



**Программа Организации
Объединенных Наций по
окружающей среде**

Distr.: General
7 August 2006

Russian
Original: English

**Комитет по рассмотрению стойких органических
загрязнителей в рамках Стокгольмской конвенции
о стойких органических загрязнителях**

Второе совещание

Женева, 6-10 ноября 2006 года

Пункт 5 а) предварительной повестки дня*

**Рассмотрение проекта характеристики рисков:
пентабромдифениловый эфир**

Проект характеристики рисков: пентабромдифениловый эфир

Записка секретариата

1. На своем первом совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей принял решение КРСОЗ -1/3 по пентабромдифениловому эфиру¹. В пункте 2 этого решения Комитет постановил учредить специальную рабочую группу для дальнейшего рассмотрения предложения относительно включения пентабромдифенилового эфира в приложение А к Конвенции (UNEP/POPS/POPRC.1/5 и UNEP/POPS/POPRC.1/INF/5) и подготовки проекта характеристики рисков согласно приложению Е.
2. Список членов специальной рабочей группы по пентабромдифениловому эфиру и ее наблюдателей содержится в приложении VI к документу UNEP/POPS/POPRC.1/10.
3. На своем первом заседании Комитет принял типовой план работы по подготовке проекта характеристики рисков².
4. В обобщенном виде процесс разработки проекта характеристики рисков описан в документе UNEP/POPS/POPRC.2/INF/14.
5. В соответствии с решением КРСОЗ-1/3 и типовым планом работы, принятым Комитетом, специальная рабочая группа по пентабромдифениловому эфиру подготовила проект характеристики рисков, представленный в приложении к настоящей записке. Этот проект характеристики рисков не был официально отредактирован.

* UNEP/POPS/POPRC.2/1.

¹ UNEP/POPS/POPRC.1/10, приложение I.

² Там же, пункт 42 и приложение II.

Возможные действия Комитета

6. Комитет, возможно, пожелает:
 - a) принять, с любыми поправками, проект характеристики рисков, представленный в приложении к настоящей записке;
 - b) принять, в соответствии с пунктом 7 статьи 8 Конвенции и на основании характеристики рисков, решение о том, может ли данное химическое вещество в результате его переноса на большие расстояния вызвать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека и/или окружающей среды, которые потребуют глобальных действий, и следует ли дать предложению ход;
 - c) постановить, в зависимости от решения, принятого согласно пункту b) выше:
 - i) предложить всем Сторонам и наблюдателям представить информацию в соответствии с приложением F к Конвенции, учредить специальную рабочую группу для подготовки проекта оценки регулирования рисков и согласовать план завершения работы над проектом; или
 - ii) предоставить характеристику рисков всем Сторонам и наблюдателям и отклонить это предложение.

Приложение

ПЕНТАБРОМДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР

ПРОЕКТ ХАРАКТЕРИСТИКИ РИСКОВ

Проект подготовлен специальной рабочей группой по пентабромдифениловому эфиру Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей в рамках Стокгольмской конвенции

Настоящий проект характеристики рисков основан на проекте, подготовленном Национальным ветеринарным институтом Норвегии

Август 2006 года

СОДЕРЖАНИЕ

Резюме	5
1. Введение.....	7
1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества.....	7
1.2 Вывод Комитета по рассмотрению в отношении информации, полученной в рамках приложения D.....	7
1.3 Источники данных.....	7
1.4 Статус химического вещества в рамках других международных конвенций.....	7
1.4.1 Конвенция ОСПАР.....	7
1.4.2 Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния.....	8
1.4.3 Роттердамская конвенция.....	8
1.4.4 Другие соответствующие международные форумы.....	8
2. Сводная информация по характеристике рисков.....	9
2.1 Источники.....	9
2.1.1 Производство и использование.....	9
2.1.2 Общемировой спрос на бромированные антипирены в будущем.....	11
2.1.3 Выбросы в окружающую среду в процессе производства.....	11
2.1.4 Выбросы в окружающую среду в процессе использования продукта.....	12
2.1.5 Выделение из отходов, содержащих пента-БДЭ.....	13
2.2 Экологическая «судьба».....	15
2.2.1 Стойкость.....	15
2.2.2 Биоаккумуляция.....	16
2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния.....	19
2.3 Воздействие.....	23
2.3.1 Уровни.....	23
2.3.2 Тенденции.....	24
2.3.3 Биологическая доступность.....	26
2.3.4 Воздействие на человека.....	27
2.3.5 Дебромирование.....	29
2.4 Оценка опасности по критическим параметрам.....	29
2.4.1 Экотоксичность.....	30
2.4.2 Воздействие на млекопитающих.....	30
2.4.3 Токсичность для человека.....	32
3. Обобщение информации.....	33
3.1 Итоговое резюме.....	33
3.2 Обобщение.....	34
3.3 Приложение D (повторное изложение).....	35
4. Заключение.....	35
Литература.....	37

Пентабромдифениловый эфир: характеристика рисков

Резюме

Было проанализировано большое количество исследований, посвященных пентабромдифениловому эфиру; сделанные выводы обобщены в настоящей характеристике рисков. Промышленный продукт под названием «пентабромдифениловый эфир» представляет собой смесь бромированных соединений из группы дифениловых эфиров, в молекуле которых содержится от трех до семи атомов брома. В настоящей характеристике он обозначается как «пента-БДЭ». В этом промышленном продукте преобладают молекулы с четырьмя или пятью атомами брома. Как известно, существует целый ряд изомеров пентабромдифенилового эфира, и в процессе анализа нередко выявляются отдельные изомеры. Приводимые в настоящем документе новые выводы подкрепляют заключение КРСОЗ 2005 года о том, что свойства пента-БДЭ удовлетворяют критериям отбора, указанным в приложении D к Стокгольмской конвенции. Вследствие наличия у него установленных токсических свойств и его широкого распространения он представляет значительный риск для здоровья человека и окружающей среды и таким образом удовлетворяет также критериям приложения E.

Производство пента-БДЭ во всем мире прекращено или прекращается. Он попадает в окружающую среду в процессе производства данного промышленного продукта, при изготовлении другой продукции, в процессе ее использования и после ее удаления в виде отходов. В Северной Америке и Западной Европе пента-БДЭ содержится в основном в пенополиуретане, использовавшемся при изготовлении мебели для дома и для учреждений. Теперь в этих целях он практически не используется. Из-за отсутствия достаточной информации весьма сложно прийти к заключению относительно того, насколько он широко используется в других целях, например в текстильной промышленности, в электрических и электронных приборах, в строительных материалах, в автомобилях, железнодорожном подвижном составе и самолетах, упаковочных материалах, растворах для бурения и резиновых изделиях. Причиной выделения пента-БДЭ и загрязнения производственной среды может быть разборка и повторное использование бытовой электроники и электробытовых приборов. Хотя в настоящем документе и рассматриваются некоторые показательные примеры, во многих регионах подробная информация об использовании этого вещества отсутствует.

Пента-БДЭ попадает как в атмосферу, так и в воду и на почву, но сосредотачивается в конечном итоге преимущественно в почве. По трем упомянутым природным средам он распределяется следующим образом: почва >>> вода > воздух. В окружающей среде пента-БДЭ в основном сорбируется на твердых частицах; лишь небольшое его количество находится в газообразном состоянии или растворяется в воде, но в течение длительного периода такой перенос может привести к очень широкому распространению пента-БДЭ, особенно в арктических регионах.

Вследствие высокой стойкости пента-БДЭ в воздухе его перенос в окружающей среде на большие расстояния, как и перенос многих других веществ, характеризующихся достаточно высокой степенью летучести, стойкости и способности к биоаккумуляции, происходит через атмосферу. Как показывают экологические исследования и исследования с использованием методов моделирования, перенос этого вещества в направлении полюсов происходит скачками, через серию этапов осаждения и испарения; однако перенос твердых частиц, особенно для менее летучих по своей природе соединений этой группы, также является важным средством их распространения. Возможен также их перенос на большие расстояния через воду и с мигрирующими животными. Ряд исследований свидетельствуют о том, что содержащийся в почве и отложениях пента-БДЭ является биологически доступным, попадает в пищевую цепь, проходит этап биоаккумуляции и биоусиления в трофической сети и в конечном итоге достигает высокого уровня содержания в организме крупных хищников.

Пента-БДЭ широко распространен во всем мире. В разных количествах он был обнаружен в организме человека во всех регионах, охваченных деятельностью ООН. Большинство аналитических исследований, посвященных изучению тенденций, свидетельствует о стремительном повышении концентрации пента-БДЭ в окружающей среде и организме человека с начала 1970-х годов до середины или конца 1990-х годов. Этот процесс затрагивает уязвимые экосистемы и виды, в том числе ряд исчезающих видов. Серьезную обеспокоенность вызывает весьма высокий уровень содержания пента-БДЭ у отдельных особей видов, находящихся под угрозой исчезновения. Очевидна вероятность его токсического воздействия на дикую флору и фауну, в том числе на млекопитающих.

Воздействие на человека происходит через пищу, а также в процессе использования определенной продукции и контакта с воздухом и пылью закрытых помещений. От матери пента-БДЭ переносится к эмбриону и младенцу, вскармливаемому грудью. Данные норвежских исследований свидетельствуют о том, что зарегистрированные уровни были значительно ниже уровней ненаблюдаемого воздействия (УННВ) у лабораторных млекопитающих, но значимость этих наблюдений очень сложно оценить ввиду отсутствия коррелированных данных. Согласно подготовленным в Канаде коэффициентам риска, большему риску

подвержены виды, находящиеся на более высокой ступени в пищевой цепи. Информация о последствиях краткосрочного и долгосрочного воздействия на человека отсутствует, однако можно предположить, что наиболее уязвимыми, видимо, являются беременные женщины и дети в дородовой и ранний послеродовой период.

В большинстве государств пента-БДЭ более не производится, и в некоторых странах его постепенно прекращают использовать; вместе с тем в ряде крупных регионов мира эти вещества по-прежнему присутствуют на рынке.

Судя по информации, содержащейся в настоящей характеристике рисков, пента-БДЭ, в результате его переноса в окружающей среде на большие расстояния и установленной токсичности для целого ряда видов животных, может вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека или окружающей среды, которые потребуют глобальных действий.

1. Введение

Стокгольмская конвенция – международный договор, имеющий своей целью охрану здоровья человека и окружающей среды от стойких органических загрязнителей (СОЗ), 12 из которых включены в Конвенцию. СОЗ – это химические вещества, которые, находясь в окружающей среде в течение длительного времени, не претерпевают никаких изменений, получают широкое распространение, аккумулируются в живых организмах и могут нанести ущерб человеку и окружающей среде. В январе 2005 года Норвегия, являющаяся одной из Сторон Стокгольмской конвенции, предложила включить в приложение А к Стокгольмской конвенции пентабромдифениловый эфир, и КРСОЗ согласился с тем, что промышленный продукт под названием «пентабромдифениловый эфир» («пента-БДЭ»), фактически представляющий собой смесь из нескольких соединений, о которых говорилось выше, удовлетворяет критериям отбора приложения D к Конвенции.

1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества

Предложение касается промышленного продукта под названием «пентабромдифениловый эфир», именуемого далее пента-БДЭ. Хотя эта промышленная смесь реализуется как технический сорт под номером КАС (Службы подготовки аналитических обзоров по химии), соответствующим пентазамещенному изомеру, она точнее идентифицируется по номерам КАС для отдельных компонентов, входящих в ее состав:

- a) пентабромдифениловый эфир (No. КАС 32534-81-9) 50–62% весового соотношения;
- b) тетрабромдифениловый эфир (No. КАС 40088-47-9) 24–38% весового соотношения;
- c) трибромдифениловый эфир (No. КАС 49690-94-0) 0–1% весового соотношения;
- d) гексабромдифениловый эфир (No. КАС 36483-60-0) 4–12% весового соотношения;
- e) гептабромдифениловый эфир (No. КАС 68928-80-3) в следовых концентрациях.

В каждой из групп a) – e) возможно существование изомеров вследствие различного распределения атомов брома на двух бензольных кольцах дифенилового эфира. Отдельные изомеры определяются по кодовым номерам, например, 4,4'-тетрабромдифениловый эфир обозначается кодом БДЭ-47, а 2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир обозначается кодом БДЭ-99. При этом используется такая же система нумерации, как и в отношении полихлорированных дифенилов (ПХД) (Ballschmiter *et al.* 1993).

В качестве родового названия полибромдифенилового эфира, охватывающего все соединения семейства бромированных дифениловых эфиров, используется сокращение ПБДЭ, которое иногда усекается до БДЭ.

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

На своем первом совещании, состоявшемся в ноябре 2005 года в Женеве, Комитет изучил информацию, полученную в рамках приложения D (UNEP/POPS/POP/RC.1/10), и пришел к выводу, что пента-БДЭ отвечает критериям отбора (решение КРСОЗ-1/3).

1.3 Источники данных

Настоящая характеристика рисков подготовлена на основе информации, представленной странами и неправительственными организациями в соответствии с приложением E, национальных докладов, размещенных на веб-сайтах природоохранных учреждений различных стран, сообщений и материалов норвежских научно-исследовательских институтов, предприятий по производству брома, ЕМЕП и АМАП.

Информацию представили 11 стран (Австралия, Бразилия, Испания, Канада, Мексика, Норвегия, Польша, Республика Ливан, Соединенные Штаты Америки, Швейцария и Япония). Семь стран представили информацию о производстве и использовании. Информацию о выбросах в окружающую среду представила лишь одна страна; еще одна страна сообщила, что она не располагает такими данными. Все страны за исключением одной представили данные мониторинга. Информация о складировании не поступала, и лишь некоторые страны представили информацию о торговле этим веществом. Информация была получена также от двух наблюдателей: Всемирного фонда природы (ВФП) и Международной сети по ликвидации СОЗ (МСЛС).

1.4 Статус химического вещества в рамках других международных конвенций

1.4.1 Конвенция ОСПАР

Конвенция о защите морской среды Северо-Восточной Атлантики (Конвенция ОСПАР) является руководящим документом для международного сотрудничества в области защиты морской среды в Северо-Восточной Атлантике. Конвенция ОСПАР была подписана в Париже в 1992 году и вступила в силу 25 марта 1998 года. В состав Комиссии ОСПАР входят представители правительств 17 Договаривающихся сторон и Европейской

комиссии, представляющей Европейское сообщество. В 1998 году Комиссия OSPAR включила ПБДЭ в свой Перечень химических веществ, требующих безотлагательных действий. Справочный документ Комиссии OSPAR по ПБДЭ был рассмотрен Швецией в 2001 году. В следующий раз всесторонний обзор этого документа планируется провести не раньше 2008 года. На четвертой Конференции по Северному морю было принято решение прекратить производство бромированных антипиренов к 2020 году.

1.4.2 Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния

Цель деятельности Европейской экономической комиссии Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН) – устойчивое экономическое развитие ее 55 стран-членов. Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния была подписана в 1979 году в Женеве 34 правительствами и Европейским сообществом. Согласно этой конвенции, стороны обязуются ограничивать и, насколько это возможно, постепенно сокращать и предупреждать загрязнение воздуха, включая трансграничное загрязнение воздуха на большие расстояния. Она вступила в силу в 1983 году, и к ней было добавлено восемь отдельных протоколов. В настоящее время сторонами Конвенции являются 50 стран. Протокол по стойким органическим загрязнителям (СОЗ) был принят 24 июня 1998 года в Орхусе (Дания). Он охватывает список из 16 веществ, которые были выделены на основании согласованных критериев отбора с целью полного запрещения, ликвидации на более позднем этапе или ограниченного использования. В 2005 году Норвегия предложила включить пента-БДЭ в число СОЗ, охватываемых Конвенцией. В декабре 2005 года Исполнительный орган Конвенции рассмотрел вопрос о том, соответствует ли это вещество критериям отбора СОЗ, определенным в его решении 1998/2. В 2006 году будут проанализированы различные методы рационального использования пента-БДЭ в целях дальнейшего рассмотрения этого вопроса.

1.4.3 Роттердамская конвенция

Роттердамская конвенция является многосторонним природоохранным соглашением, цель которого состоит в том, чтобы способствовать обеспечению общей ответственности и совместным усилиям Сторон в международной торговле отдельными опасными химическими веществами. Она призвана наделить импортирующие стороны полномочиями принимать обоснованные решения в отношении того, какие химические вещества они намерены импортировать, и исключать те вещества, безопасное регулирование которых они не могут обеспечить.

Текст Роттердамской конвенции о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле был принят на дипломатической конференции, состоявшейся 10 сентября 1998 года в Роттердаме. Конвенция вступила в силу 24 февраля 2004 года и имеет обязательную юридическую силу для ее сторон. В настоящее время сторонами Конвенции являются 102 государства. В 2003 году ЕС направил в секретариат Роттердамской конвенции уведомление, касающееся пента-БДЭ. Для того, чтобы вопрос о каком-либо веществе был рассмотрен, уведомление о запрещении его использования должны направить по крайней мере две стороны Конвенции.

1.4.4 Другие соответствующие международные форумы

Арктический совет является межправительственным форумом высокого уровня, который служит механизмом решения общих проблем и задач, стоящих перед правительствами и народами стран Арктики. В состав Совета входят Дания (включая Гренландию и Фарерские острова), Исландия, Канада, Норвегия, Россия, Соединенные Штаты Америки, Финляндия и Швеция. Шесть международных организаций, представляющие общины многих коренных народов Арктики, имеют статус постоянных участников Арктического совета.

Под эгидой Арктического совета ведется активная деятельность по мониторингу и оценке загрязнения Арктики (Программа мониторинга и оценки для Арктики, АМАП). Она играет важную роль в плане выявления рисков загрязнения, их воздействия на экосистемы Арктики и оценки эффективности международных соглашений о борьбе с загрязнением, таких, как Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ). В рамках этой деятельности были сделаны важные научные выводы, указывающие на то, что пента-БДЭ является одним из серьезных загрязнителей окружающей среды Арктики.

Осенью 2004 года Арктический совет утвердил новый проект для Арктики, направленный на ограничение использования бромированных антипиренов. Управление проектом возложено на Норвегию.

2. Сводная информация по характеристике рисков

2.1 Источники

2.1.1 Производство и использование

Согласно последней информации о совокупном рыночном спросе на пента-БДЭ, представленной Научно-экологическим форумом по бромю (НЭФБ), общий объем использования пента-БДЭ с 1970 года составил около 100 000 метрических тонн. В последние годы совокупный рыночный спрос сократился - например, в 1999 году он составлял 8500 тонн, а в 2001 году – 7500 тонн (НЭФБ, 2001 год).

Таблица 2.1. Расчетный объем пента-БДЭ: совокупный рыночный спрос по регионам в метрических тоннах (НЭФБ, 2001 год)

	Америка	Европа	Азия	Остальные регионы	Всего
1999 год	8 290	210	-	-	8 500
2001 год	7 100	150	150	100	7 500

Показатели потребления следует рассматривать в контексте общемирового спроса на полибромированные антипирены всех типов, который существенно превышает спрос на пента-БДЭ. Так, общемировой спрос на ПБДЭ в 1999 году составлял 204 325 тонн, в 2001 году – 203 740 тонн, в 2002 году – 237 727 тонн и в 2003 году – 223 482 тонны (BSEF 2006).

Пента-БДЭ производится в Израиле, Японии, Соединенных Штатах и Европейском союзе (Peltola *et al.* 2001 и van der Goop *et al.*, 2005). С 2001 года в ряде стран принимаются меры по регулированию использования пента-БДЭ или обеспечению прекращения его использования на добровольной основе.

В ЕС прежнего состава (15) производство было прекращено в 1997 году (EU 2000). Во второй половине 90-х годов прошлого века использование этого вещества в ЕС (15) постепенно сокращалось и в 2000 году, по оценкам, составило 300 метрических тонн (исключительно для производства полиуретана) (EU 2000). В 2004 году использование пента-БДЭ в ЕС (25) было запрещено. С 1 июля 2006 года его прекратили использовать при производстве электрических и электронных приборов.

Хотя в ЕС его использование запрещено, в США такой запрет отсутствует, но с 2008 года оно будет запрещено в штате Калифорния. Единственный в США производитель этого вещества добровольно прекратил его производство, но его использование, по всей видимости, будет продолжаться и прекратится, лишь когда будут полностью исчерпаны складские запасы. Хотя Китай лишь в 1999 году взял патент на производство смеси ПБДЭ, которая отличается от традиционного продукта из пяти компонентов, производство данного вещества в этой стране сворачивается. По оценкам, остаточное производство в Китае будет составлять менее 100 метрических тонн в год и будет полностью прекращено в 2007 году в связи с запретом на использование данного вещества в этой стране.

