены протоколы, содержащие не менее трех гомологов; протоколы, содержащие только верхние пределы, были исключены, Отсутствие гомолога может означать "не обнаружен" или "не измерялся", см, исходные исследования, При наличии диапазонов, использовались срединные значения, т.е, полученные значения долей гомологов не всегда составляют в сумме 100%, В этих случаях данные были нормированы до 100%, Список изученных организмов (проанализированных гомологов) и источников данных, Беспозвоночные и рыба: фитопланктон (4-6-ХН), криль (3-8); изопод, четырехрогий керчак (4-7), сельдь (4-8), щука, налим (4-8); нототения, панцирные триглы, серебрянки (3-8), тюлени: кольчатая нерпа 1 (3-7), кольчатая нерпа 2 (4-6); тюлень (3-8); тюлень Уэдделла (3-8), Киты и белые медведи: белуха (3-7); обыкновенная гринда (4-7), белый медведь (3-8), Морские птицы: бургомистр (4-7), (3-6); глупыш (4-7), (3-8), обыкновенная моёвка (3-8), обыкновенный чистик (3-8); толстоклювая кайра (4-6) и (3-8); южнополярный поморник (3-8).