Главный производитель в Израиле «Дэд си бромин груп» (The Dead Sea Bromine Group) публично объявил на своем веб-сайте, что его продукция не содержит пента-БДЭ. Это свидетельствует об учете запрета, установленного в ЕС, который является важным рынком для сбыта антипиренов этой компании.

В Японии пента-БДЭ в настоящее время не производится. Он был на добровольной основе снят с японского рынка в 1990 году (Kajiwara *et al.* 2004). Потенциальными «очагами» выброса пента-БДЭ в морскую среду являются некоторые развивающиеся страны, расположенные в районе Восточно-Китайского моря (Ueno *et al.* 2004). Многие промышленные производители компьютеров, телевизоров и других бытовых электроприборов расположены в прибрежных районах развивающихся стран Азии (Ueno *et al.* 2004). Судя по некоторым данным, в азиатском регионе прекращают использовать пента-БДЭ при производстве новых электрических и электронных приборов, хотя использование пента-БДЭ в этой области всегда значительно уступало его широкомасштабному использованию при производстве пенополиуретанов. Однако о масштабах такой деятельности говорить сложно. Пришедшие в негодность электроприборы, использованные в развитых странах, вывозятся в развивающиеся страны Азии, в частности в Индию, Китай и Пакистан. Эти отходы перерабатываются с целью извлечения ценных металлов (Ueno *et al.* 2004), и дальнейшая торговля такими материалами может быть источником выделения пента-БДЭ. В развивающихся странах Азиатско-Тихоокеанского региона и южного полушария никакие ограничительные меры пока еще не принимались.

Выделение «связанных» пента-БДЭ в процессе рециркуляции пенопродуктов можно сравнить с выделением ХФУ и других веществ, разрушающих озоновый слой, которые также содержались в таких вспененных материалах в течение их срока службы.

Как показал обзор использования в 2000 году в промышленности Канады отдельных веществ, включенных в Национальный перечень веществ, ПБДЭ не производились в Канаде, но около 1300 тонн промышленных продуктов пента-БДЭ (для добавления в готовую продукцию) было ввезено в страну из-за границы (Environment Canada 2003). Судя по представленным данным, основную часть импортированных ПБДЭ составлял пента-БДЭ, а на втором месте находился промышленный продукт декабромдифениловый эфир. В 2000 году было импортировано небольшое количество октабромдифенилового эфира. Указанные объемы не включают количество, импортированное в составе готовых изделий. В 2004 году было предложено включить пента-БДЭ в действующий в Канаде Список веществ, подлежащих ликвидации.

В 2004 году единственный в США производитель пента-БДЭ на добровольной основе прекратил его производство. В одном лишь 2001 году в мире было произведено почти 70 000 метрических тонн ПБДЭ, почти половина из которых использовалась в продукции, продаваемой в США и Канаде. До того, как в США было прекращено производство пента-БДЭ, большая часть производимых в мире смесей пента-БДЭ использовалась в Северной Америке (>97%). В конце 2004 года промышленный продукт пента-БДЭ содержался примерно в 7,5% всего ежегодно производившегося в США эластичного пенополиуретана (более 2,1 млрд. фунтов) (Washington State 2005).

В 2004 году Национальная система уведомления и оценки промышленных химических веществ Австралии (НИКНАС) сообщила о том, что все импортеры прекратят ввоз пента-БДЭ до конца 2005 года, и в середине 2005 года это заявление было подтверждено ведущими импортерами.

Пента-БДЭ используется или использовался в следующих областях (Alaee *et al.* 2003, Danish EPA 1999, EU 2000, Prevedouros *et al.* 2004b, Swiss Agency for the Environment 2002, Birnbaum and Staskel, 2004):

- Производство электрических и электронных приборов – компьютеров, бытовой электроники, офисного оборудования, бытовых приборов и других изделий, имеющих интегральные схемы, пластмассовые наружные корпуса и внутренние пластмассовые детали, например мелких деталей ящиков для инструментов из жесткого полиуретанового эластомера.
- Транспорт и транспортные средства – автомобили, железнодорожные вагоны, самолеты и суда с внутренней отделкой из тканей и пластмасс и содержащееся в них оборудование.
- Производство стройматериалов – пенных наполнителей, изоляционных плит, пенной изоляции, труб, панелей для покрытия стен и пола, пластмассовых листовых покрытий, смол и т. д.
- Изготовление мебели – мягкой мебели, мебельной обшивки, матрасов, эластичных элементов из вспененных материалов.
- Текстильное производство – шторы, ковры, основание для ковров из вспененного материала, палатки, непромокаемые куртки, рабочая и защитная одежда.
- Упаковочные материалы – упаковочные материалы на основе пенополиуретана.

Основную сферу применения составляет производство полиуретана, на долю которого с 1999 года приходится 95-98% пента-БДЭ (Hale *et al.* 2002). В этом материале может содержаться от 10 до 18% промышленного продукта пента-БДЭ. Пенополиуретан используется в основном при изготовлении мебели и обивочных материалов для отделки жилых помещений, а также в автомобильной и авиационной промышленности. Он входит также в состав жестких полиуретановых эластомеров, из которых изготавливают ящики для инструментов, эпоксидных и феноло-альдегидных смол, используемых в электрических и электронных приборах, и строительных материалов. Уже на протяжении нескольких лет в этих областях предпочтение отдается продукту более высокой степени бромирования – дека-БДЭ. В небольших количествах пента-БДЭ входит также в состав тканей, красок, лаков, изделий из резины (конвейерных лент, облицовочных материалов и панелей для пола) и буровых растворов. Весовое содержание в этих продуктах составляет от 5 до 30%. До начала 90-х годов прошлого века пента-БДЭ использовался в Азии при производстве интегральных схем – обычно на основе слоистого пластика типа FR2 (феноло-альдегидные смолы). Пластик FR2 используется в бытовых приборах (телевизорах, радиоприемниках, видеомагнитофонах), автомобильной электронике, крупной бытовой технике (например, стиральных машинах, кухонных приборах). В начале 90-х годов в ЕС 60% пента-БДЭ использовалось для обработки тканей, однако теперь его использование запрещено.

Как показали национальные анализы потоков веществ в регионе ЕЭК, пента-БДЭ использовался в качестве антипиреновой добавки к тканям (Danish EPA 1999). Производители мебельных тканей сообщили, что в соответствии с анализом потоков веществ, проведенным Норвегией в 2003 году, содержание пента-БДЭ в тканях составляет 0,45%. В отношении тканей, используемых в публичном секторе, на транспорте и в предпринимательской деятельности, действуют строгие правила, касающиеся пожарной опасности, в то время как в отношении тканей бытового назначения применяются менее строгие правила.

Согласно информации, полученной от производителей брома, в течение последних 10-20 лет пента-БДЭ не используется в качестве гидравлической жидкости (в составе соответствующей смеси) при бурении нефтяных скважин и в горнодобывающей промышленности.

Австралия сообщила об использовании этого вещества при производстве пенополиуретана для холодильников и упаковочных материалов, а также эпоксидных смол, поставляемых на предприятия аэрокосмической промышленности, герметиков, ламинированных и клеевых систем. США сообщили об использовании пента-БДЭ в авиастроении. В самолетах нового поколения пента-БДЭ не используется и поэтому не создает опасности для населения, однако он по-прежнему используется в военных самолетах.

2.1.2 Общемировой спрос на бромированные антипирены в будущем

По прогнозам консалтинговой аналитической компании, мировой спрос на антипирены будет ежегодно возрастать на 4,4%, и в 2009 году его объем достигнет 2,1 млн. метрических тонн, или 4,3 млрд. долларов США. Этот рост будет иметь место в основном за счет развивающихся стран Азии (особенно Китая), Латинской Америки и Восточной Европы. Заметное повышение спроса прогнозируется в отношении большинства антипиренов. В мире в целом наибольшим спросом будут пользоваться бромированные соединения, главным образом вследствие быстрого экономического роста в Китае. Наиболее стремительными темпами его использование будет расти в сфере производства электрических и электронных приборов. Более совершенная продукция по-прежнему будет использоваться для замены менее безопасных в экологическом отношении соединений, особенно в Западной Европе, а в Китае хлорсодержащие соединения будут вытесняться бромированными, фосфатными и другими антипиренами (Fredonia Group 2005).

После резкого падения спроса в 2001 году он будет постепенно восстанавливаться в электротехнической и электронной промышленности. Спрос на антипирены в этой области будет наиболее высоким. По мере того, как интегральные схемы будут уменьшаться в размерах, а все более компактные электронные изделия будут подвергаться воздействию более высокой температуры, потребность в антипиренах будет расти. На втором месте в мире по темпам роста будет строительный рынок, хотя в Китае второе место будет занимать производство автомобилей, а третье – текстильное производство; обе отрасли чрезвычайно быстро развиваются в этой стране. Во многих продуктах пластмасса будет и далее использоваться для замены других материалов, таких, как металл и стекло, с целью снижения как стоимости, так и веса продукции и обеспечения возможности усовершенствования дизайна и налаживания более гибкого производства. Использование пластмасс очень широко распространено и продолжает расти в таких областях, как транспорт, строительные материалы и электроника. Во многих областях пластмасса должна быть огнестойкой, поэтому в производстве пластмасс используется около 75% всех антипиренов (Fredonia Group 2005).

Степень строгости экологических ограничений различается по регионам. В Западной Европе, Японии и, в меньшей степени, в Северной Америке такие ограничения содержат особенно строгие положения в отношении использования хлорированных соединений. Запрет на использование некоторых бромированных антипиренов в Западной Европе едва ли получит широкое распространение в других регионах мира, но он будет стимулировать разработку заменителей для использования в электрическом и электронном оборудовании, которое будет поступать на мировой рынок. В 2005 году несколько десятков азиатских, европейских и американских компаний сообщили о том, что они разработали или разрабатывают электрическое и электронное оборудование, не содержащее пента-БДЭ. В Азии 51% производителей электронного оборудования уже выпускают продукцию, которая согласуется с введенным в ЕС запретом на пента-БДЭ, а 42% компаний намерены перейти на производство такой продукции с 1 июля 2006 года. Официальные представители компаний по производству электронного оборудования и промышленные консультанты полагают, что ввиду сложности разделения потоков продукции этому требованию к концу 2005 года будет отвечать большая часть электронного оборудования, продаваемого на мировом рынке (International Environment Reporter 2006).

2.1.3 Выбросы в окружающую среду в процессе производства

Пента-БДЭ попадает в окружающую среду во время его производства, при изготовлении изделий, в процессе их использования и после их удаления в виде отходов. Наряду с налаживанием производственного процесса, не сопровождающегося выбросами в окружающую среду, необходимо также учитывать загрязнение, имеющее место в процессе использования продуктов, а также после их удаления. Выделение пента-БДЭ в окружающую среду в основном носит характер рассредоточенного загрязнения в процессе эксплуатации изделий, содержащих пента-БДЭ, и после истечения срока их службы, а также небольшого по своим масштабам точечного загрязнения в системе удаления отходов, имеющей дело с конечными продуктами.

Пента-БДЭ получают путем бромирования дифенилового эфира элементарным бромом в присутствии порошкообразного железного катализатора Фридела-Крафта. По сведениям производителей пента-БДЭ, он попадает в окружающую среду в основном с отфильтрованными отходами и отбракованными материалами,

удаляемыми на свалки. Сточные воды также могут содержать пента-БДЭ, если в них попадают использованные промывные растворы (Peltola *et al.* 2001).

Согласно подготовленной ЕС оценке риска по пента-БДЭ, при производстве полиуретанов выбросы в окружающую среду происходят до начала процесса пенообразования, когда используют добавки (сброс в воду) и в процессе отверждения (выбросы в атмосферу). Выбросы в атмосферу могут происходить при производстве пенопродуктов на этапе отверждения, когда пенопродукт при высокой температуре выдерживается в течение длительного периода, продолжительность которого зависит от масштабов производства. Выбросы в атмосферу на этом этапе составляют порядка 1 кг/т пента-БДЭ, однако считается, что некоторая часть пента-БДЭ в летучем состоянии конденсируется в производственном цехе и в конечном итоге попадает в сточные воды. По оценке риска ЕС, из каждой тонны пента-БДЭ, используемого при производстве пенополиуретана, 0,6 кг пента-БДЭ попадает в окружающую среду через воду, и 0,5 кг – в атмосферу.

Таблица 2.2. Общемировой объем производства и использования пента-БДЭ при производстве пенополиуретана и оценка связанных с этим выбросов в 2000 году (при содержании в пенополиуретане 10-18% пента-БДЭ)

Производство пенополиуретана	Количество пента-БДЭ	Сброс пента-БДЭ в сточные воды	Выбросы пента-БДЭ в атмосферу в процессе производства
150 000 т/год	15 000 – 27 000 т/год	9 000 – 16 200 кг/год	7 500 – 13 500 кг/год

Важным источником выбросов считается использование жидких атипиреновых добавок, таких, как пента-БДЭ, при производстве полимерных вспененных материалов. По оценкам, в процессе смешивания в сточные воды попадает около 0,01% (т. е. 100 г/т) сырья. Существует также вероятность выброса в окружающую среду вследствие испарения на этапе отверждения, о котором говорилось выше, поскольку вспененный материал в течение нескольких часов выдерживают при температуре 160°C. Wong *et al.* (2001) изучали характеристики атмосферного распределения БДЭ-47, -99 и -153 и пришли к заключению, что тетра- и пентабромированные соединения переходят в газообразное состояние при повышенной температуре воздуха. Таким образом, хотя низкое значение давления паров ПБДЭ говорит о его минимальном испарении при нормальной температуре воздуха, при более высоких температурах, достигаемых в процессе отверждения, существует вероятность выброса вещества в атмосферу (European Communities 2001). По оценкам исследования, проведенного Европейскими сообществами (2001), общий объем выбросов пента-БДЭ составляет около 0,11%, половина из которых попадает в атмосферу, а другая половина – в сточные воды.

2.1.4 Выбросы в окружающую среду в процессе использования продукта

Пента-БДЭ используется исключительно в качестве присадки, добавляемой к основному полимеру, и поэтому он может мигрировать в матрице твердого вещества и испаряться с поверхности изделия в течение всего срока его службы (EU 2000). Согласно оценке риска, подготовленной ЕС, в течение предполагаемого десятилетнего срока службы изделия в окружающую среду ежегодно в результате испарения попадает приблизительно 3,9% пента-БДЭ, содержащегося в изделии, однако все соединения этой группы различаются по своим миграционным свойствам и коэффициентам летучести. Исходя из количеств, указанных в таблице 2.2, и коэффициента потерь в размере 3,9%, можно предположить, что ежегодно в окружающую среду попадает от 585 до 1053 тонн пента БДЭ.

Wilford *et al.* (2003) провели серию экспериментов в контролируемой камере, в ходе которых они пропускали воздух через образцы пенопродуктов, обработанных пента-БДЭ, в которых содержалось 12% ПБДЭ в весовом соотношении. Было установлено, что испарение ПБДЭ с пенополиуретана достигает значимого уровня. Общий уровень выхода ПБДЭ из камеры составлял в среднем 500 нг/м³/г пенопродукта. Для БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 (соответственно, 4,5 и 5 атомов брома) показатель потерь составлял, соответственно, 360, 85 и 30 нг/м³/г пенопродукта. Температура в процессе забора проб составляла в среднем 30-34°C.

С учетом использования пента-БДЭ в предметах бытового назначения, таких, как мебель, ковровые покрытия и электроприборы, был проведен ряд исследований для изучения воздействия находящейся в воздухе закрытых помещений пыли, содержащей пента-БДЭ (Shoeb *et al.* 2004, Wilford *et al.* 2005). Американские исследователи (Stapleton *et al.* 2005) сообщают о результатах исследования, проведенного в 2004 году в городской черте Вашингтона, округ Колумбия, и в одном из домов в Чарлстоне, шт. Южная Каролина. Концентрация ПБДЭ в домашней пыли в 16 охваченных исследованием домах составляла от 780 нг/г до 30 100 нг/г сухой массы. Основную часть обнаруженных ПБДЭ составляли промышленные продукты пента-БДЭ и дека-БДЭ. По оценкам, в организм детей (в возрасте от 1 до 4 лет) ежедневно попадает 120 – 6000 нг ПБДЭ. В пяти домах были также обследованы сушильные машины для белья, в которых концентрация ПБДЭ составляла 480 –

3080 нг/г сухой массы. Уровень концентрации здесь более высокий, чем в Европе. Это, по мнению исследователей, объясняется тем, что Соединенные Штаты являются основным рынком для ПБДЭ.

Изложенная в предыдущем пункте информация указывает на то, что хотя пента-БДЭ может испаряться с поверхности продуктов, в которых он содержится, а также в течение всего срока их службы и в процессе рециркуляции или после удаления, в основном это химическое вещество попадает в окружающую среду с частицами, на которых оно абсорбируется или адсорбируется. Выделяемые какой-либо продукцией антипирены, скорее всего, будут абсорбироваться на частицах, которые могут прилипнуть к внутренним поверхностям приборов или к другим поверхностям в закрытых помещениях, либо могут распространяться за пределы закрытых помещений во время их проветривания. В промышленных помещениях, где ведется разборка оборудования, уровень концентрации может быть значительно выше (Danish EPA 1999). Выделение происходит также в результате атмосферных воздействий, изнашивания, выщелачивания и испарения по истечении срока службы в ходе операций по удалению или рециркуляции (например, разборки, измельчения или других операций с отходами, перевозки и хранения). По оценкам, в регионе ЕС ежегодные выбросы из полиуретановой продукции в течение всего жизненного цикла распределяются по трем природным средам следующим образом: почва – 75%, атмосфера – 0,1% и поверхностные воды – 24,9% (EU 2000).

Добавление пента-БДЭ к материалам, используемым в антикоррозионном покрытии днищ автомобилей, кровельных материалах, сплошном покрытии рулонного металла, покрытии для тканей, кабелях, проводах, профилях и подошвах для обуви, может привести к медленному выделению этого химического вещества в окружающую среду. Согласно оценке рисков ЕС, коэффициент выброса в этих случаях в течение всего срока службы продуктов составляет порядка 2-10%, причем более высокий коэффициент характеризует виды использования, предполагающие более высокую степень износа, такие как антикоррозионное покрытие днищ автомобилей и подошвы для обуви. Считается, что еще порядка 2% попадает в окружающую среду в ходе операций по удалению. С учетом всего этого в регионе ЕС, по оценкам, ежегодно в почву попадает 15,86 тонны, в поверхностные воды – 5,26 тонны и в атмосферу – 0,021 тонны. В литературе не было найдено никаких фактических данных, с которыми можно было бы сравнить эти оценки.

Nale *et al.* (2002) сообщили, что под действием солнечного света и погодных условий обычного для штата Виргиния лета с температурой порядка 30-35°C и влажности не менее 80% пенополиуретаны, обработанные огнезащитным составом, в течение четырех недель становятся хрупкими, и в них появляются признаки разрушения. Авторы утверждают, что образующиеся в результате этого мелкие частицы пенополиуретана низкой плотности могут легко переноситься ливневыми стоками или воздушными потоками. Такой процесс разложения может стать причиной воздействия на живые организмы вследствие вдыхания или проглатывания частиц пенополиуретана вместе с содержащимся в них пента-БДЭ.

2.1.5 Выделение из отходов, содержащих пента-БДЭ

Отходы могут образовываться в процессе производства пента-БДЭ и материалов, содержащих пента-БДЭ, а также обработки и удаления продуктов, содержащих пента-БДЭ, по окончании срока их службы.

Производители пента-БДЭ утверждают, что главным источником выделения в окружающую среду являются отфильтрованные отходы и отбракованные материалы, однако они образуются в малых или незначительных количествах. Обычно отходы удаляются на свалки (EU 2000), хотя отмечается, что отходы, содержащие более 0,25% пента-БДЭ, считаются «опасными отходами».

После отверждения и охлаждения блоки пенополиуретана обычно нарезаются на части соответствующего размера, хотя для некоторых целей этот материал заливается в специальные формы, и поэтому разрезать его не требуется. Часть антипирена при этом теряется с обрезками пенопродукта. Обрезки пенопродуктов часто перерабатывают в основание для ковровых покрытий, особенно в США. Заслуживает внимания тот факт, что страны ЕС ежегодно экспортируют в США около 40 000 тонн обрезков пенопродуктов для использования в этих целях (EU 2000). Обрезки вспененных материалов перемалываются и используются также в качестве наполнителя для восстановления корродированных частей автомобилей или добавляются в чистый полиол при производстве плиточного пенополиуретана. Часть обрезков пенопродуктов может также удаляться на свалки и даже сжигаться.

При производстве интегральных схем значительная часть слоистой пластмассы обрезается и удаляется как твердые отходы, однако в большинстве стран пента-БДЭ в этих целях больше не используется. Об отходах, образующихся в других областях применения пента-БДЭ, например в электрических и электронных приборах, имеется очень ограниченная информация. Хотя некоторые такие приборы перерабатываются для рекуперации содержащегося в них металла, многие из них попадают в печи для сжигания бытового мусора; эта судьба, как правило, ожидает большинство неметаллических компонентов отходов данной группы. С декабря 2006 года в ЕС пластмассы, содержащие бромированные антипирены, должны будут отделяться от других отходов до переработки и рециркуляции.

Подержанные автомобили, отдельные части которых, как правило, состоят из твердых или вспененных материалов, содержащих пента-БДЭ, хранят под открытым небом, а затем разбирают на заводах по дроблению и переработке лома. В некоторых странах согласно существующим нормам части, содержащие такие вещества, как пента-БДЭ, должны рассматриваться как опасные отходы. Отходы, образующиеся при производстве строительных материалов, тканей и мебели, вывозятся на свалки или сжигаются. Это несложно сделать с небольшими и легко снимаемыми деталями, но чаще всего материалы, в которых содержатся антипирены, довольно сложно отделить, поэтому они оказываются среди отходов заводов по дроблению и переработке лома и, как правило, подвергаются захоронению.

Перемещение частиц пенопласта, содержащего пента-БДЭ, в пределах свалки, может стать механизмом переноса бромированных материалов в фильтрат или грунтовые воды. В настоящее время оценить степень значимости таких процессов невозможно. Однако с учетом физико-химических свойств этого вещества представляется маловероятным, чтобы со свалок вымывалось значительное количество пента-БДЭ, поскольку он обладает низкой растворимостью в воде, высоким коэффициентом распределения октанола/воды и сильно адсорбируется почвой (EU 2000). В рамках проведенных Норвегией скрининговых исследований в фильтрате свалок был обнаружен довольно высокий уровень содержания пента-БДЭ (Fjeld *et al.* 2003, Fjeld *et al.* 2004, Fjeld *et al.* 2005). По оценкам, в ЕС ежегодно удаляется на свалки или сжигается около 1036 тонн пента-БДЭ (EU 2000).

В рамках проекта, осуществлявшегося в Нидерландах, была проведена оценка выбросов пента-БДЭ в регионе ЕМЕП, которые распределялись между источниками следующим образом: 0,33 т/год из источников, связанных со сжиганием в промышленности и другими технологическими процессами, 9,45 т/год – от использования растворителей и различных продуктов и 0,5 т/год – от сжигания мусора (van der Gon *et al.* 2005).

При рабочих температурах печей для сжигания бытового мусора почти все антипирены уничтожаются, однако, как показывает опыт использования других органических соединений, в следовых количествах это вещество может сохраняться и после прохождения через камеру сгорания (Danish EPA 1999). В процессе обследования мусороприемников на установках для сжигания твердых бытовых отходов было установлено, что содержание пента-БДЭ в газообразном и взвешенном состоянии в воздухе вблизи установки превышало фоновый уровень (Agrell *et al.* 2004, Law 2005, ter Schure *et al.* 2004b). В процессе сжигания изделий, содержащих пента-БДЭ, могут происходить выбросы потенциально токсичных продуктов, таких, как бромированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (Danish EPA 1999, Ebert and Bahadir 2003, Weber and Kuch 2003, Birnbaum and Staskel 2004).

Анализ разобранных интегральных схем FR2 в электроломе показал, что на долю пента-БДЭ приходится около 35% используемых ПБДЭ, и для целей этой оценки было допущено, что около 25% слоистой пластмассы FR2 в сравнительно старых приборах обрабатывалось технической смесью пента-БДЭ (Swiss agency 2002). Prevedourgos *et al.* (2004) провели оценку производства, потребления и атмосферных выбросов пента-БДЭ в Европе в период с 1970 по 2000 годы на основе опубликованных данных. Согласно этому исследованию, в период 2000-2005 годов поток пента-БДЭ в отслуживших свой срок электрических и электронных приборах в Европе составлял от 17 до 60 метрических тонн в год. В то же время в результате экспериментального исследования, проведенного Швейцарией на современном заводе по рециркуляции, были получены более высокие показатели, по сравнению с расчетами, сделанными на основе изучения литературы. Это может означать, что в литературе была дана заниженная оценка содержания ПБДЭ в таких приборах; в исследовании признается, что компании редко предоставляют всю информацию, которая необходима для получения точных оценок (Swiss agency 2002). В рамках того же исследования сообщались результаты анализа потоков для жизненных циклов пента-, окта- и дека-БДЭ, а также тетрабромбифенола А (ТББФА). Самым большим источником были электротехнические и электронные отходы, в которых содержание этих веществ было значительно выше, чем в отходах разборки и разделки автотранспортных средств и строительных отходах. В пластике автомобилей, произведенных в 1980 году, содержание пента-БДЭ (без учета содержания в электрических и электронных компонентах) составляло 0,089 г/кг, а в пластике автомобилей, произведенных в 1998 году, – 0,044 г/кг. В начале этого периода почти все ненасыщенные полиуретаны обрабатывались бромированными антипиренами, главным образом дека-БДЭ и ТББФА, а также пента-БДЭ. В железнодорожных транспортных средствах, производившихся в 1980 году, его содержание было еще более высоким – до 50 г пента-БДЭ на 1 кг полимера.

По оценкам, содержание пента-БДЭ в приборах составляет в среднем 34 мг/кг, при этом наиболее высокая концентрация – 125 мг/кг – отмечается в пластмассовых деталях (Morf *et al.* 2005). На заводах с фильтрацией отходящих газов значительная часть пента-БДЭ сосредоточена в собираемой фракции (Morf *et al.* 2005). С другой стороны, на предприятии, не оснащенном эффективной системой борьбы с загрязнением воздуха подобно современному предприятию, значительный объем пента-БДЭ вместе с пылью будет выбрасываться окружающую среду. К такому заключению пришли Wang *et al.* (2005), которые обнаружили значительные

уровни содержания пента-БДЭ в почве и отложениях вблизи открытого комплекса по удалению и рециркуляции электронных отходов, расположенного в г. Гуйной провинции Гуаньдун (Китай).

Швейцарское исследование показало, что 5% пенополиуретанов, произведенных в 1990 году, использовались в строительной индустрии, и содержание пента-БДЭ в них достигало 220 г/кг. Около 10-20% термопластичных панелей, использовавшихся в строительстве, обрабатывались бромированными антипиренами в весовом соотношении порядка 1,3 – 5% (Danish EPA). Некоторые поливинилхлоридные панели также обрабатывались пента-БДЭ, обычно в весовом соотношении 49 г/кг. Можно предположить, что пента-БДЭ попадает в окружающую среду в процессе разборки, но информация об интенсивности таких выбросов отсутствует.

2.2 Экологическая «судьба»

2.2.1 Стойкость

В литературе расчетные показатели полураспада ПБДЭ для разных природных сред встречаются крайне редко. Опубликованные данные о полураспаде обобщены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Периоды полураспада пента-БДЭ (БДЭ-99) в разных природных средах, рассчитанные с помощью программы EPIWIN корпорации «Сиракуз»

Природная среда	Период полураспада (сут.)	Источник
Почва	150	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Аэробные отложения	600	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Вода	150	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Воздух	19	Palm <i>et al.</i> 2002
	11	Vulykh <i>et al.</i> 2004

Отмечается, что следует осторожно подходить к оценкам периода полураспада, полученным с помощью этой программы, в настоящее время известной под названием «EPI Suite»

(<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>). Эта программа предназначена исключительно для химического скрининга и, возможно, не подходит для анализа веществ в плане установления глобального контроля над ними. С учетом интереса, проявляемого к этому вопросу, возможно, будут опубликованы результаты новых исследований, касающиеся периода полураспада, но ситуация, описанная с помощью современных данных, вряд ли существенно изменится. Скорее всего в будущем будет также разъяснена природа продуктов распада ПБДЭ, что позволит оценить их токсичность.

Что касается биохимического разложения, то программа BLOWIN относит тетра-, пента- и гекса-БДЭ к категории «трудноразлагаемых» соединений. По оценкам программы EPIWIN, расчетный период полураспада пента-БДЭ составляет 600 суток в аэробных отложениях, 150 суток в почве и 150 суток в воде (Palm 2001). Эта оценка степени стойкости подкрепляется тем фактом, что в течение 29 суток в рамках контрольного испытания ОЭСР 301В на предмет биохимического разложения пента-БДЭ никакого разложения (выделения CO₂) не наблюдалось (Schaefer and Haberlein 1997).

Schaefer and Flagg (2001) провели 32-недельное исследование анаэробного разложения смеси меченого и немеченого по углероду (¹⁴C) БДЭ-47 (тетра-БДЭ), содержащегося в отложениях. Выяснилось, что улавливается менее 1% радиоактивных веществ в виде ¹⁴CO₂ и ¹⁴CH₄, т. е. по сути процесс минерализации не происходит. В целом исследование показало, что уровень разложения не является статистически значимым; тем не менее результаты анализа методом ВЭЖХ с радиометрическим детектированием свидетельствуют о том, что в 32-недельных пробах происходило образование отдельных продуктов. В 26 из 42 проанализированных проб было зарегистрировано от 1 до 3 пиков. В настоящее время ведется работа по идентификации этих продуктов. Существует вероятность того, что БДЭ-47 подвержен очень медленному разложению в анаэробных условиях.

Ряд исследований с использованием осадочных кернов указывают на то, что соединения из группы пента-БДЭ, попавшие в морские отложения в Европе в начале 1970-х годов, по-прежнему присутствуют в них в значительных количествах, что говорит об их высокой стойкости в отложениях (Covaci *et al.* 2002a, Nylund *et al.* 1992, Zegers *et al.* 2000, Zegers *et al.* 2003). Промышленное производство и использование этого вещества в Европе сложилось в начале 1970-х годов, а в последние годы стало сокращаться. Это отражается в профиле осадочного керна, в котором данное вещество отсутствует до указанной даты, затем его содержание растет и постепенно уменьшается в последние годы. В самых недавних исследованиях (Zegers *et al.* 2003) изучались осадочные керны из Норвегии, Нидерландов и Германии. Концентрация ПБДЭ, нормированная к общему содержанию органического углерода, составляла порядка 10-20 мкг/г общего углерода.

2.2.2 Биоаккумуляция

2.2.2.1 Изучение процессов биоаккумуляции и биоусиления в местных пищевых сетях

Ряд исследований был посвящен вопросу биоаккумуляции и биоусиления пента-БДЭ. Они говорят о росте концентрации в биоте по мере повышения трофического уровня в пелагических и арктических пищевых сетях. Расчетные коэффициенты биоконцентрации (КБК), биоаккумуляции (КБА) и биоусиления (КБУ) указывают на вероятность биоаккумуляции и биоусиления пента-БДЭ. Найденные в литературе расчетные величины обобщаются в таблице 2.4. Коэффициент распределения октанола/воды ($\log K_{ow}$) для пента-БДЭ в этих исследованиях составлял 6,5 – 7,4. Затем описываются исследования, проведенные в последнее время.

Таблица 2.4. Расчетные коэффициенты биоконцентрации (КБК), коэффициенты биоаккумуляции (КБА) и коэффициенты биоусиления (КБУ) для пента-БДЭ (БДЭ-99) из опубликованных экологических исследований пелагических и арктических пищевых сетей. Данные рассчитывались на основе средней концентрации в липидной массе за исключением исследования Sørmo et al. (2006), по которому указанные в скобках значения представляют собой КБУ, рассчитанные на основе средней концентрации во всем организме.

Переменная	Организм	Район	Величина	Источник
КБК	<i>Cyprinus carpio</i>	Япония	17 700	CITI, 2000
КБА	<i>Dreissena polymorpha</i>	Озеро Меларен, Швеция	1,8	Lithner et al. 2003
КБУ	Яйца чистиков/сельдь	Балтийское море	17	Sellström 1996
	Серый тюлень/сельдь	Балтийское море	4,3	Sellström 1996
	Лосось/шпрот	Балтийское море	10	Burreau et al. 1999
	Лосось/шпрот	Балтийское море	5,9	Burreau et al. 2000 Alaee et al. 2002
	Атлантический лосось/мелкая сельдь	Северный Ледовитый океан	3,8	Alaee et al. 2002
	Сетной планктон/бентические микроорганизмы	Озеро Онтарио, Канада	7,1	Sørmo et al. 2006
	Бентические микроорганизмы /кормовая рыба	Озеро Онтарио, Канада	0,8	Sørmo et al. 2006
	<i>T. libellula</i> /веслоногие ракообразные	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,65 (1,3)	Sørmo et al. 2006
	<i>G.wilkitzkii</i> /веслоногие ракообразные	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	47,6 (19,0)	Sørmo et al. 2006
	Сайка/веслоногие ракообразные	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	2,1 (1,6)	Sørmo et al. 2006
	Сайка/ <i>T. inermis</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	1,9 (1,2)	Muir et al. 2006
	Сайка / <i>T. libellula</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	3,4 (1,3)	Muir et al. 2006
	Сайка / <i>G.wilkitzkii</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,04 (0,1)	Muir et al. 2006
	Кольчатая нерпа/ <i>T. inermis</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	26,8 (54,5)	Muir et al. 2006
	Кольчатая нерпа / <i>T. libellula</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	43,1 (60,0)	
	Кольчатая нерпа / <i>G.wilkitzkii</i>	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,6 (3,9)	
	Кольчатая нерпа /сайка	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	13,7 (56,6)	
	Кольчатая нерпа /сайка	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,3 (0,29)	
	Белый медведь/кольчатая нерпа	Шпицберген, арктическая зона Норвегии	3,4	
	Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	11	
Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	8,0		
Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	1,0		
Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	5,9		
Белый медведь/кольчатая нерпа	Гренландия			
Белый медведь/кольчатая нерпа	Шпицберген, арктическая зона Норвегии			

В рамках обширного исследования в пределах и за пределами городской черты Стокгольма, Швеция, анализировалось также содержание ПБДЭ в речных дрейссенах (*Dreissena polymorpha*) (Lithner et al., 2003). Моллюски были собраны в исходном месте и перемещены в корзинах в другие места ниже по течению: в озеро Меларен, Сальтшён и ряд мелких озер. Поток пресной воды из озера Меларен проходит через центр Стокгольма и через озеро Сальтшён попадает в солоноватое Балтийское море. Было обнаружено пять соединений из группы ПБДЭ (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154). Преобладали БДЭ-47 и БДЭ-99 (соответственно, четыре и пять атомов брома), причем структура соединений была схожей со структурой технического пента-БДЭ. Коэффициенты биоаккумуляции (КБА) для рассматриваемых соединений

определялись на основе данных массы взвешенных частиц (ВЧ), собранных седиментационными ловушками в 1998-1999 годах на тех же участках в Риддарфьярден и Сальтшён (Broman *et al.*, 2001). Предполагалось, что концентрация в ВЧ отражает концентрацию в воде. КБА рассчитывались на основе концентрации в липидной массе моллюсков и концентрации органического углерода в ВЧ.

По сравнению с другими соединениями (ПХД ДДТ, ГХБ) у БДЭ отмечаются самые высокие КБА - в диапазоне от 1 до 2. КБА (= содержание в моллюске/содержание в ВЧ) для пента-БДЭ составлял 1,8.

В пелагической пищевой сети озера Онтарио концентрация БДЭ-47 и БДЭ-99 повышается одновременно с повышением трофического уровня (Alaee *et al.* 2002). В рамках этого исследования была определена концентрация ПБДЭ в планктоне, ракообразных *Mysis* и *Diporeia*, сероспинке, корюшке, подкаменщике и озерном гольце, пробы которых были взяты в 1993 году. Изучалась также трофодинамика ПБДЭ в пелагической пищевой сети озера Онтарио. Пелагическая пищевая сеть этого озера состоит из трех трофических уровней. Озерный голец (*Salvelinus namaycush*) – крупный хищник озера Онтарио, питающийся кормовой рыбой, в том числе сероспинкой (*Alosa pseudoharengus*), американской корюшкой (*Osmerus mordax*) и слизистым подкаменщиком (*Cottus cognatus*); в свою очередь эти рыбы питаются ракообразными *Mysis* и *Diporeia*, которые питаются фитопланктоном и зоопланктоном, пробы которого были взяты как сетной планктон. Концентрация росла по мере повышения уровня в пищевой цепи. Исключение из этой тенденции составляет показатель биоусиления БДЭ-99 от бентических организмов до кормовой рыбы, который составлял 0,8. Это свидетельствует о разложении БДЭ-99. Оказалось, что профиль ПБДЭ в планктоне и ракообразных *Mysis* и *Diporeia* напоминает профиль пента-БДЭ; это говорит о том, что БДЭ-99 биоаккумулируется в беспозвоночных и начинает преобразовываться в процессе обмена веществ у кормовой рыбы.

В разделе 2.3.5 рассматриваются другие исследования обмена веществ, сопровождаемого гидродебромированием.

Whittle *et al.* (2004) провели обследования уровней ПБДЭ в рыбных сообществах озера Онтарио и озера Мичиган в 2001 и 2002 годах и оценку биоусиления в местной пелагической пищевой сети (сетной планктон/*Mysis/Diporeia* → кормовая рыба (корюшка/подкаменщик/сероспинка) → озерный голец). Проведенный ими анализ, включавший в общей сложности 41 соединение из группы ПБДЭ, показал, что на каждом трофическом уровне преобладали БДЭ-47, -99 и -100. Коэффициенты биоусиления (КБУ), отражавшие общее содержание ПБДЭ для сообществ от кормовой рыбы до озерного гольца, находились в диапазоне от 3,71 до 21,01 в озере Мичиган и от 3,48 до 15,35 в озере Онтарио. КБУ для планктона - сероспинки в озере Онтарио составлял 22,34.

Недавнее исследование арктической пищевой цепи показало такие же результаты (Sørmo *et al.* 2006), как и исследование Alaee. Уровень концентрации ПБДЭ оценивался в морской пищевой цепи Арктики, включавшей четыре вида беспозвоночных, сайку (*Boreogadus saida*), кольцевых нерп (*Pusa hispida*) и белых медведей (*Ursus maritimus*). Наиболее часто встречавшиеся ПБДЭ (БДЭ-47 и БДЭ-99) были обнаружены в заметных концентрациях даже в зоопланктоне, на самом низком трофическом уровне этого исследования. Биоусиление большинства рассматривавшихся ПБДЭ происходило в зависимости от трофического уровня в пищевой цепи. Заметное исключение было отмечено на высшем трофическом уровне – у белого медведя, у которого по сравнению с его главной добычей, кольцевой нерпой, было отмечено повышение уровня концентрации лишь БДЭ-153; это указывает на то, что в организме белого медведя большинство ПБДЭ могут изменяться в процессе обмена веществ и биохимически разлагаться. По мнению авторов, это отклонение в «судьбе» ПБДЭ может быть связано с более высокой, чем у других видов, интенсивностью окислительно-детоксикационных процессов в организме белого медведя. Темпы абсорбции и дебромирования возможно, являются более важными для интенсивности биоаккумуляции ПБДЭ в зоопланктоне, сайке и кольцевых нерпах. Биоусиления БДЭ-99 от пелагического зоопланктона к сайке не наблюдалось – возможно, вследствие метаболического преобразования БДЭ-99 в кишечнике или тканях рыб. Что касается пелагического зоопланктона, то от глубоководных веслоногих рачков к *T. libellula* также не было отмечено повышения концентрации. Для оценки коэффициентов биоусиления (КБУ) использовались показатели концентрации ПБДЭ, рассчитанной по массе липидов (КМЛ), и концентрации, рассчитанной по массе всего тела (КМТ). Показатели концентрации по массе всего тела позволяют получить наиболее реалистичные КБУ, поскольку расчет КБУ по КМЛ, как представляется, осложняется большим разномом значений содержания липидов в тканях исследуемых видов. Это исследование показало, что концентрация пента-БДЭ достигает заметной величины даже на низких трофических уровнях (беспозвоночные и рыбы) в Арктике и что его воздействие усиливается в пищевой цепи белого медведя.

Полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) были обнаружены в пробах жировых тканей взрослых и молодых женских особей белого медведя, отобранных в период 1999 – 2002 годов в субпопуляциях в арктической зоне Канады, на востоке Гренландии и на Шпицбергене, а также у мужских и женских особей в 1994 – 2002 годах на северо-западе Аляски (Muir *et al.* 2006). Во всех пробах постоянно встречалось лишь четыре соединения из этой группы (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153). Преобладал БДЭ-47, на долю

которого приходилось от 65% до 82% ΣПБДЭ. Возраст не был существенным параметром для отдельных ПБДЭ или ΣПБДЭ. В пробах из арктической зоны Канады обычно обнаруживалось более высокое содержание БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153, чем в пробах со Шпицбергена или из района берегов Аляски в Беринговом море. Биоусиление всех четырех основных соединений из группы ПБДЭ наблюдалось от кольцевых нерп к белым медведям. КБУ белого медведя/нерпы были относительно стабильными, несмотря на большое расстояние между участками. Исключение составляли КБУ для БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153 в восточной Гренландии, где КБУ были ниже, чем на других участках. Это может свидетельствовать о различиях в процессе преобразования ПБДЭ в морской пищевой сети, включающей белых медведей, или о различиях в самой пищевой сети. Межвидовые различия степени биоаккумуляции и биотрансформации ПБДЭ были отмечены у рыб, что может быть причиной разного содержания соединений этой группы у млекопитающих, питающихся рыбой, и охотящихся на них хищников.

В трех разных пищевых цепях были проведены исследования биоусиления всего ряда соединений от три-БДЭ до дека-БДЭ: два в Балтийском море и одно в Атлантическом океане (Law 2005). Биоусиление наблюдалось у всех соединений от три-БДЭ до гепта-БДЭ, но наиболее высоким оно было у пента-БДЭ.

Matscheko *et al.* (2002) изучали процесс аккумуляции семи ПБДЭ, восьми ПХД, полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/Ф) у земляных червей, собранных в Швеции весной и осенью 2000 года. В качестве участков отбора проб были выбраны сельскохозяйственные угодья, которые обрабатывают осадками сточных вод, и поля, заливаемые рекой, в отложениях которой, как было известно, содержатся соответствующие вещества. В качестве контрольных участков использовали почвы в городских и сельских районах, на которых источники рассматриваемых веществ были неизвестны. Земляных червей (в основном *Lumbricus terrestris*, *Lumbricus spp.*, *Aporrectodea caliginosa*, *A. rosea* и *Allolobophora chlorrotic*) собирали на всех участках, выдерживали в течение 24 часов без пищи для очистки кишечника, а затем анализировали на предмет присутствия исследуемых веществ. Коэффициенты почвенно-биотической аккумуляции (КПБА) рассчитывались как отношение концентрации исследуемого вещества в липидах червей к его концентрации в почвенных органических веществах. КПБА для БДЭ-47, БДЭ-66, БДЭ-99 и БДЭ-100 находились в диапазоне от 1 до 10. Они были сопоставимы с коэффициентами для ПХД, но выше коэффициентов для ПХДД/Ф. КПБА больше 10 были установлены лишь на одном сельскохозяйственном участке, где для БДЭ-99, 47 и 100 расчетные коэффициенты составляли, соответственно, 11, 18 и 34. Собранные данные по БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183 не использовались, поскольку в контрольных пробах земляных червей уровень их содержания был сочтен недопустимо высоким.

2.2.2.2 Результаты мониторинга, свидетельствующие о биоаккумуляции

Многие исследования свидетельствуют о весьма высокой концентрации рассматриваемых соединений в организме крупных хищников. Обычно это свидетельствует о вероятности биоаккумуляции соединения в пищевой цепи крупных хищников.

Ряд исследований (Jaspers *et al.* 2004, Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004, D`Silva *et al.* 2004, Law *et al.* 2005, Sinkkonen *et al.* 2004, Sellström *et al.* 2003) свидетельствуют о том, что пента-БДЭ широко распространен в Европе у крупных хищных птиц, таких, как сапсан (*Falco peregrine*), дербник (*Falco columbarius*), тетеревятник (*Accipiter gentiles*), беркут (*Aquila chrysaetos*) и обыкновенный сарыч (*Buteo buteo*). Высокий уровень концентрации отмечен в яйцах крупных хищников, таких, как орлан-белохвост, сапсан, скопа и беркут (Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004). Высокая концентрация отмечена также у европейской морской свиньи (*Phocoena phocoena*) (Thron *et al.* 2004 и Covaci *et al.* 2002).

В Арктике высокая концентрация пента-БДЭ отмечена у таких крупных хищных птиц и млекопитающих, как большая полярная чайка (*Larus hyperboreus*), белые медведи (*Ursus maritimus*), кольцевые нерпы (*Phoca hispida*) и белуха (*Delphinapterus leucas*) (Verrault *et al.* 2005, Verrault *et al.* 2004, Norström *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004a and b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2005, Ikonomou *et al.* 2002).

2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния

2.2.3.1 Экологические исследования по проблеме переноса и распределения

Имеется целый ряд факторов, свидетельствующих о переносе пента-БДЭ в окружающей среде на большие расстояния. Это вещество характеризуется высокой стойкостью в воздухе, где период его полураспада составляет 11-19 суток (Palm *et al.* 2002, Vulykh *et al.* 2004). В ходе мониторинговых исследований отмечалось широкое распространение в атмосфере в Европе (ter Shure *et al.* 2004, Lee *et al.* 2004, Jaward *et al.* 2004, Harrad and Hunter 2004, Harrad *et al.* 2004) и в Арктике (AMAP 2002 и AMAP 2005, Peltola *et al.* 2001).

Strandberg *et al.* (2001) представили результаты анализа проб воздуха, забор которых был произведен в 1997-1999 годах в районе Великих озер в Северной Америке. ПБДЭ, в основном БДЭ-47 и БДЭ-99, были обнаружены во всех пробах из всех четырех мест, и различие по времени было незначительным. Уровень концентрации ПБДЭ находился в диапазоне от 5 пг/м^3 вблизи Верхнего озера до 52 пг/м^3 в Чикаго. Температура воздуха в момент забора проб составляла $20 \pm 3^\circ \text{C}$, при этом 80% тетрабромированных соединений находились в газообразном состоянии, а 70% гексабромированных соединений были связаны частицами.

Результаты исследований, проведенных в северной части Тихого океана, связаны с анализом твердых частиц, собранных в июле – сентябре 2003 года в районе от Желтого моря до высоких широт Арктики ($37^\circ - 80^\circ$ с. ш.) (Xin-Ming Wang *et al.* 2005). Наиболее распространенными соединениями были БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100 (присутствующие в промышленной смеси из пяти соединений) и БДЭ-209, причем от средних широт к высоким уровень концентрации постепенно снижался, что, возможно (по мнению авторов), было следствием разбавления, осаждения и разложения ПБДЭ во время переноса на большие расстояния. Уровень концентрации ПБДЭ находился в диапазоне от 2,25 до 198,9 пг/м^3 , а среднее значение составляло 58,3 пг/м^3 . Предполагается, что источником ПБДЭ является североамериканский континент, откуда они переносятся в арктическую «холодную ловушку».

В рамках любой оценки распределения пента-БДЭ в окружающей среде основное внимание должно уделяться переносу на большие расстояния, особенно в арктические районы, однако появляется все больше данных о распространении этого вещества и родственных ему соединений в пределах отдельных регионов. Как показал забор проб воздуха на юге провинции Онтарио весной 2000 года до раскрытия почек, уровень концентрации ПБДЭ составлял 88-1250 пг/м^3 , причем в пробах преобладали более легкие соединения (БДЭ-17, -28 и -47) (Gouin *et al.* 2002). Затем уровень концентрации снизился до 10-20 пг/м^3 . Исследователи объясняют это тем, что сначала уровень концентрации возрос вследствие выброса из зимнего снежного покрова, а затем он снизился в результате поглощения появившейся листвой. По результатам других исследований в провинции Онтарио (Harner *et al.* 2002), уровень концентрации всех ПБДЭ в воздухе находился в диапазоне от 3,4 до 46 пг/м^3 . В более поздней работе был проанализирован слой органических веществ на внутренней и внешней поверхности окон в южной части провинции Онтарио на предмет содержания ПБДЭ (Butt *et al.* (2004). Хотя в выделенных ПБДЭ преобладал БДЭ-209, входящий в состав декабромированной смеси, было обнаружено также значительное количество соединений из смеси пента-БДЭ. Методом обратного расчисления было установлено, что суммарная концентрация ПБДЭ на открытом воздухе составляла 4,8 пг/м^3 , а в помещениях – 42,1 пг/м^3 .

Jaward *et al.* (2004a) с помощью полупроницаемых мембранных устройств (ПМУ) в течение шести недель 2002 года изучали 71 пробу воздуха, полученную методом пассивного забора, на предмет содержания восьми соединений из группы БДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-49, БДЭ-75, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154) в отдаленных, сельских и городских районах 22 стран Европы. БДЭ содержались приблизительно в 50% проб и эквивалентная концентрация Σ БДЭ в воздухе, рассчитанная на основе данных пассивного отбора проб, находилась в диапазоне от 0,5 до 250 пг/м^3 . Наиболее высокая концентрация была отмечена в Соединенном Королевстве, которое давно уже занимается производством ПБДЭ, а также является одним из ведущих потребителей ПБДЭ вследствие строгих норм пожарной безопасности, действующих в этой стране. Очевидно, что Соединенное Королевство является региональным источником БДЭ, попадающих в атмосферу Европы, в то время как уровень концентрации в воздушных массах, поступающих в Европу с Запада (через Атлантический океан) остается сравнительно низким. Высокий уровень концентрации был зарегистрирован также в ряде городов континентальной Европы, например, в пробах из Афин, Билтховена (Нидерланды), Женева, Милана и Севильи. В отдаленных /контрольных районах, особенно в Исландии, Ирландии, Норвегии и Швеции были получены незначительные или очень низкие величины; и в Восточной Европе эти показатели были, как правило, низкими. БДЭ-47 и БДЭ-99 составляли около 75% Σ БДЭ, так же, как в техническом продукте пента-БДЭ под названием «Бромкал 70-5ДЭ».

В США крупнообъемные пробоотборники использовались для оценки концентрации ПБДЭ в газообразном состоянии и в виде частиц на пяти участках (городские, пригородные, сельскохозяйственные и отдаленные районы) на территории от Среднего Запада до Мексиканского залива в течение 2002-2003 годов с интервалом в двенадцать суток (Hoh and Hites 2005). Средний уровень содержания всех ПБДЭ в Чикаго составлял 100 ± 35 пг/м^3 , что в 3-6 раз выше, чем на других участках и значительно выше показателей, полученных в 1997-1999 годах (Strandberg *et al.* 2001). Средний уровень концентрации пента-БДЭ в Чикаго составлял 31 пг/м^3 , что в 2-4 раз выше показателей на других участках.

Результаты моделирования фугитивности свидетельствуют о том, что ПБДЭ распределяются в основном между органическим углеродом в почве и отложениями и что их содержание в значительной степени определяется темпами разложения в этих средах (хотя они не вполне изучены). В воздухе и в воде сохраняется лишь незначительная часть ПБДЭ. Если это так, то можно говорить о том, что эти соединения обладают ограниченной способностью к переносу в атмосфере на большие расстояния (ПАБР) (Prevedouros *et al.* 2004a,

Gouin and Harner 2003). Это согласуется с данными о том, что пента-БДЭ имеет сродство к углероду, низкую растворимость в воде (1,0 мкг/л) и низкое давление пара ($7,6 \times 10^{-6}$ Па). Однако Gouin и Harner (2003) полагают, что благодаря своим физико-химическим свойствам ПБДЭ могут быть задействованы в активном поверхностно-воздушном обмене в результате сезонных и суточных колебаний температуры. Таким образом, это может быть причиной ПАБР ПБДЭ, выражающегося в серии скачкообразных процессов осаждения/испарения, которые называют также эффектом «кузнечика». Это предположение подкрепляется данными экологических исследований. Lee *et al.* (2004) измеряли концентрацию БДЭ в атмосфере на двух участках в городских/пригородных районах Англии и на одном удаленном участке на западной побережье Ирландии, соответственно, в 2001 и 2000 году. Уровень концентрации СБДЭ в Мейс-Хед, Ирландия, находился в диапазоне от 0,22 до 5,0 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении 2,6 $\text{нг}/\text{м}^3$ и определялся главным образом адвекцией. Уровень концентрации СБДЭ в Хейзелриге (Северо-Западная Англия) составлял 2,8 – 37 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении 12 $\text{нг}/\text{м}^3$, а в Чилтоне (Юго-Западная Англия) он составлял 3,4 – 33 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении 11 $\text{нг}/\text{м}^3$. Профиль соединений в среднем был схож с профилем промышленного пента-БДЭ. В летний период на двух участках в Англии концентрация ПБДЭ в значительной степени определялась температурой воздуха – это указывает на то, что процессы обмена «земля – воздух» оказывают заметное влияние на уровень концентрации в атмосфере.

Концентрация ПБДЭ определялась в пробах почв, отобранных на одной широте в Соединенном Королевстве и Норвегии на отдаленных /сельских лесных (как хвойных, так и лиственных) и лугопастбищных участках (Hassanin *et al.* 2004). Концентрация СБДЭ составляла 65 – 12 000 $\text{нг}/\text{кг}$ сухой массы. Соединения БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154, в основном входящие в состав промышленного пента-БДЭ, доминировали в усредненной структуре соединений в почвах. Это было истолковано как подтверждение того, что перенос соединений из материалов, обработанных данным промышленным продуктом, в месте их нахождения в воздух, а затем в почву происходит в целом с одинаковой интенсивностью и что процессы, происходящие при переносе в атмосфере или в самой почве почти никак не влияют на процесс разложения самих соединений. Некоторые данные говорили о широтном распределении соединений из группы БДЭ, при котором по мере перемещения на север (и удаления от источника) относительное количество БДЭ-47 и более легких соединений возрастало, а доля БДЭ-99 и более тяжелых соединений уменьшалась. На графиках концентрации соединений из группы БДЭ относительно процентного содержания в органических веществах, содержащихся в почве, разные соединения имели разную крутизну кривой. Кривые более легких соединений, таких как БДЭ-47, обычно были более крутыми; это указывало на имевший место воздушно-поверхностный обмен («скачки»), в то время как кривые более тяжелых соединений, таких, как БДЭ-153, располагались ближе к нулю, указывая на то, что они более эффективно удерживаются почвой после осаждения. В рамках проведенного в Японии исследования были выявлены сезонные колебания в распределении ПБДЭ между газообразным и взвешенным состоянием. Доля ПБДЭ во взвешенном состоянии в пробах, собранных зимой, была выше чем в пробах, собранных летом (Hayakawa *et al.* 2004). С учетом того, что пента-БДЭ обладает низкой летучестью, низкой растворимостью и высоким сродством к углеродным соединениям, он, как представляется, переносится в окружающей среде в основном в абсорбированном частицами виде. Результаты некоторых экологических исследований свидетельствуют о том, что ПБДЭ прикрепляются к переносимым по воздуху частицам и подвержены влажному осаждению (ter Schure *et al.* 2004a, ter Schure and Larsson 2002). Дальнейший перенос зависит от «судьбы» самих частиц. «Судьба» после осаждения на землю зависит от степени ветровой эрозии, которая носит сезонный характер. «Судьба» после осаждения в море зависит от океанографических процессов, таких, как расслоение воды и перенос течением в поверхностных слоях.

Ter Schure *et al.* (2004a) в течение десяти недель осенью 2001 года собирали образцы воздушных и атмосферных осадений в больших количествах на острове Готска-Сандён в Балтийском море. Этот участок был выбран для отбора проб с учетом его центрального положения в Балтийском море и отсутствия местных точечных источников загрязнения. Было выявлено десять соединений БДЭ (БДЖ-17, БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-85, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-183 и БДЭ-209). Срединная концентрация СБДЭ (СБДЭ – это сумма концентрации соединений, выявленных в рамках данного исследования) составляла 8,6 $\text{нг}/\text{м}^3$ и большинство БДЭ были связаны частицами. Сравнение с уровнями ПХД в атмосфере указывает на то, что в условиях снижения концентрации ПХД в воздухе Балтики приток БДЭ в результате атмосферного осаждения на Балтике в настоящее время почти в 40 раз превышает приток ПХД.

В течение двух недель в 2000 году проводилось исследование с целью определить содержание БДЭ в осадках, выпадавших на юге Швеции (ter Schure and Larsson, 2002). В процессе отбора проб фракции связанных частицами и «растворенных» веществ были разделены, и, как выяснилось, в связанном состоянии оказались 65 ± 18% СБДЭ. Средняя объемная концентрация СБДЭ (десять соединений) в дожде составляла 209 $\text{нг}/\text{л}$, а общий коэффициент осаждения составлял $2 \pm 1 \text{ нг СБДЭ}/\text{м}^2/\text{день}$. В обеих фракциях во всем объеме осадений преобладал БДЭ-209, за которым следовали БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-183, которые являются составляющими всех трех промышленных продуктов ПБДЭ. Авторы пришли к заключению, что связанные

частицами БДЭ легко удаляются кратковременными осадками и что вымывание частиц является важным механизмом влажного осаждения БДЭ.

В рамках ЕМЕП (Совместная программа мониторинга и оценки переноса загрязнителей воздуха на большие расстояния в Европе) была проведена типовая оценка трансграничного атмосферного переноса пента-БДЭ на большие расстояния и его стойкости (ПБРС). Исследователи пришли к заключению, что величина ПБРС в значительной степени зависит от таких природных процессов, как разложение, осаждение, разделение на газовую/взвешенную среды и газообмен с поверхностным слоем. Соединения БДЭ-47 и БДЭ-99 удалялись из атмосферы в основном путем осаждения на землю и в море: осаждение БДЭ-47 на землю составляло 78% и в море – 15%, а осаждение БДЭ-99 на землю составляло 77% и в море – 21%. Разложению подверглось лишь 7% БДЭ-47 и 2% БДЭ-99. Расчетный период полураспада для БДЭ-47 составлял 7 суток, а для БДЭ-99 – 11 суток. Что касается пространственного распределения БДЭ-47, то, согласно полученным результатам, оно охватывает Арктику, Европу, Средиземное море и Северную Африку. БДЭ-99 распространяется на более значительные расстояния и охватывает Арктику, Атлантический океан, Азию и Африку. Для обоих соединений были рассчитаны расстояния переноса (РП): РП для БДЭ-47 составляло 2300 км, а для БДЭ-99 – 2800 км (ЕМЕР 2004).

Wania and Dugani (2003) изучали возможности переноса ПБДЭ на большие расстояния с использованием ряда моделей – TaPL3-2.10, ELPOS-1.1.1, Chemrange-2 и Globo-POP-1.1 – и с учетом различных химико-физических свойств, например, растворимости в воде, давления пара, $\log K_{ow}$, $\log K_{oa}$, $\log K_{aw}$ и расчетных периодов полураспада в разных средах. Было установлено, что все модели показывают сопоставимые результаты: тетрабромдифениловый эфир обладает наибольшей способностью к атмосферному переносу, а декабромдифениловый эфир – наименьшей. Исследователи рассчитали стандартные расстояния переноса (СРП), составляющее 1113 – 2483 км для тетрабромированных соединений, 608 – 1349 км для пентабромированных соединений, 525 – 854 км для гексабромированных соединений и 480 – 735 км для декабромированных соединений. СРП было определено как расстояние, после преодоления которого из данного объема воздуха в результате разложения или осаждения удаляется $1/e$ (приблизительно 63%) химического вещества (Gouin and Mackay 2002).

Согласно результатам оценки риска, проведенной ЕС (EU 2000) основная часть выбросов оказывается в почве. Предполагается, что из почвы пента-БДЭ удаляется главным образом путем вымывания водой вместе с взвешенными твердыми частицами или путем ветровой эрозии, если таковая происходит. Небольшая часть может испаряться с почвенного покрова, особенно в теплое время года, что вполне может считаться альтернативным механизмом переноса наряду с испарением и адвекцией паров, описанным в литературе. Несмотря на низкую растворимость пента-БДЭ в воде, он был обнаружен в озерах и морях и может переноситься с водой в растворенном и взвешенном состояниях (Peltola *et al.* 2001). Присутствие этого вещества в организме мигрирующих птиц и рыб свидетельствует о возможности его переноса мигрирующими животными, хотя в основном он переносится, как представляется, через атмосферу.

2.2.3.2 Уровни концентрации в отдаленных районах

Значимые уровни содержания этого вещества в атмосфере, биоте и окружающей среде Арктики являются убедительным свидетельством способности пента-БДЭ к переносу на большие расстояния (Verreault *et al.* 2005, Verreault *et al.* 2004, Norström *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004a and b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2004, Ikomomou *et al.* 2002, Christensen *et al.* 2002, de Wit *et al.* 2004, АМАР 2002 and АМАР 2005).

Имеется ряд исследований, свидетельствующих о присутствии пента-БДЭ и в отдаленных районах Европы (Vives *et al.* 2004, Hassanin *et al.* 2004 and Zenegg *et al.* 2003). Уровень содержания в отдаленных районах считается показателем способности вещества к переносу на большие расстояния.

Пента БДЭ (как общий показатель БДЭ) был обнаружен в воздухе Арктики в канадской и российской зоне в концентрациях, достигающих 28 пг/м^3 (Alaee *et al.* 2002). Strandberg *et al.* (2001) сообщали об уровне концентрации всех ПБДЭ (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-190 и БДЭ-209) в воздухе в районе Великих озер в период 1997-1999 годов. Средний уровень концентрации, рассчитанный на основе четырех проб, отобранных на каждом из четырех участков, составлял от $4,4 \text{ пг/м}^3$ вблизи Верхнего озера в 1997 году до 77 пг/м^3 в Чикаго в 1998 году. Средний уровень концентрации всех ПБДЭ в воздухе (1997, 1998 и 1999 годы) для участков отбора проб находился в диапазоне от $5,5$ до 52 пг/м^3 . В рамках этого исследования на долю тетрабромированных и пентабромированных соединений приходилось приблизительно 90% общей массы ПБДЭ. При температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ около 80% тетрабромированных соединений и 55-65% пентабромированных соединений находились в парообразном состоянии, а около 70% гексабромированных соединений находились во взвешенном состоянии.

Более масштабное исследование для определения содержания БДЭ в форели (три вида) было проведено на трех высокогорных озерах Европы (на высоте от 566 до 2485 м) (Vives *et al.*, 2004). Эти озера были отобраны вследствие их удаленности от местных источников выброса загрязнителей, и предполагалось, что единственным источником БДЭ для этих озер является атмосферный перенос и осаждение. Преобладающими соединениями (из 39 обнаруженных) были БДЭ-47 и БДЭ-99, а также БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-28, причем эти соединения были обнаружены во всех проанализированных пробах. Наиболее высокая концентрация ΣБДЭ в мышечной ткани и печени рыб была обнаружена в озере Лохнагар, Шотландия, где она составляла, соответственно, 1,2 и 11 мкг/кг сырого веса (177 и 366 мкг/кг на липидной основе). Никакой связи между присутствием этих соединений и высотой, широтой или температурой установлено не было, и авторы пришли к заключению, что процесс распределения БДЭ в окружающей среде еще не стабилизировался.

2.3 Воздействие

2.3.1 Уровни

Пента-БДЭ очень широко распространен в окружающей среде. В результате наблюдений было получено большое количество данных, отражающих заметный уровень содержания этого вещества в морских и наземных птицах, морских и наземных млекопитающих, в отложениях, почве, морепродуктах и рыбе. Глобальное исследование содержания пента-БДЭ в полосатом тунце (*Katsuwonus pelamis*), проведенное Ueno *et al.* (2004), свидетельствует о широкой распространенности этого вещества в открытом море различных регионов мира. В таблице 2.5 предлагается обзор уровней содержания в разных частях мира.

Загрязнение окружающей среды и биоты в отдаленных районах может создавать угрозу для уязвимых видов и экосистем. В Арктике пента-БДЭ вместе с другими серьезными загрязнителями обнаружен в высоких концентрациях у крупных хищных птиц и млекопитающих (Verreault *et al.* 2005, Verreault *et al.* 2004, Norström *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004a and b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2004, Ikomotou *et al.* 2002) – это свидетельствует о том, что пищевым сетям Арктики наносится серьезный ущерб. Wolkers *et al.* (2004) обнаружили пента-БДЭ в Арктике у белухи (*Delphinapterus leucas*) – вида, находящегося под охраной Конвенции о мигрирующих видах (Боннская конвенция). Концентрации ΣБДЭ (геометрическое среднее 22 соединений) составляли 234, 161 и 29 мкг/кг у молодых, взрослых мужских и взрослых женских особей белухи.

Заметный уровень содержания пента-БДЭ был обнаружен у нескольких видов, включая популяции видов, охраняемых Боннской конвенцией. Ряд исследований (Jaspers *et al.* 2004, Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004, D`Silva *et al.* 2004, Law *et al.* 2005, Sinkkonen *et al.* 2004, Sellström *et al.* 2003, Kannan *et al.* 2005, Ramu *et al.* 2005 and Wolkers *et al.* 2004) указывают на то, что пента-БДЭ часто встречается у сапсана (*Falco peregrine*), дербника (*Falco columbarius*), тетеревятника (*Accipiter gentiles*), беркута (*Aquila chrysaetos*), обыкновенного сарыча (*Buteo buteo*), белухи (*Delphinapterus leucas*), ирравадийского дельфина (*Orcaella brevirostris*) и длинноклювого дельфина (*Sousa chinensis*), которые охраняются Боннской конвенцией. Высокий уровень ПБДЭ был также обнаружен в Швеции (Lindberg *et al.* 2004) в яйцах сапсана, причем в отдельных случаях концентрация ΣБДЭ достигала 39 000 мкг/кг⁻¹ липидной массы – это один из самых высоких уровней концентрации, наблюдавшихся до сих пор в природе.

Популяции морских свиней (*Phocoena phocoena*) в Северном и Балтийском морях охраняются Боннской конвенцией. В этих популяциях также был обнаружен высокий уровень содержания этих веществ (Thron *et al.* 2004 and Covaci *et al.* 2002). Thron *et al.* (2004) установили, что у животных, которые были в плохом состоянии (сравнительно тонкий слой подкожного сала), уровень концентрации был значительно выше, чем у других особей. С возрастом снижение уровня концентрации наблюдалось лишь у женских особей, что свидетельствует о выведении этого вещества путем переноса от матери к потомству.

Морская свинья, сапсан и дербник относятся также к числу строго охраняемых (находящихся под угрозой исчезновения) видов в Конвенции об охране дикой фауны и флоры и природных сред обитания в Европе (Бернской конвенции). К числу находящихся под угрозой исчезновения видов согласно Бернской конвенции относится орлан-белохвост. Сравнительно высокий уровень концентрации был обнаружен как у отдельных особей, так и в яйцах (Herzke *et al.* 2005). Белуха и ирравадийский дельфин находятся в списке охраняемых (уязвимых) видов. Сравнительно высокий уровень концентрации обнаружен у беломорского дельфина (*Lagenorhynchus albirostris*) – еще одного вида, находящегося под угрозой исчезновения. Стороны этой Конвенции обязуются принимать соответствующие меры для обеспечения охраны находящихся под угрозой исчезновения и ценных видов, а также их природных сред обитания.

Таблица 2.5. Уровни содержания пента-БДЭ (БДЭ-99) в разных частях мира (ЛМ=липидная масса, СМ=сухая масса)

Страна/регион	Организм/природная среда	Уровень пента-БДЭ	Источник	Примечания
Европа	Атмосфера/газообразное состояние	10-120 пг/м ³	Jaward <i>et al.</i> 2004	22 страны
Япония	Атмосфера: взвешенное состояние газообразное состояние	0,05-0,9 пг/м ³ 0,05-19' пг/м ³	Hayakawa <i>et al.</i> 2004	Замер произведен летом
Швеция	Отложения	<0,7-51,4 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> 2002	В реке у точечного источника
Соединенное Королевство	Почва	78 – 3200 пг/г СМ	Hassanin <i>et al.</i> 2004	
Западная Европа	Отложения	<0,2-6,9 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> 2002	Эстуарии
Япония, Осака	Отложения	9-28 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> 2002	
Северная часть Тихого океана	Полосатый тунец	0,18-2,1 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	
Япония	Полосатый тунец	1,1-1,7 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	Открытое море
Восточно-Китайское море	Полосатый тунец	2,4-4,7 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	
Тайвань	Полосатый тунец	4,7 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	Открытое море
Филиппины	Полосатый тунец	2,1 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	Открытое море
Бразилия	Полосатый тунец	1,9 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> 2005	Открытое море
Канада	Атлантический томкод	77 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	
Озеро Чилика, Индия	Ирравадийский дельфин	0,12-0,78 нг/г ЛМ	Kannan <i>et al.</i> 2005	Исчезающий вид
Гонконг	Длинноклювый дельфин	33,6-720 нг/г ЛМ	Ramu <i>et al.</i> 2005	Прибрежные воды 12% ΣПБДЭ
Соединенное Королевство	Беломордый дельфин	1480 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	Исчезающий вид
Гонконг	Бесперая морская свинья	27,6-117,6 нг/г ЛМ	Ramu <i>et al.</i> 2005	Прибрежные воды 12% ΣПБДЭ
Япония	Северный морской котик	2,64-4,56 нг/г ЛМ	Kajiwara <i>et al.</i> 2004	Тихоокеанское побережье 12% ΣПБДЭ
Шпицберген, Арктическая зона Норвегии	Белый медведь	0,7-4,7 нг/г ЛМ	Gabrielsen <i>et al.</i> 2004	
Арктическая зона Канады	Белый медведь	1,04-11,3 нг/г ЛМ	Muir <i>et al.</i> 2006	
Бьёрне, Арктическая зона Норвегии	Большая полярная чайка	0-7,9 нг/г ЛМ	Herzke <i>et al.</i> 2003	
Норвегия	Орлан-белохвост	6-184 нг/г ЛМ	Herzke <i>et al.</i> 2005	В яйцах. Исчезающий вид
Швеция	Сапсан	110-9200 нг/г ЛМ	Lindberg <i>et al.</i> 2004	Исчезающий вид
Австралия	Безклювый дельфин	4,8 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	
Канада	Белуха	108 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	Уязвимый вид
Нидерланды	Двустворчатые моллюски	0,3-11 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	Морская+пресная вода
Швеция	Лягушки	5,6 нг/г ЛМ	De Wit <i>et al.</i> 2004	
Канада	Зоопланктон	0,46 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> 2003	

2.3.2 Тенденции

Большинство анализов тенденций говорит о повышении концентрации ПБДЭ в окружающей среде и в организме человека с начала 1970-х годов; приблизительно в середине 1990-х годов она достигла максимальной отметки, затем стабилизировалась или начала постепенно снижаться в Европе (Covaci *et al.* 2002, Fängström *et al.* 2005, Thomsen *et al.* 2005 and Knudsen *et al.* 2005), но продолжала расти в Арктике (Vorkamp *et*

al. 2005, AMAP 2002 and AMAP 2005). Согласно результатам исследований, динамика изменения концентрации пента-БДЭ была такой же как у ΣПБДЭ. Увеличение наблюдалось также в Северной Америке в воздухе, почве, отложениях и дикой флоре и фауне, но из-за отсутствия достаточных данных нельзя говорить о каких-либо тенденциях, касающихся человека.

Исследование, проведенное в Азиатско-Тихоокеанском регионе на тихоокеанском побережье Японии показало, что содержание ПБДЭ в организме северных морских котиков выросло приблизительно в 150 раз за период с 1972 по 1994 год, а затем, в 1998 году, опустилось приблизительно до 50-процентного уровня (Kajiwara *et al.* 2004). Было высказано предположение, что снижение уровня ПБДЭ вызвано добровольным прекращением использования пента-БДЭ Японией в 1990 году. Изменения уровней БДЭ-99 приблизительно соответствовали динамике уровней ΣПБДЭ.

Анализ имевшихся в архиве яиц серебристой чайки (пробы которых были взяты 1981, 1983, 1987, 1989, 1990, 1992, 1993, 1996, 1998, 1999 и 2000 годах) позволил Norstrom *et al.* (2002) установить динамические тенденции изменения концентрации ПБДЭ в течение периода 1981-2000 годов. На участках отбора проб на озере Мичиган, озере Гурон и озере Онтарио концентрация тетра- и пентабромдифениловых эфиров (то есть БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100) за два десятилетия возросла в 71-112 раз (с 4,7 до 400,5 мкг/кг весового соотношения на озере Онтарио, с 8,3 до 927,3 мкг/кг весового соотношения на озере Мичиган; с 7,6 до 541,5 мкг/кг весового соотношения на озере Гурон). Было установлено, что во всех трех местах это увеличение носило экспоненциальный характер ($r^2 = 0,903 - 0,964$, $p < 0,00001$).

Wakeford *et al.* (2002) производили отбор проб яиц большой голубой цапли на юге Британской Колумбии в 1983, 1987, 1991, 1996, 1998 и 2000 годах и установили, что общая концентрация ПБДЭ (всех тетра-, пента- и гексабромированных соединений) возросла за период с 1983 по 1996 годы с 1,31 до 287 мкг/кг весового соотношения, затем, в 2000 году, несколько уменьшилась до 193 мкг/кг. Они собирали также яйца толстоклювой кайры на севере Канады в 1975, 1987, 1993 и 1998 годах и выявили тенденцию к постепенному повышению концентрации ПБДЭ (всех тетра-, пента и гексабромированных соединений) в этих яйцах с 0,43-0,89 мкг/кг весового соотношения в 1975 году до 1,83-3,06 мкг/кг весового соотношения в 1998 году.

ПБДЭ были обнаружены у разнообразных морских млекопитающих. Alaee *et al.* (1999) сообщили следующие средние уровни концентрации ПБДЭ (от ди-БДЭ до гекса-БДЭ) в подкожном сале морских млекопитающих арктической части Канады: женские особи кольчатой нерпы (*Phoca hispida*) – 25,8 мкг/кг липидов, мужские особи кольчатой нерпы – 50 мкг/кг липидов, женские особи белухи (*Delphinapterus leucus*) – 81,2 мкг/кг липидов и мужские особи белухи – 160 мкг/кг липидов. Доминирующим соединением был тетрабромдифениловый эфир БДЭ-47, за которым следовал пентабромированный БДЭ-99. Ikonomou *et al.* (2000, 2000b) представили данные о концентрации ПБДЭ в биотических пробах, взятых на территории от западного побережья до Северо-Западных Территорий Канады. Самая высокая концентрация всех ПБДЭ – 2269 мкг/кг липидов – была обнаружена в подкожном сале морской свиньи в районе Ванкувера. Чуть больше половины общей концентрации ПБДЭ в данной пробе приходилось на долю одного соединения – БДЭ-47, концентрация которого составляла около 1200 мкг/кг. Ikonomou *et al.* (2002a) проанализировали динамические тенденции у морских млекопитающих Арктики путем замера уровней ПБДЭ в подкожном сале мужских особей кольчатых нерп в Арктике в период 1981-2000 годов. Средний уровень общей концентрации рос экспоненциально с 0,572 мкг/кг липидов в 1981 году до 4,622 мкг/кг в 2000 году, увеличившись более, чем в восемь раз. Авторы установили, что концентрация пента- и гекса-БДЭ возрастала приблизительно равными темпами (удваивалась, соответственно, за 4,7 и 4,3 года), но быстрее, чем концентрация тетра-БДЭ, которая удваивалась за 8,6 лет. В этом случае также преобладал БДЭ-47, за которым следовали БДЭ-99 и БДЭ-100.

Заметное увеличение содержание ПБДЭ в тканях было отмечено также в пробах подкожного сала, взятых у обыкновенных тюленей в заливе Сан-Франциско в период с 1989 по 1998 годы (She *et al.* 2002). За этот короткий период общее содержание ПБДЭ (всех БДЭ – 47, -99, -100, -153 и -154) возросло с 88 мкг/кг липидов до максимальной отметки в 8325 мкг/кг липидов. Stern and Ikonomou (2000) в течение 1982-1997 годов изучали уровень содержания ПБДЭ в подкожном сале мужских особей белухи в юго-восточной части моря Баффина и установили, что уровень содержания всех ПБДЭ (от трибромированных до гексабромированных соединений) существенно возрос. В 1982 году общая средняя концентрации ПБДЭ составляла около 2 мкг/кг липидов, а в 1997 году она достигла максимальной отметки в 15 мкг/кг липидов. Преобладающим соединением был БДЭ-47, средняя концентрация которого в 1997 году составляла около 10 мкг/кг липидов. В эстуарии реки Святого Лаврентия в подкожном сале белух, пробы которого брались в 1997-1999 годах, общее содержание ПБДЭ (концентрация по отдельным соединениям не представлялась) составляло 466 (± 230) мкг/кг в весовом соотношении к подкожному салу взрослых мужских особей и 655 (± 457) мкг/кг в весовом соотношении к подкожному салу женских особей. Эти значения приблизительно в 20 раз превышали уровень содержания в пробах, взятых у белух в 1988-1990 годах (Lebeuf *et al.* 2001).

Prevedouros *et al.* (2004) представили результаты моделирования в отношении технического продукта пента-БДЭ с использованием европейского варианта мультимедийной модели экологической «судьбы» BETR.

Для прогнозирования будущих тенденций изменения концентраций в атмосфере модель использовалась в полном динамическом режиме в отношении периода 1970-2010 годов. По прогнозу, уровень концентрации в атмосфере должен был достичь максимального значения приблизительно в 1997 году, а затем должен был начать снижаться, при этом продолжительность периода «полуисчезновения» составляет 4,8 года. Результаты моделирования в устойчивом состоянии в целом хорошо согласуются с данными измерений по БДЭ-47 и БДЭ-99. В то же время представленные выше эмпирические данные по Северной Америке указывают на неуклонный рост концентрации по крайней мере до 2000 года; таким образом, хотя результаты моделирования достаточно хорошо согласуются с некоторыми европейскими данными, они не согласуются с данными по Северной Америке.

Три датированных осадочных керна из разных мест Западной Европы были проанализированы на предмет содержания 14 соединений из группы БДЭ (*Zegers et al.*, 2003). Анализ кернов из Драмменфьёрда (Норвегия), западной части Ваддензее (Нидерланды) и озера Возерин (Германия) дает динамическую модель распределения БДЭ с момента начала производства промышленных составов ПБДЭ. Удалось вычлнить два из трех таких составов. Состав из пяти соединений явно присутствует с начала 1970-х годов. Это согласуется с данными о промышленном производстве этого состава. В кернах из Нидерландов и Германии концентрация соединений из группы БДЭ, связанных с промышленным продуктом пента-БДЭ, постепенно снижалась в последних слоях (1995 и 1997 годы), в то время как в керне из Драмменфьёрда концентрация продолжала расти и в 1999 году. Отсутствие всех этих соединений БДЭ в более древних (глубоких) слоях всех трех кернов, так же, как и в нескольких слоях глины из Киммериджа, Соединенное Королевство, возраст которых составляет от 100 до 150 млн. лет, говорит о том, что естественное образование БДЭ невозможно.

Проведенный в Японии в 1980 и 1995 годах анализ воздействия полихлордифенилов и ПБДЭ на людей свидетельствует о том, что уровень воздействия ПБДЭ существенно возрос за прошедшие 10 лет, хотя разница между отдельными регионами была весьма существенной. Основную часть соединений, обнаруженных в сыворотке, составляли БДЭ-47 и БДЭ-99. Большинство показателей общего содержания ПБДЭ более чем удвоились, а в одном из районов он вырос в 20 раз, хотя в 1995 году показатели снизились до уровня 0,6-41,4 нг/г липидов (*Koizumi et al.* 2006).

2.3.3 Биологическая доступность

В результате экологических исследований биологической доступности был установлен факт поглощения пента-БДЭ организмами, живущими в почве (*Matscheko et al.* 2002), отложениях (*Magnusson et al.* 2003) и воде (*Lithner et al.* 2003, *Voorspoels et al.* 2003, *Marsch et al.* 2004, *Kierkegaard et al.* 2004, and *Sinkkonen et al.* 2004), что указывает на очевидность попадания пента-БДЭ в пищевые сети. Последующие процессы биоаккумуляции и биоусиления этого соединения уже отмечались и описывались в разделе 2.2.2.

Был проведен анализ почвы, подверженной различному воздействию ПБДЭ, на присутствие БДЭ-47, БДЭ-66, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183 (*Matscheko et al.*, 2002). Были проанализированы также земляные черви, собранные со всех обследуемых участков. Во всех пробах почв преобладали БДЭ-47 и БДЭ-99. Анализ аккумуляции соединений в земляных червях с обследуемых участков позволил установить прямую связь между уровнем концентрации в почве и уровнем концентрации в червях. Коэффициенты почвенно-биотической аккумуляции (КПБА) соединений БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 были равны приблизительно 5 (органическое вещество/липиды). Таким образом, земляные черви, живущие в загрязненной почве, аккумулируют БДЭ в своих тканях, и, поскольку они образуют основу наземной пищевой цепи для многих организмов, они кладут начало аккумуляции БДЭ в организмах более высоких трофических уровней.

Западная часть эстуария Шельды оказывается под воздействием целого ряда предполагаемых источников ПБДЭ, таких, как завод по производству бромированных антипиренов, антверпенская гавань и текстильная фабрика, расположенная выше по течению. Уровни концентрации в пробах биоты из эстуария, в том числе у крабов, креветок, морских звезд, бентических рыб (таких, как лиманда, бычок, камбала и морской язык) и тресковых (таких, как французская тресочка и мерланг) были сопоставлены с уровнями концентрации в пробах, взятых в бельгийских водах Северного моря за пределами эстуария (*Voorspoels et al.*, 2003). Было обнаружено восемь соединений из группы БДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-183 и БДЭ-209). Превышение уровня концентрации в пробах, отобранных в эстуарии, по сравнению с пробами, отобранными в бельгийских водах Северного моря, достигало 30-кратного уровня, возрастая по мере приближения к Антверпену. Уровень концентрации в Северном море находился в диапазоне от 0,2 до 1,5 мкг/кг сырого веса в бентических беспозвоночных и бычках, от 0,6 до 0,94 мкг/кг сырого веса в мышечных тканях рыб и от 0,84 до 128 мкг/кг сырого веса в печени рыб. Соответствующие показатели в пробах, взятых в эстуарии, составляли 0,2-30, 0,08-6,9 и 15-984 мкг/кг сырого веса. Было установлено, что отношение БДЭ-99/БДЭ-100 в значительной степени зависит от места и вида, что, возможно, объясняется различиями в процессе обмена веществ. Величина этого соотношения (4:1) у креветок была очень близка к соотношению в составе продукта «Бромкал» и в отложениях эстуария, а также близка к соотношению, обнаруженному в

креветках как в Северном море, так и в эстуарии, давая основание полагать, что эти соединения являются биологически легкодоступными и что у креветки отсутствует способность перерабатывать эти соединения в процессе обмена веществ. В пересчете на липидную массу концентрация БДЭ-47 находилась в диапазоне от 3 до 108 мкг/кг массы липидов в пробах из Северного моря и в диапазоне от 8 до 1550 мкг/кг массы липидов в пробах из эстуария. БДЭ-47 был преобладающим соединением во всех пробах, и на его долю приходилось от 43 до 75% ΣБДЭ.

Thomas *et al.* (2004) привели анализ соотношения ввода/вывода БДЭ у трех находившихся в неволе молодых особей серых тюленей. В течение шести месяцев животных кормили селедкой, и само исследование было проведено в течение последних трех месяцев этого периода. Анализ содержания БДЭ проводился с помощью программы GC-ECNIMS. Неизменно наблюдалась высокая степень абсорбции (89-99%) всех охваченных исследованием соединений из группы ПБДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-49, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-209).

2.3.4 Воздействие на человека

Исследования, оценки и обзоры, приводимые в настоящем разделе, свидетельствуют о том, что основными источниками воздействия на человека являются продукты питания, а также находящаяся в воздухе закрытых помещений пыль в жилищах и на рабочих местах вследствие высокого содержания этих веществ, например в мебели и электронных приборах. Основными пищевыми источниками пента-БДЭ для людей являются рыба и сельскохозяйственная продукция, а для грудных детей – материнское молоко. Главными источником является жирная рыба из загрязненных районов (Sjödín *et al.* 2003). Пента-БДЭ был обнаружен в различных продуктах питания (VKM 2005, Burniston *et al.* 2003 и Vocío *et al.* 2003), а также в пыли закрытых помещений (Shoeb *et al.* 2004 and Wilford *et al.* 2005). Об уровнях содержания в пищевых продуктах в США сообщали Schecter *et al.* (2004), Schecter *et al.* 2006 и Huwe *et al.* (2005). В ЕС и США проводилось несколько оценок степени опасности, в рамках которых изучалась степень воздействия на человека (VCCEP 2003, COT 2004, VKM 2005). Было сделано заключение, что имеющейся информации о существующей опасности и степени воздействия недостаточно для полноценной оценки риска.

Домашняя пыль может быть значительным источником пента-БДЭ, если он содержится в мебели, коврах или электронных приборах. Эта проблема рассматривалась в разделе 2.1.1. Остается неясным, какой из источников является наиболее существенным, и степень воздействия в значительной степени может определяться образом жизни и характером питания.

В ряде исследований пента-БДЭ был обнаружен в осадке сточных вод (Matscheko *et al.* 2002, Fabrellas *et al.* 2004, Motche and Tanner 2004 and Sjödín *et al.* 2003, Hale 2002). Осадок сточных вод считается одним из основных мест оседания ПБДЭ. Обработка сельскохозяйственных земель осадком сточных вод является одной из причин обнаружения пента-БДЭ в пищевых продуктах. Этим можно объяснить обнаружение заметного уровня содержания в овощах и корнеплодах в ходе исследований. Содержащие ПБДЭ рыбопродукты и корнеплоды могут быть источником воздействия на домашних животных, например, на кур и свиней, которые могут быть источником ПБДЭ, попадающих в пищевые мясопродукты.

Как показало глобальное исследование, проведенное канадскими учеными, пента-БДЭ часто обнаруживается в материнском молоке у разных народов во всем мире (Ryan 2004). Имеются данные о его содержании в сыворотке крови и молоке человека в США, Канаде, Мексике, Японии, странах ЕС, Арктическом регионе и Скандинавских странах. Мета-анализ, проведенный Hites (2004) с использованием опубликованных данных за период до середины 2003 года, показал, что в США уровни содержания в сыворотке и молоке человека были значительно выше, чем в Европе: ~35 нг/г против ~ 2 нг/г липидов; и они возрастали вдвое каждые 4-6 лет. Наиболее часто встречающимися соединениями были БДЭ-47 и БДЭ-99.

Повышение уровня содержания наблюдалось с 1980-х годов по начало текущего века в пробах материнского молока, взятых в Швеции, а также в пробах крови, взятых в Германии и Норвегии (Sjödín *et al.* 2003). В рамках недавно проведенного в Швеции исследования (Fängström *et al.* 2005) была проведена оценка тенденций изменения содержания полибромированных дифениловых эфиров (ПБДЭ) в материнском молоке в районе Стокгольма. Собранные пробы охватывали период с 1980 по 2004 годы, причем больше всего проб имелось за последние десять лет. Уровень концентрации БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 достиг максимальной отметки в середине 1990-х годов и в настоящее время явно идет на снижение. Тем не менее он по-прежнему значительно выше, чем в 1980 году.

Цель недавно проведенного в Норвегии исследования состояла в том, чтобы дополнить и продолжить ряд предыдущих исследований динамики изменения концентрации ПБДЭ в пробах сыворотки, отобранных в Норвегии (Thomsen *et al.* 2005). Эти показатели были сопоставлены с уровнями содержания в других пробах из Норвегии с целью проведения общего обзора воздействия ПБДЭ на организм человека среди всего населения за период с 1977 по 2004 годы. Динамическая тенденция изменения содержания всех семи ПБДЭ (БДЭ-28,

БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183) в собранных пробах сыворотки этого исследования тесно согласуется с уровнями, обнаруженными теми же авторами в ходе предыдущего исследования; исключение составляют пробы 1991 и 2002 годов, в которых уровень содержания оказался значительно выше, чем предполагалось с учетом ранее полученных результатов по предыдущим и последующим годам. Это было неожиданным, так как каждая совокупность включала не менее 20 отдельных проб (средний возраст 40-50 лет). В пробах 2002 года среднеарифметическое значение содержания семи ПБДЭ составляло 3,8 нг/г липидов у женщин (без учета сыворотки самой молодой группы) и 3,5 нг/г липидов у мужчин в возрасте 25-59 лет. В целом в аналогичные отрезки времени уровни содержания в материнском молоке были несколько ниже, чем в сыворотке, однако при этом наблюдается одна и та же общая тенденция. Это подтверждает предположение о том, что в период с 1977 приблизительно по 1997 год связанная с ПБДЭ нагрузка на организм в этих регионах резко возросла, однако в настоящее время, судя по некоторым данным, она стабилизировалась или даже снижается. Это согласуется с наблюдавшимися тенденциями изменения содержания в материнском молоке в Швеции, являющимся показателем положения в Европе, но может не соответствовать уровням содержания в Северной Америке. Ранее было установлено, что уровень содержания ПБДЭ в совокупности проб сыворотки детей в возрасте до четырех лет был приблизительно в два раза выше, чем в совокупности проб сыворотки пожилых людей. Этот вывод подтверждается результатами исследования, проведенного в Норвегии. Тем не менее в 2002 году уровень содержания ПБДЭ у детей в возрасте от 5 до 14 лет был выше, чем у среднего взрослого человека.

В настоящее время показатели концентрации ПБДЭ в Европе и Азии являются на удивление схожими: во всех странах отмечается низкие срединные значения, рассчитанные на липидной основе, и относительно небольшой диапазон значений. В Северной Америке ситуация складывается совершенно иначе: средний уровень содержания по отдельным исследованиям находится в диапазоне от 20 до 50 нг/г ЛМ (Ryan 2004). Однако наряду с региональными различиями, о которых говорилось выше применительно к биоте, следует отметить, что в 2000 году уровень содержания в жировых тканях груди женщин, проживавших в районе залива Сан-Франциско, был почти на два порядка выше, чем в материнском молоке женщин Швеции (Sjödín *et al.* 2003). Более свежие результаты оценки уровня содержания в жировых тканях человека в Нью-Йорке опубликовали Johnson-Restrepo *et al.* (2005). Исследование, в котором участвовали 40 мужчин и 12 женщин разных возрастов и разной этнической принадлежности, показало значительные расхождения в уровнях концентрации ПБДЭ в липидах, причем средние значения были значительно выше срединных. Срединное значение для БДЭ-47 составляло 29,3 нг/г липидов; БДЭ-99 – 10,3 нг/г липидов; БДЭ-100 – 12,0 нг/г липидов.

Предварительный скрининг проб плазмы и материнского молока мексиканских женщин на содержание ПБДЭ показал значительное превышение над уровнями содержания ПБДЭ в Европе (López *et al.* 2004). Средний уровень содержания ПБДЭ (за исключением БДЭ-209) в организме мексиканских женщин, проживавших в городах, составлял около 20 нг/г ЛМ в плазме. В то же время уровень содержания в организме женщин, проживавших в сельских районах Мексики, был сопоставим с уровнем содержания в организме женщин, проживавших в сельских районах Швеции (БДЭ-209 был обнаружен лишь в организме женщин, проживавших в Мехико).

Ryan (2004) в результате исследования данных по Канаде обнаружил значительный разброс индивидуальных уровней содержания среди населения в целом. Разброс значений превышал три порядка, причем некоторые величины были очень высокими. Наблюдалось повышение уровней, установленных в рамках его исследования (2004) в арктической зоне Канады. Эта же тенденция наблюдалась в изменении содержания в материнском молоке женщин с Фарерских островов (Fängström *et al.* 2004).

Согласно двум исследованиям, проведенным в Австралии, уровни содержания ПБДЭ в материнском молоке и сыворотке крови в Австралии выше, чем в Европе, но ниже, чем в Северной Америке (Harden *et al.* 2004 and 2005).

Таблица 2.6. Средний уровень содержания пента-БДЭ (БДЭ-99) (нг/г ЛМ) в организме человека в разных регионах мира.

Данные	Страна/регион	Уровни	Источник	Год	Примечания
кровь	Нидерланды	0,8	Weiss <i>et al.</i> 2004	не известен	
кровь	Норвегия	1,0	Thomsen <i>et al.</i> 2004	1999	
кровь	Мексика	2,0	López <i>et al.</i> 2004	2003	Городское население
кровь	Австралия	2,3	Harden <i>et al.</i> 2004	2003	
молоко	Германия	0,2	Harden <i>et al.</i> 2004	2000	
молоко	Швеция	0,3	Fängström <i>et al.</i> 2005	2003	Городское население

Данные	Страна/регион	Уровни	Источник	Год	Примечания
молоко	Мексика	0,6	López <i>et al.</i> 2004	2003	Сельское население
молоко	Швеция	0,5	López <i>et al.</i> 2004	2003	Сельское население
молоко	Соединенное Королевство	0,9	Harden <i>et al.</i> 2004	?	Срединное значение
молоко	Фарерские острова	1,0	Fängström <i>et al.</i> 2004	1999	Сельское население
молоко	Австралия	1,9	Harden <i>et al.</i> 2005	2002/2003	
молоко	Канада	4	Ryan <i>et al.</i> 2002	2002	Сельское население
молоко	США	28	Päpke <i>et al.</i> 2001	2000	Городское население

Хотя результаты производственных исследований в меньшей степени отвечают задачам настоящего документа, чем экологические данные, они свидетельствуют о том, с какой легкостью ПБДЭ поглощаются организмом человека. В Швеции было установлено, что воздействию ПБДЭ подвержены работники, занимающиеся рециркуляцией электронного оборудования (Sjödin *et al.*, 1999), и технические работники, занимающиеся ремонтом и обслуживанием компьютеров (Jacobsson *et al.*, 2002), и содержание ПБДЭ было обнаружено в почве и отложениях вблизи таких предприятий (Wang *et al.* 2005). Кроме того, воздействию пента-БДЭ могут быть подвержены рабочие предприятий по производству пента-БДЭ или пенополиуретана и электронного оборудования, содержащего это вещество. Этому вопросу посвящено множество опубликованных работ.

2.3.5 Дебромирование

Вопрос о «судьбе» ПБДЭ в окружающей среде вызывает все больший интерес. В ходе экспериментов, проведенных Stapleton *et al.* (2004), в течение 62 суток карпам давали корм, содержащий отдельные БДЭ, после чего были проанализированы ткани и экскременты карпов. По крайней мере 9,5±0,8% БДЭ-99 в желудке карпа подверглось гидродебромированию до БДЭ-47 (на один атом брома меньше) и было усвоено тканями карпа. Аналогичным образом 17% гектабромированного соединения БДЭ-183 подверглось гидродебромированию до гексабромированных соединений. Авторы отмечают, что нагрузка ПБДЭ на организм может, таким образом, быть следствием непосредственного поглощения в результате воздействия, а также дебромирования соединений более высокой степени бромирования. В экспериментах, проведенных He *et al.* (2006) наблюдалось выраженное селективное гидродебромирование на микробном уровне. В культуре бактерий *Sulfurospirillum multivorans*, к которым был добавлен дека-БДЭ, образовывались гепта- и окта-БДЭ, при этом окта-БДЭ не подвергался воздействию в аналогичной системе. Культуры другого микроорганизма *Dehalococcoides sp.*, никак не повлияли на дека-БДЭ, в то время как смесь окта-БДЭ претерпела существенные изменения, и в результате была получена смесь соединений от гептабромированных до дибромированных, включая пентабромированные соединения БДЭ-99. Авторы обратили внимание на возможность преобразования в окружающей среде соединений более высокого уровня в более токсичные соединения с меньшим количеством замещенных атомов брома.

Гидроксильрованные БДЭ (БДЭ, содержащие группу ОН) были обнаружены и определены как метаболиты у ряда видов, подвергшихся воздействию конкретных соединений из группы БДЭ, а также как продукты естественного образования в морских губках и асцидиях (Marsch *et al.* 2004). Метоксильрованные БДЭ (БДЭ, содержащие группу MeO) также были обнаружены в виде продуктов естественного образования в морской губке и зеленых водорослях. Как представляется, происхождение этих веществ может иметь как природный, так и антропогенный или смешанный характер. С помощью новых стандартов (Marsch *et al.*, 2004) в крови балтийского лосося (*Salmo salar*) было обнаружено девять БДЭ, содержащих группу ОН и шесть БДЭ, содержащих группу MeO. Все обнаруженные БДЭ, содержавшие группы ОН и MeO, имели четыре или пять замещающих атомов брома, а пять из них содержали также один замещающий атом хлора. В четырнадцати соединениях метоксильная или гидроксильная группа в *ortho*-положении замещается на дифенил-эфирную связь. Структура ряда соединений свидетельствует скорее о природном, чем об антропогенном происхождении. Тем не менее по крайней мере один из БДЭ, содержащих группу ОН (БДЭ-49, содержащий четыре группы ОН), может быть гидроксильрованным метаболитом БДЭ-47. Meerts *et al.* (2001) сообщают о том, что некоторые гидроксильрованные ПБДЭ обладают эстрогенной активностью.

Другие исследования, посвященные метаболизму ПБДЭ, обобщаются в разделе 2.2.2.1.

2.4 Оценка опасности по критическим параметрам

Имеющиеся данные указывают на то, что основные соединения технического состава пента-БДЭ (БДЭ-47 и БДЭ-99) по всей видимости более токсичны и в большей степени подвержены биоаккумуляции, чем другие составляющие соединений ПБДЭ. Токсикология ПБДЭ изучена весьма слабо, однако некоторые исследования свидетельствуют о том, что пента-БДЭ обладают репродуктивной токсичностью и нейротоксичностью и

оказывают воздействие на тиреоидные гормоны. Нейротоксическое действие ПБДЭ подобно действию ПХД. У детей, оказавшихся под воздействием ПБДЭ, могут возникать слабые, но поддающиеся измерению проблемы в развитии. Предполагается, что ПБДЭ нарушают функционирование эндокринной системы, однако результаты исследований в этой области являются весьма ограниченными (Siddiqi *et al.* 2003).

Хотя полноценная оценка риска для детей может потребовать дополнительных исследований на основе международно признанных руководящих принципов, для составления текущей характеристики рисков имеется достаточно данных.

Признается, что данные выводы основываются в некоторой степени на изучении обзоров, а не на повторном анализе исходных данных, однако рассматриваемые исследования, как правило, проводились с соблюдением международно признанных протоколов для экспериментальных работ. Тем не менее, существенных расхождений между некоторыми представленными результатами и результатами более поздних аналитических исследований, таких, как Добровольная программа химической оценки состояния детей (VCCEP) (2005), не наблюдалось.

2.4.1 Экоотоксичность

Недавние исследования свидетельствуют о том, что под действием БДЭ-47 замедляется рост колоний планктонных водорослей (*Skeletonema costatum*) и подавляются репродуктивные способности зоопланктона *Daphnia magna* (Källqvist *et al.* 2006).

Недавняя работа Timme-Laragy *et al.* (2006) свидетельствует о подавлении развития организма рыб при низких концентрациях вещества. Однако рассматривавшиеся в этом докладе критические параметры (усвоение моделей поведения), подвергшиеся воздействию, обычно не принимаются для целей оценки рисков. Другие параметры, которые были бы приемлемыми, такие, как рост или выживание, не были затронуты.

2.4.2 Воздействие на млекопитающих

В обзорной статье, посвященной токсическому действию бромированных антипиренов, Darnerud (2003) на основании целого ряда опубликованных первоисточников пришел к выводу, что воздействие ПБДЭ вызывает неблагоприятные последствия в экспериментальных моделях *in vivo*, и в зависимости от вида продукта могут наблюдаться разные последствия, которые проявляются при разном уровне доз. Воздействие пента-БДЭ имеет критические последствия для нейроповеденческого развития и, хотя и в меньшей степени, для уровня тиреоидных гормонов у потомства (0,6 – 0,8 и 6 – 10 мг/кг массы тела) (Darnerud 2003). Следует отметить, что некоторые данные, приведенные в таблице 2.7, ниже этих уровней. Более свежая информация, особенно по Северной Америке, имеется у Birnbaum and Staskal (2004).

В 1998 и 1999 годах у отлученных от матери детенышей и молодых особей серого тюленя (*Halichoerus grypus*) были взяты пробы подкожного сала и крови (Hall *et al.*, 2003). Исследованием было охвачено 54 отлученных от матери детеныша и 55 молодых особей в возрасте до года (13 из которых прежде уже были отлучены от матери). Срединная концентрация ΣБДЭ (14 соединений) составлял 0,17 и 0,46 мкг/кг липидов в подкожном сале, соответственно, детенышей и молодых особей. Исследование показало, что уровень тиреоидных гормонов в крови серых тюленей на первом году жизни непосредственно и в значительной степени зависит от концентрации ΣБДЭ в подкожном сале с учетом воздействия возможных спутывающих переменных. Такая связь сама по себе не является достаточным доказательством наличия причинно-следственной связи, но она согласуется с предположением о том, что эти соединения нарушают функционирование эндокринной системы у детенышей серого тюленя.

Darnerud (2003) в ходе своего обзора пришел к заключению, что, судя по результатам проведенных исследований, критические последствия воздействия пента-БДЭ заключаются в нейротоксичном воздействии на индивидуальное развитие и - хотя, как правило, при несколько более высоких дозах - нарушении гомеостаза тиреоидных гормонов. Что касается нейротоксичности у мышей, то никакого явного механизма обнаружено не было, однако рассматривалось действие пента-БДЭ, выразившееся в нарушении процесса образования тиреоидных гормонов и в замедлении передачи сигналов в коре головного мозга. Например, ПБДЭ могли вызывать некроз мозжечковых лаброцитов в исследуемой культуре (Reistad *et al.*, 2002, Reistad and Mariussen 2005). С учетом наиболее важных наблюдаемых последствий – нейроповеденческих эффектов на ранних стадиях развития – УНМВ для пента-БДЭ может составлять 0,6 – 0,8 мг/кг массы тела (Darnerud 2003), хотя в круг ведения КРСОЗ не входит задача определения УНМВ, для выполнения которой потребовалось бы задействовать более значительный объем данных.

В результате оценки опасности, проведенной Комитетом по продовольственной безопасности Норвегии (VKM 2005), были выявлены следующие токсические последствия воздействия БДЭ-99 или технического состава пента-БДЭ: нейротоксичность, нарушение нейроповеденческого развития, поражение системы тиреоидных гормонов и гистопатологические изменения в щитовидной железе и печени.

Таблица 2.7 Обзор уровня ненаблюдаемого воздействия (УННВ) и уровня наблюдаемого минимального воздействия (УНМВ) после перорального введения соединения БДЭ-99 или промышленных составов пента-БДЭ. Жирным шрифтом выделены минимальные зарегистрированные значения УНМВ и УННВ.*

Пента-БДЭ	Продолжительность	Доза	УННВ мг/кг/ сутки	УНМВ мг/кг/ сутки	Критический параметр	Вид	Источник
БДЭ-99	е.д.	0,8 или 12,0 мг/кг	н.о.	0,8	Нейротоксичность, поведение, уровень моторики и обучаемость	мыши	Eriksson <i>et al.</i> 2001
БДЭ-99	е.д.	0,6/6 или 30 мг/кг	н.о.	0,6	Развитие и нейротоксичность Поведение - гипоактивность	мыши	Branchi <i>et al.</i> 2002
БДЭ-99	е.д.	0,4/0,8/ 4,0/8,0 или 16 мг/кг	0,4	0,8	Развитие и нейротоксичность Поведение	мыши	Viberg <i>et al.</i> 2004 Sand <i>et al.</i> 2004
БДЭ-99	е.д.	0,06 и 0,3 мг/кг беременным особям	н.о.	0,06	Развитие и нейротоксичность Поведение (повышенная активность)	крысы, F1	Kuriyama <i>et al.</i> 2005
БДЭ-99	е.д.	0,06 и 0,3 мг/кг беременным особям	0,06	0,3	Уменьшение размера семенника и количества сперматозоидов	крысы, F1	Kuriyama <i>et al.</i> 2005
Пента- смесь ДЭ-71	30 д	0,01/0,05/ 0,1/0,5 или 1,0 мг/кг/сутки	1	н.о.	Рост, прием пищи, гематология, гистопатология Клиническая химия	крысы	Great lakes Chemical Corporation 1985
Пента- смесь ДЭ-71	30 д	0/3/30 или 60 мг/кг/сутки	3	30	Вес печени, половая зрелость, размножение, почечные ферменты, T ₄ - восстановление	Мужские особи крысы	Stoker <i>et al.</i> 2004
Пента- смесь ДЭ-71	30 д	0/3/30 или 60 мг/кг/сутки	н.о.	3	T ₄ -восстановление	Женские особи крысы	Stoker <i>et al.</i> 2004
Пента- смесь ДЭ-71	35 д	0/1/10 или 30 мг/кг/сутки	1	10	T ₄ - восстановление Почечные ферменты	Беремен- ные крысы	Zhou <i>et al.</i> 2002, Zhou <i>et al.</i> 2001
Пента- смесь ДЭ-71	90 д	0-0,44 мг/кг/сутки	н.о.	0,44	Почечные ферменты	Крысы	Carlson 1980
Пента- смесь ДЭ-71	90 д	0/2/10 или 100 мг/кг/сутки	0-2	2-10	Гепатомегалия Тиреоидная гиперплазия	Крысы	Great lakes Chemical Corporation 1984

н.о. = не определен, е.д. = единичная доза

* Большинство исследований проводились в соответствии с руководящими принципами клинических испытаний ОЭСР, качество остальных исследований считается приемлемым.

Смесь ПБДЭ под названием ДЭ-71 (71% содержания брома по массе, а также БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154) задерживает половое развитие и подавляет рост андроген-зависимых тканей у мужских особей крысы Вистар в результате воздействия в окологубертатном возрасте. Эти последствия позволяют сделать заключение о том, что ДЭ-71 может либо вызывать метаболизм стероидных гормонов, либо выступать в качестве антагониста андрогеновых рецепторов (AP) (Stoker *et al.* 2005).

Talsness *et al.* (2005) оценивали воздействие экологически значимых концентраций (низкие дозы) БДЭ-99 на репродуктивную систему женских особей крыс. В яичниках потомства F1 наблюдались ультраструктурные изменения, сопоставимые с морфологическими изменениями митохондрий. Статистически значимых изменений в количестве овариальных фолликулов не наблюдалось. Когда воздействие оказывалось на ранних стадиях развития с интенсивностью 300 мкг БДЭ-99/ кг массы тела, у потомства (F2) от двух разных самок (F1) наблюдались внешние и скелетные аномалии. Воздействие БДЭ-99 вызвало изменения в репродуктивной системе женских особей поколения F1, которые проявлялись во взрослом состоянии.

Воздействие единичной низкой дозы БДЭ-99 *in utero* нарушает нейроповеденческое развитие и вызывает необратимые последствия в репродуктивной системе мужских особей крыс, которые проявляются во взрослом состоянии (Kuriyama *et al.* 2005). Кроме того, в рамках этого исследования оценивались также последствия воздействия БДЭ-99 в период развития с точки зрения уровня базальной моторики молодых особей и репродуктивное здоровье взрослых мужских особей. Воздействие БДЭ-99 в низких дозах в период развития вызвало у потомства гиперактивность в оба момента времени (в 36 и 71 день после рождения) и необратимые изменения в сперматогенезе, выразившиеся в сокращении количества сперматозоидов и сперматид. Исползовавшиеся в этом исследовании дозы в размере 60 и 300 мкг/кг массы тела соответствовали уровням воздействия на организм человека и, соответственно, в примерно 6 и 29 раз превышали максимальный уровень содержания, обнаруженный в жировой ткани груди человека. Эта доза ПБДЭ является самой низкой из доз, которые, согласно опубликованным данным, *in vivo* оказывают токсическое действие на грызунов, и это подтверждает мнение о том, что следует стимулировать проведение исследований воздействия низких доз для определения степени опасности стойких органических загрязнителей окружающей среды. Исследование Viberg *et al.* (2004) свидетельствует о том, что воздействие БДЭ-99 в неонатальный период может иметь нейротоксические последствия для индивидуального развития, такие, как изменения спонтанного поведения (гиперактивность), которые зависят от индивидуальной чувствительности организма и обостряются с возрастом. Эти изменения наблюдались у мышей C57/B1 обоих полов. Изменение спонтанного поведения (локомоции, вставания на задние лапы и общей активности) наблюдались у двух-, пяти- и восьмимесячных мышей.

2.4.3 Токсичность для человека

В ЕС и США было проведено несколько оценок степени опасности. Выводы проведенных оценок характеризуются отсутствием достаточных знаний о токсикологии пента-БДЭ, которые позволили бы оценить его опасность для человека (COT 2004, VKM 2005 and VCCEP 2003). Значение последствий, обнаруженных у лабораторных животных, с точки зрения токсического воздействия на организм человека остается неясным. По-прежнему недостаточно изучены механизмы функционирования, полураспада и метаболизма пента-БДЭ в организме подопытных животных и человека (VKM 2005).

Комитет по продовольственной безопасности Норвегии в своей оценке степени опасности приходит к выводу, что воздействие через продукты питания и материнское молоко является значительно более низким, чем УННВ, зарегистрированный у лабораторных млекопитающих (VKM 2005). Предполагается, что продолжительное воздействие пента-БДЭ в низких дозах может отражаться на здоровье, поскольку пента-БДЭ аккумулируется в организме человека. Поскольку период полураспада пента-БДЭ в организме человека не известен, пока еще невозможно определить последствия его продолжительного воздействия. Этот вывод применим даже в отношении США, где уровни содержания этого вещества могут в 10-20 раз превышать уровни содержания в Европе, однако сведения о фармакокинетике, токсикологии и воздействии пента-БДЭ, а также другие чрезвычайно важные данные отсутствуют.

Тем не менее с учетом воздействия на баланс тиреоидных гормонов и эмбриональное развитие центральной нервной системы наиболее уязвимыми могут считаться беременные женщины, зародыши и младенцы. В период беременности поддержание баланса тиреоидных гормонов имеет решающее значение для физиологического развития. Снижение их уровня особенно опасно для зародышей и младенцев (VKM 2005). Поскольку пента-БДЭ обладает липофильными свойствами и аккумулируется в молоке, его воздействие на младенцев осуществляется через молоко матери (VKM 2005).

3. Обобщение информации

3.1 Итоговое резюме

Промышленный продукт под названием «пентабромдифениловый эфир» (пента-БДЭ) представляет собой смесь преимущественно тетрабромированных – гексабромированных соединений из группы БДЭ (а также три-БДЭ в следовых количествах и гепта-БДЭ в количестве 0-1%). Он используется в качестве антипиреновой добавки при производстве потребительских товаров. В разных регионах мира содержание соединений из группы ПБДЭ в промышленных смесях пента-БДЭ может быть разным.

Проведено большое количество исследований, посвященных пента-БДЭ. Новые факты служат еще одним подтверждением заключения о том, что свойства пента-БДЭ удовлетворяют критериям отбора приложения D к Стокгольмской конвенции.

Пента-БДЭ попадает в окружающую среду в процессе изготовления промышленной смеси пента-БДЭ, изготовления различной продукции, ее использования и после ее удаления в виде отходов. В Северной Америке и Западной Европе главным источником этого вещества были изделия, содержащие пенополиуретан, однако в настоящее время в этой области он уже практически не используется. Сегодня имеется слишком мало информации, чтобы можно было делать выводы о степени использования этого вещества в других областях, например в составе тканей, электрических и электронных приборов, буровых растворов и резиновых изделий. Пента-БДЭ может в значительных количествах попадать в окружающую среду в результате разборки и повторного использования электрических и электронных потребительских товаров. По многим регионам мира подробная информация о его использовании отсутствует.

Пента-БДЭ попадает как в атмосферу, так и в воду и на почву. Основная его часть в конечном итоге сосредотачивается в почве. Он распределяется по природным средам следующим образом: почва >>> вода > воздух. В окружающей среде пента-БДЭ в основном связан частицами; лишь незначительная его часть переносится в газообразном состоянии или растворяется в воде.

Вследствие высокой стойкости пента-БДЭ в воздухе его перенос в окружающей среде на большие расстояния происходит в основном через атмосферу. Как показывают экологические исследования и исследования с использованием методов моделирования, перенос этого вещества происходит в направлении полюсов скачками через серию этапов осаждения и испарения. Возможен также, хотя и в меньшей степени, перенос на большие расстояния через воду и с мигрирующими животными. Ряд исследований свидетельствуют о том, что содержащийся в почве и отложениях пента-БДЭ является биологически доступным, попадает таким образом в пищевую цепь, проходит этап биоаккумуляции и биоусиления в пищевых сетях и в конечном итоге достигает высокого уровня содержания в организме крупных хищников.

Пента-БДЭ широко распространен во всем мире и обнаруживается в окружающей среде и в организме человека. Большинство аналитических исследований, посвященных изучению тенденций, свидетельствуют о стремительном повышении концентрации пента-БДЭ в окружающей среде и организме человека с начала 1970-х годов, стабилизации в некоторых регионах в конце 1990-х годов и продолжении роста в других регионах. Этот процесс затрагивает уязвимые экосистемы и виды, в том числе некоторые исчезающие виды. Серьезную обеспокоенность вызывает высокий уровень содержания пента-БДЭ у отдельных особей видов, находящихся под угрозой исчезновения. Очевидна вероятность токсического воздействия на дикую флору и фауну, в том числе на млекопитающих.

Воздействие на человека происходит через пищу, а также в процессе использования различной продукции и контакта с воздухом и пылью закрытых помещений. пента-БДЭ переносится от матери к эмбриону и младенцу, вскармливаемому грудью. Регистрируемые уровни были значительно ниже, чем УННВ у лабораторных млекопитающих, но ввиду отсутствия межвидовых сопоставлений оценить значимость этих наблюдений не представляется возможным. Кроме того, имеющейся информации совершенно недостаточно для оценки последствий долгосрочного воздействия. К уязвимым группам могут быть отнесены беременные женщины и дети в дородовой и ранний послеродовой период.

Большинство государств прекратили производство этого вещества, а остальные намерены сделать это в ближайшем будущем. В ряде стран использование пента-БДЭ прекращено, но он по-прежнему имеется на рынке во многих регионах мира; так или иначе, значительное количество пента-БДЭ содержится в различных изделиях, из которых он может попадать в окружающую среду.

Исследования, проводившиеся на протяжении последних двух десятилетий, позволили четко определить общие механизмы производства и использования пента-БДЭ. Свидетельством его распространения в окружающей среде является обнаружение этого вещества в значительных количествах в ближних и отдаленных районах (особенно в Арктике), но связь между источниками и местами оседания, особенно связанных с твердыми частицами соединений, еще предстоит установить. Сделанные в последнее время выводы о

гидродебромировании высокобромированных соединений в более токсичные родственные соединения говорят о том, что проблема может оказаться более сложной, чем первоначально предполагалось. Многие до сих пор остаются неизвестными.

Несколько лет назад один из ведущих исследователей в этой области (Hites, R. A. 2004) в общих чертах охарактеризовал сложившуюся ситуацию следующим образом: «Сегодня совершенно очевидно, что ПБДЭ являются повсеместно распространенными загрязнителями окружающей среды и что их концентрация в большинстве природных сред растет экспоненциально, увеличиваясь вдвое за 4-6 лет». Отметив прекращение использования пента-БДЭ в Европе и прекращение его производства в США, а также тот факт, что в 2008 году пента-БДЭ и окта-БДЭ будут запрещены в Калифорнии, Hites говорит о вероятности снижения концентрации этого вещества в окружающей среде, когда упомянутые ограничения начнут действовать. Он отмечает, что в последние годы в Швеции уже наблюдается снижение уровня ПБДЭ в материнском молоке (Darnherud *et al.* 2002).

3.2 Обобщение

Пента-БДЭ вполне удовлетворяет всем критериям отбора приложения D; соответствующие данные (для целей полноты изложения) приводятся в таблице 3.2 ниже.

В условиях отсутствия контроля за производством наблюдалось резкое повышение уровня содержания в организме человека и других видов и в окружающей среде, причем это увеличение наблюдалось как в отдаленных районах, так и вблизи мест производства и использования. В США, где пента-БДЭ до недавних пор широко использовался и где он по-прежнему присутствует в таких материалах, как пенополиуретан, входящих в состав потребительских товаров, происходит аккумуляция этого вещества в тканях человека.

Пента-БДЭ, присутствующий в почве или отложениях, свободно переходит в пищевую цепь и биоаккумулируется в жировых тканях крупных хищников, а также человека.

Вызывают серьезное беспокойство результаты токсикологических исследований, свидетельствующие о том, что содержание пента-БДЭ в тканях животных в небольших количествах, сопоставимых с количествами, обнаруженными в организме человека, вызывает нейрологические последствия ходе индивидуального развития. Вопрос о таком воздействии на организм внимательно изучается.

Недавно министерство охраны окружающей среды Канады (2006) подготовило оценку воздействия ПБДЭ на окружающую среду, воспользовавшись критическими исследованиями и фактическими материалами, подтверждающими вывод о том, что попадающие в окружающую среду вещества промышленного происхождения вызывают или могут вызывать непосредственные или долгосрочные пагубные последствия для окружающей среды и ее биоразнообразия. Несмотря на небольшой объем соответствующих токсикологических данных (по сравнению с данными наблюдений за присутствием ПБДЭ в окружающей среде), министерство охраны окружающей среды Канады смогло рассчитать коэффициенты риска по каждому соединению на основе известного или потенциального воздействия и известных потенциальных вредных последствий. В упрощенном виде коэффициент риска можно выразить следующей формулой:

$$\text{Коэффициент риска} = \frac{\text{заданное значение воздействия}}{\text{заданное значение токсичности}}$$

При этом в соответствии со сложившейся практикой использовались умеренные значения, с тем чтобы величина, характеризующая самый серьезный случай, была более выразительной. Значение коэффициента риска >1 означает вероятность наступления неблагоприятных последствий, а коэффициент <1 предполагает отсутствие опасности для живых организмов. Результаты канадских исследований, приведенные в таблице 3.1, основываются частично на канадских эмпирических данных и частично на данных, взятых из шведских и американских источников.

Таблица 3.1 Коэффициент риска для пента-БДЭ (Environment Canada 2006).

Промышленный продукт	Пелагические организмы	Бентические организмы	Почвенные организмы	Потребители дикой флоры и фауны
Пента-БДЭ	4x10 ⁻³	45,2	0,13-0,26	149

Эти величины свидетельствуют о биоаккумуляции пента-БДЭ, вследствие которой организмы, занимающие более высокую ступень в пищевой цепи, подвергаются большему риску.

3.3 Приложение D (повторное изложение)

Таблица 3.2 Характеристики СОЗ по пента-БДЭ (из «приложения к решению КРСОЗ-1/3» в документе UNEP/POPS/POPRC.1/10)

Критерий	Соответствие критерию	Примечание
Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния	Да	<p>Присущая пентабромдифениловому эфиру величина давления пара является незначительной ($9,6 \cdot 10^{-8}$-$4,7 \cdot 10^{-5}$ Па), и проведенные на моделях исследования указывают на то, что период его полураспада в воздухе превышает двое суток. По оценкам, этот период полураспада в воздухе для ПБДЭ-47 и ПБДЭ-99 составляет от 10 до 20 суток*.</p> <p>Данные проведенного контроля показывают, что это вещество можно найти в отдаленных районах. Соединения пента-БДЭ были обнаружены в воздухе в арктических районах, при этом общий объем концентрации колеблется от <1 до 20 пг/м³ (ссылки 1 и 7). Имеется также достаточный объем контрольных данных, касающихся морских млекопитающих, птиц, рыб, озерного ила и т.д. в отдаленных районах.</p>
Токсичность (Негативное воздействие)	Да	<p>Имеются сведения о его токсичности для репродуктивности беспозвоночных и рыб. Для морских копепод в зародышевом состоянии коэффициент ЕС₅₀ колеблется от 13 до 4 мг/л для ПБДЭ-47 и ПБДЭ-99, соответственно. Самый низкий уровень вредного влияния в плане связанной с развитием нейротоксичности и печеночной токсичности у грызунов составляет от 0,6 мг/кг на вес тела в день до 10 мг/кг на вес тела в день.</p>
Стойкость	Да	<p>Предполагаемый период полураспада в воде для двух соединений пента-БДЭ (ПБДЭ-47 и ПБДЭ-99) составляет 150 суток, что превышает критерии КБК.</p> <p>Соединения из группы ПБДЭ, находящиеся в морских отложениях на протяжении нескольких десятилетий, все еще сохраняются в них в явно значительных количествах.</p>
Биоаккумуляция	Да	<p>Коэффициент разделения "октанол-вода" (logKow) превышает 5 (наблюдавшиеся величины logKow составляли 6,46–6,97). Сообщенные коэффициенты биоконцентрации для <i>Suprinus carpio</i> составляют 66 700 для ПБДЭ-47 и 17 700 для ПБДЭ-99.</p> <p>Собранные со всего мира данные свидетельствуют об увеличении уровня содержания пента-БДЭ с повышением уровня в трофической цепи. Результаты последних публикаций подтверждают перенос соединения в пищевой цепи в Арктике.</p>

* БДЭ-47 и БДЭ-99 представляют собой два основных компонента промышленной смеси пента-БДЭ (соответственно, 2,2', 4,4'-тетрабромдифениловый эфир и 2,2', 4,4', 5-пентабромдифениловый эфир).

4. Заключение

Судя по информации, содержащейся в настоящей характеристике рисков, пента-БДЭ, в результате его переноса в окружающей среде на большие расстояния и выраженной токсичности для целого ряда видов

животных, может вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека или окружающей среды, которые потребуют глобальных действий.

Литература

- Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant. I: atmospheric concentrations. *Atmos. Environ.* 38: 3139-3148.
- Alaee, M., Luross, M.J., Whittle, M.D. and Sergeant D.B. 2002. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohalogen Compounds* 57: 427-430.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. and Bergman, Å. 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of releases. *Env. Int.* 29: 683-689.
- AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. Arctic monitoring and assessment program, Oslo 2004.
- AMAP 2005. Fact sheet: Brominated flame retardants in the Arctic. <http://www.amap.no>
- Ballschmiter, K., Mennel, A. and Buyten, J. 1993. Long-chain Alkyl Polysiloxanes as Non-Polar Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346: 396-402.
- Birnbaum, L., Staskal, D.F. and Diliberto, J.J. 2003. Health effects of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environ. Int.* 29: 855-860.
- Birnbaum, L. And Staskal, D.F. 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspectives.* 112: 9-17.
- Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixidó, A. and Casas C. 2003.
- J. Agric. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *Food Chem.* 51: 3191 - 3195; (Article) DOI: 10.1021/jf0340916
- Branchi, I., Alleva, E. and Costa, L.G. 2002. Effects of perinatal exposure to a polybrominated diphenyl ether (PBDE-99) on mouse neurobehavioral development. *Neurotoxicology* 23:375-84.
- Broman, D., Balk, L., Zebühr, Y. and Warman K. 2001. Miljöövervakning i Stockholmskommun Saltsjön och Mälaren . KEMI Slutrapport: Provtagningsåren 96/97, 97/98 och 98/99. Laboratoriet för akvatisk ekotoxikologi, ITM, Stockholms universitet samt Miljölaboratoriet i Nyköping.
- BSEF, Brominated Science and Environmental Forum. 2001. Major brominated flame retardants volume estimates. Total market demand by region 2001. 21 January 2003. www.bsef.com.
- BSEF 2006. Information provided by the BSEF in July 2006. Figures for 2004 and 2005 will be forthcoming.
- Burniston, D.A., Symons, R.K., Croft, M., Trout, M. and Korth, W. 2003. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Australian pig fat. *Organohalogen Compounds, Volumes 60-65 (Dioxin 2003)* Boston, MA.
- Burreau, S., Broman, D. and Zebühr Y. 1999. Biomagnification quantification of PBDEs in fish using stable nitrogen isotopes. *Organohalogen Compounds* 40: 363 - 366.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Ishaq, R. and Broman D., 2000. Comparison of biomagnification of PBDEs in food chains from the Baltic Sea and the Northern Atlantic Sea. *Organohalogen Compounds* 47: 253-255.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D. and Ishaq, R. 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studies in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55: 1043-1052.
- Butt, C.M., Diamond, M.L., Truong, J., Ikonomou, M.G. and ter Schure, A. 2004. A Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario as Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films. *Environ. Sci. Technol.* 38: 724-731.
- Carlson, G.P. 1980. Induction of xenobiotic metabolism in rats by brominated diphenyl ethers administered for 90 days. *Toxicol. Lett.* 6:207-12.
- Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J. and Pritzl, G. 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47: 631-638.
- CITI. 2000. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo. Цитируется по: Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative, Commission of the European Communities, 2000.

- Committee on toxicity of chemicals in food consumer products and the environment. COT statement on brominated flame retardants in fish from Skerne-Tees rivers system. 2004.
<http://www.food.gov.k/multimedia/pdfs/bfrstatement.pdf>
- Covaci, A., Gheorghe, A., Steen Redeker, E., Blust, R. and Schepens, P. 2002a. Distribution of organochlorine and organobromine pollutants in two sediment cores from the Scheldt estuary (Belgium). *Organohalogen Compounds* 57: 239-242.
- Covaci, A., Van de Vijver, K., DeCoen, W., Das, K., Bouquegneau, J.M., Blust, R. and Schepens, P. 2002b. Determination of organohalogenated contaminants in liver of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded on the Belgian North Sea coast. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1157-1165.
- Danish EPA. 1999. Brominated flame retardants. Substance flow analysis and assessment of alternatives.
- Darnerud, P.O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. *Environ. Int.* 29: 841-853.
- Darnerud, P.O., Aune, M., Atuma, S., Becker, W., Bjerselius, R., Cnattingius, S. and Glynn, A. 2002. Time trend of polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in breast milk from Uppsala, Sweden, 1996-2001. *Organohalogen Compd.* 58: 233-236.
- de Wit, C., Alae, M. and Muir, D. 2004. Brominated flame retardants in the Arctic – an overview of spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds* 66: 3764-3769.
- D'Silva, K., Thompson, H., Fernandes, A. and Duff, M. 2004. PBDEs in Heron Adipose Tissue and Eggs from the United Kingdom. Abstract. BFR 2004.
- Ebert, J. and Bahadir, M. 2003. Formation of PBDD/F from flame retarded plastic materials under thermal stress. *Environ. Int.* 29: 711-716.
- EMEP. 2004. New substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on POPs. Information note 10/2004.
- Environment Canada. 2006. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). January 2006.
- Eriksson, P., Jakobsson, E. and Fredriksson, A. 2001. Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environmental Health Perspectives* 109: 903-8.
- EU. 2000. Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative (Pentabromodiphenyl Ether). CAS Number: 32534-81-9, EINECS Number: 251-084-2. Final Report of August 2000, Commission of the European Communities. Rapporteur: United Kingdom.
- Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E. and Barceló, D. 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in Spanish sewage sludges: important contribution of deca-BDE. *Organohalogen Compounds.* 66: 3755-3760.
- Fängström, B., Strid, A., Athanassiadis, I., Grandjean, P., Wiehe, P. and Bergman Å. 2004. A retrospective study of PBDEs in human milk from the Faroe Islands. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Fängström, B., Strid, A. and Bergman, Å. 2005. Rapport til Naturvårdsverket för projektet "Analys av polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCDD) i human mjölk från Stockholm – en tidstrend studie. (Dnr 721-2653-05Mm) Stockholm 2005-11-23.
- Fjeld E., Mariussen, M., Strand-Andersen, M., Hjerpset, M. og Schlabach M. 2003. Bioakkumulering og fordeling av polybromerte difenyletere i norske innsjøer. NFRs program for forurensninger: kilder, spredning, effekter og tiltak (ProFO). Foredrag, forskerseminar 15. okt. 2003, Olavsgård hotell.
- Fjeld, E., Schlabach, M., Berge, J.A., Eggen, T., Snilsberg, P., Källberg, G., Rognerud, S., Enge, E.K., Borgen, A. and Gundersen, H. 2004. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter – bromerte flammehemmere, klorerte paraffiner, bisfenol A og triclosan (Screening of selected new organic contaminants – brominated flame retardants, chlorinated paraffins, bisphenol-A and triclosan). NIVA-rapport 4809-2004, Oslo. (SFT: TA-2006). 106 sider.
- Fjeld, E. et al. 2005. Screening of selected new organic contaminants 2004. Brominated flame retrardants, perflourated alkylated substances, irgarol, diuron, BHT and dicofol. NIVA-report 5011-2005, Oslo, pp. 97.

- Fredonia Group. 2005. Specialty Plastic Additives to 2009. Study # 1961. Платный доступ возможен на сайте www.fredonia.ecnext.com (дата посещения – июль 2006 года).
- Gabrielsen, G.W., Knudsen, L.B., Verreault, J., Push, K., Muir, D.C. and Letcher, J. 2004. Halogenated organic contaminants and metabolites in blood and adipose tissues of polar bears (*Ursus maritimus*) from Svalbard. SFT-report 915/2004. www.sft.no
- Gouin, T., Thomas, G.O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D. and Jones, K.C. 2002. Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorobiphenyls. Environ. Sci. Technol. 36: 1426-1434.
- Gouin, T. and Harner, T. 2003. Modelling the Environmental Fate of the PBDEs. Environment International. 29:717-724.
- Great Lakes Chemical Corporation (1984). 90-day dietary study in rats with pentabromodiphenyl oxide (DE-71). Final report. 1984. Report No.: Project No. WIL-12011, WIL Research Laboratories, Inc.
- Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P. and Mainor, M. 2002. Potential role of fire-retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. Chemosphere. 46: 729-735.
- Hall, A.J., Kalantzi, O.I. and Thomas, G.O. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in grey seals during their first year of life – are they thyroid hormone endocrine disrupters? Environmental Pollution 126: 29-37.
- Harden, F.A., Toms, L.M.L., Ryan, J.J. and Mueller, J. F. 2004. Determination of the levels of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in pooled blood sera obtained from Australians aged 31-45 years. In: Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants, June 6-9 2004, Toronto, Canada: 59-62
- Harden, F., Müller, J. and Toms, L. 2005, Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Australian Population: Levels in Human Milk, Environment Protection and Heritage Council of Australia and New Zealand http://www.ephc.gov.au/pdf/EPHC/OCP_PBDE_human_milk_jan%202005.pdf
- Harner, T., Ikononou, M., Shoeib, M., Stern, G. and Diamond, M. 2002. Passive air sampling results for polybrominated diphenyl ethers along an urban-rural transect. 4th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, Canada centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, pp. 51-54.
- Harrad, S. and Hunter, S. 2004. Spatial Variation in Atmospheric Levels of PBDEs in Passive Air Samples on an Urban-Rural Transect. Organohalogen Compounds. 66: 3786-3792.
- Harrad, S., Wijesekara, R., Hunter, S., Halliwell, C. and Baker, R. 2004. Preliminary Assessment of UK Human Dietary and Inhalation Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers. Environ. Sci. Technol. 38: 2345-2350.
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. Environ. Sci. Technol. 38: 738-745.
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I. and Sakai S. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. Chemosphere 57: 343-356.
- He, J., Robrock, K.R. and Alvarez-Cohen, L. 2006. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environ. Sci. Technol. 40: 4429-4434.
- Herzke, D., Gabrielsen, G.W., Evenset, A. and Burkow, I.C. 2003. Polychlorinated camphenes (toxaphenes), polybrominated diphenylethers and other halogenated organic pollutants in Glaucous Gull (*Ularus hyperboreus*) from Svalbard and Bjørnøya (Bear Island). Environmental Pollution 121: 293-300.
- Herzke, D., Berger, U., Kallenborn, R., Nygård, T. and Vetter, W. 2005. Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. Chemosphere 61: 441-449.
- Hites, R.A. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. Environ. Sci. Technol. 38: 945-956.
- Hoh, E. and Hites, R.A. 2005. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States. Environ. Sci. Technol. 39: 7794-7802.
- Huwe, J.K. and Larsen, G.L. 2005. Polychlorinated Dioxins, Furans, and Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in a U.S. Meat Market Basket and Estimates of Dietary Intake. Environ. Sci. Technol. 39: 5606-5611.
- Ikononou, M.G., Raine, S. and Adisson, R.F. 2002. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic From 1981-2000. Environ. Sci. Technol. 36: 1886-1892.
- International Environment Reporter. 2006. Платный доступ – на сайте www.bna.com.

- Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagnar, L. and Bergman, A. 2002. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. *Chemosphere* 46: 709-716.
- Jaspers, V., Covaci, A., Maervoet, J., Dauwe, T., Schepens, P. and M. 2004. Brominated flame retardants in Belgian little owl (*Athene noctua*) eggs. *Organohalogen Compounds* 66: 3856-3860.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 34-41.
- Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P., and Rodan, B.D. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue from New York. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5177-5182.
- Kajiwara, N., Ueno, D., Takahashi, A., Baba, N. and Tanabe, S. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Archived Northern Fur Seals Samples From The Pacific Coast of Japan, 1972-1998. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3804-3809.
- Kannan, K., Ramu, K., Kajiwara, N., Sinha, R.K. and Tanabe, S. 2005. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in Irrawaddy dolphins from India. *Arch. Environ. Contamination* 49: 415-420.
- Källqvist, T., Grung, M. and Tollefsen, K-E. Chronic toxicity of 2,4,2',4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* (принято к публикации).
- Kierkegaard, A., Bignert, A., Sellström, U., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. and de Wit, C.A. 2004a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environmental Pollution* 130: 187-198.
- Knudsen, L. B., Gabrielse, G. W., Verreault, J., Barrett, R., Skåre, J.U., Polder, A. and Lie, E. 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SFT-report 942/2005.
- Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, N., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T. and Ikeda, M. 2006. Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environmental Res.* Принято к публикации в декабре 2004 года, готовилось к печати на момент посещения по адресу www.elsevier.com/locate/envres в июне 2006 года.
- Kuriyama, S.N., Talsness, C.E., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Developmental exposure to low dose PBDE-99: effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring. *Environmental Health Perspectives* 113(2):149-54.
- Law, R. J., Alaee, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P. and Stern, G.A. 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and brominated flame retardants in wildlife. *Environment International* 29: 757-770.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and de Wit, C.A. 2005. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in European and Greenland Environments. *Chemosphere* 64: 187-208.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in the Atmosphere of Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 699-706.
- Lindberg, P., Sellström, U., Häggberg, L. and de Wit, C.A. 2004. Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 38: 93-96.
- Lithner, G., Holm, K. and Ekström, C. 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM Rapport 108, 87 pp., Institute of Applied Environmental Research (ITM), Stockholm University, Stockholm, Sweden, ISBN 91-631-3758-5 (in Swedish).
- López, D., Athanasiadou, M. and Athanassiadis, I. 2004. A preliminary study on PBDEs and HBCD in blood and milk from Mexican women. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Magnusson, K., Agrenius, S. and Ekelund, R. 2003. Distribution of a tetrabrominated diphenyl ether and its metabolites in soft-bottom sediment and macrofauna species. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255: 155-170.
- Marsch, G., Athanasiadou, M., Bergman, Å. and Asplund, L. 2004. Identification of Hydroxylated and Methoxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) Blood. *Environ. Sci. Technol.* 38: 10-18.

- Matcheko, N., Tysklind, M., de Wit, C., Bergek, S., Andersson, R. and Sellström, U. 2002. Application of sewage sludge to arable land – soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earth worms. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2515-2525.
- Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J.G., van der Burg, B. and Brouwer, A. 2001. *In vitro* estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 109(4): 399-407.
- Moche, W. and Thanner, G. 2004. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR2004, Toronto, Canada, June 6-9 2004. pp. 167-170.
- Morf, L.S., Tremp, J., Huber, Y., Stengele, M. and Zenegg, M. 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flow in a recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8691-8699.
- Muir, D.C.G., Backus, S., Derocher, A.E., Dietz, R., Evans, T.J., Gabrielsen, G.W., Nagy, J., Norström, R.J., Sonne, C., Stirling, I., Taylor, M.K. and Letcher, R. J. 2006. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland, and Svalbard. *Environ. Sci. Technol.* 40: 449-455.
- Norström, R.J., Simon, M., Moisey, J., Wakeford, B. and Weseloh, D.V.C. 2002. Geographical Distribution (2000) and Temporal Trends (1981-2000) of Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs from Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K. and Sellström, U. 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediments and sewage sludge. *Chemosphere*, 24: 1721-1730.
- Päpke, O., Bergman, Å., Fürst, P., Meironyté, G.D., and Herrmann, T. 2001. Determination of PBDEs in human milk from the United States - comparison of results from three laboratories. *Organohalogen Compounds*. 52: 197-200.
- Palm, A. 2001. The Environmental Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in the centre of Stockholm – Assessment of Using a Multimedia Fugacity Model. Master of Science Thesis, Umeå Universitat.
- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalf, C. and Alaee, M. 2002. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the PBDEs. *Environ. Poll.* 117: 195-213.
- Peltola, J. and Ylä-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. *TemaNord 2001*, vol. 579. Copenhagen: Nordic Council of Ministers; ISBN 92-893-0690-4: 78 pp.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004a. European-Scale Modelling of Concentrations and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Pentabromodiphenyl Ether Product. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5993-6001.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004b. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Europe Between 1970 and 2000. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3224-3231.
- Ramu, K., Kajiwara, N., Tanabe, S., Lam, P.K.S. and Jefferson, T.A. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Marine Poll. Bull.* 51: 669-676.
- Reistad, T., Mariussen, E. and Fonnum, F. 2002. The effects of polybrominated flame retardants on cell death and free radical formation in cerebellar granule cells. *Organohalogen Compd* 57: 391-394.
- [Reistad, T.](#) and [Mariussen, E.](#) 2005. A commercial mixture of the brominated flame retardant pentabrominated diphenyl ether (DE-71) induces respiratory burst in human neutrophil granulocytes *in vitro*. *Toxicol. Sci.* 87: 57-65.
- Ryan, J.J., Patry, B., Mills, P. and Beaudoin G. 2002. Recent trends in levels of brominated diphenyl ethers (BDEs) in human milks from Canada. *Organohalogen Compounds*. 58: 173-176.
- Ryan, J.J. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk; occurrence worldwide. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Sand, S., von Rosen, D., Eriksson, P., Fredriksson, A., Viberg, H., Victorin, K. and Filipsson, A.F. 2004. Dose-response modeling and benchmark calculations from spontaneous behaviour data on mice neonatally exposed to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether. *Toxicol. Sci.* 81: 491-501.
- Schechter, A., Päpke, O., Tung, K-C., Staskal, D. and Birnbaum, L. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers Contamination of United States Food. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5306-5311.

Schechter, A., Päpke, O., Harris, T.R., Tung, K.-C., Musumba, A., Olson, J. and Birnbaum, L. 2006. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded market basket Survey of United States (US) Food and Estimated PBDE Intake by Age and Gender. *Environ. Health. Perspectives*. Doi:10.1289/ehp.9121 (просмотрено через Интернет в предварительной редакции 13 июля 2006 года).

ter Schure, A.F.H. and Larsson, P. 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). *Atmos. Environ.* 36: 4015-4022.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Stapleton, H.M., Letcher, R.J. and Baker, J.E. 2004. Debrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.* 38: 1054-1061.

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

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

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

Strandberg, B., Dodder, N.G., Basu, I. and Hites, R.A. 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1078-1083.

Swiss Agency for the Environment. 2002. Environmentally hazardous substances: Selected polybrominated flame retardants, PBDE and TBBPA – Substance flow analysis. Environmental series No. 338.

Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Bæk, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Pettersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E. and Skaare, J.U. 2006. Biomagnification of brominated flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Accepted for publication in *Environmental Toxicology and Chemistry*.

Talsness, C.E., Shakibaei, M., Kuriyama, S.N., Grande, S.W., Sterner-Kock, A., Schnitker, P., de Souza, C., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Ultrastructural changes observed in rat ovaries following *in utero* and lactational exposure to low doses of a polybrominated flame retardant. *Toxicol. Lett.* 157(3):189-202.

Thomas, G.O., Moss, S.E.W., Asplund, L. and Hall, A.J. 2005. Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals (*Halichoerus grypus*). *Environ. Pollut.* 133: 581-6.

- Thomsen, C., Frøshaug, M., Becher, G., Kvaem, H.E., Knutsen, H., Alexander, J., Bergsten, C. and Meltzer, H.M. 2004. PBDEs in serum from persons with varying consumption of fish and game. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Thomsen, C., Liane, V., Frøshaug, M. and Becher, G. 2005. Levels of brominated flame retardants in human samples from Norway through three decades. *Organohalogen Compounds*. 67: 658-661.
- Thron, K.U., Bruhn, R. and McLachlan, M.S. 2004. The influence of age, sex, body-condition, and region on the levels of PBDEs and toxaphene in harbour porpoises from European waters. *Fresenius Environ. Bull.* 13: 146-155.
- Timme-Laragy, A.R., Levin, E.D. and Di Giulio, R.T. 2006. Developmental and behavioural effects of embryonic exposure to the polybrominated diphenyl ether mixture DE-71 in the killfish (*Fundulus heteroclitus*). *Chemosphere* 62: 1097-1104.
- Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K. and Tanabe, S. 2004. Global Pollution Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2312-2316.
- Van der Goon, D., van het Bolscher, M., Visschedijk, A.J.H. and Zandveld, P.Y.J. 2005. Study to the effectiveness of the UNECE persistent organic pollutants protocol and cost of possible additional measures. Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP protocol. TNO-report 2005/194.
- VCCEP. 2003. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program. 2003. Tier 1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated With Exposure to the Commercial Pentabromodiphenyl Ether Product, prepared for Great Lakes Chemical Corporation.
- VCCEP. 2005. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program (VCCEP), Summary of Tier 1 Hazard Assessment, document 25 August 2005, просмотрено в июле 2006 года.
<http://www.epa.gov.chemrtk/vccep/pubs/finalpenoct.pdf>.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Letcher, R.I., Muir, D.C.G., and Chu, S. 2004. New and established organohalogen contaminants and their metabolites in plasma and eggs of glaucous gulls from Bear Island. SPFO-Report: 914/2004.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Chu, S., Muir, D.C.G., Andersen, M., Hamaed, A. and Letcher, R.I. 2005. Flame Retardants and Methoxylated and Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Norwegian Arctic Top Predators: Glaucous Gulls and Polar Bears. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6021-6028.
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2002. Neonatal exposure to the brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether causes altered susceptibility in the cholinergic transmitter system in the adult mouse. *Toxicol. Sci.* 67: 104-7
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2004. Investigation of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicol. Sci.* 81: 344-53.
- VKM 2005. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (Norwegian Scientific Committee for food safety.) Utalelse fra faggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisiner i matkjeden. Risikovurdering av PBDE. 04/504.
- Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillaumon, M., Barceló, D. and Rosseland, B.O. 2004. Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2338-2344.
- Voorspoels, S., Covaci, A. and Schepens, P. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, Profiles and Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4348-4357.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H., Glasius, M. and Riget, F.R. 2004a. Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cepphus grylle*) from Greenland – levels, compound patterns and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 111-121.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H. and Riget, F.R. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine compounds in biota from the marine environment of East Greenland. *Sci. Total Environ.* 331: 143-155.
- Vorkamp, K., Thomsen, M., Falk, K., Leslie, H., Møller, S. and Sørensen, P.B. 2005. Temporal Development of Brominated Flame Retardants in Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from South Greenland (1986-2003). *Environ. Sci. Technol.* 39: 8199-8206.
- Vulykh, N., Dutchak, S., Mantseva, E. and Shatalov, V. 2004. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. New Substances: Model assessment of potential for

Ion-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP MSC-E Information Note 10/2004. Metrological Synthesizing Centre-East.

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

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

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

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

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

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

1667-1674.

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

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

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

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

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

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