



**Программа Организации
Объединенных Наций по
окружающей среде**

Distr.: General
31 July 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 с) предварительной повестки дня*

**Рассмотрение проекта характеристики рисков:
гексабромдифенил**

Проект характеристики рисков: гексабромдифенил

Записка секретариата

1. На своем первом совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей принял решение КРСОЗ -1/5 по гексабромдифенилу¹. В пункте 2 этого решения Комитет постановил учредить специальную рабочую группу для дальнейшего рассмотрения предложения относительно включения гексабромдифенила в приложение А к Конвенции (UNEP/POPS/POPRC.1/7 и UNEP/POPS/POPRC.1/INF/7) 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-1/5 и типовым планом работы, принятым Комитетом, специальная рабочая группа по гексабромдифенилу 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

ГЕКСАБРОМДИФЕНИЛ

ПРОЕКТ ХАРАКТЕРИСТИКИ РИСКОВ

Проект подготовлен специальной рабочей группой по гексабромдифенилу при Комитете по рассмотрению стойких органических загрязнителей в рамках Стокгольмской конвенции

Настоящий проект характеристики рисков основан на проекте, подготовленном Milieu/DHI Water & Environment Consortium по заказу Генерального управления по окружающей среде Европейской комиссии

Июль 2006 года

СОДЕРЖАНИЕ

Резюме	5
1. Введение.....	5
1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества.....	6
1.1.1 Наименования и регистрационные номера	6
1.1.2 Строение	7
1.1.3 Физические и химические свойства.....	7
1.2 Вывод Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей относительно информации о гексабромдифениле, полученной в рамках приложения D.....	7
1.3 Источники данных	8
1.4 Статус химического вещества согласно международным конвенциям.....	8
2. Сводная информация по характеристике рисков	9
2.1 Источники.....	9
2.1.1 Производство	9
2.1.2 Торговля и запасы.....	9
2.1.3 Применение.....	10
2.1.4 Выбросы в окружающую среду.....	10
2.2 Экологическая «судьба».....	11
2.2.1 Стойкость	11
2.2.2 Биоаккумуляция.....	12
2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния.....	13
2.3 Воздействие	15
2.3.1 Концентрации в абиотических средах	15
2.3.2 Концентрации в биоте.....	15
2.3.3 Концентрации в тканях и материнском молоке человека.....	17
2.3.4 Воздействие на человека.....	18
2.4 Оценка опасности по критическим параметрам	18
2.4.1 Токсичность	18
2.4.2 Экотоксичность	22
3. Обобщение информации.....	23
4. Заключение	24
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	27
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	32

Резюме

Предложение о включении гексабромдифенила в Конвенцию было внесено Европейским сообществом и его государствами-членами как Сторонами Стокгольмской конвенции. На своем совещании в ноябре 2005 года Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей сделал вывод о том, что данное вещество соответствует критериям отбора, изложенным в приложении D к Конвенции и что необходимо подготовить проект характеристики рисков для дальнейшего рассмотрения указанного предложения.

Гексабромдифенил принадлежит к широкой группе полибромированных дифенилов (ПБД). Термин "полибромированные дифенилы" или "полибромдифенилы" обозначает группу бромированных углеводородов, которые образуются путем замещения в дифениле водорода бромом. Гексабромированные соединения существуют в 42 возможных изомерных формах. По имеющимся сведениям, производство и применение гексабромдифенила прекращены как минимум в большинстве государств. Однако не исключено, что некоторые страны все еще производят гексабромдифенил.

Гексабромдифенил применяется в качестве огнеупорной добавки в акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС-) термопластах, используемых в производстве корпусов канцелярской оргтехники, промышленных и электротехнических изделий, а также внутренней обшивки автомобилей. Имеется вероятность того, что значительная часть вещества рано или поздно попадет в окружающую среду ввиду высокой стойкости таких соединений.

По имеющимся сведениям, гексабромдифенил может быть отнесен к числу химических веществ, весьма стойких к воздействию окружающей среды. Существуют данные, свидетельствующие о лишь незначительной деградации этого вещества или о ее полном отсутствии в воде, почве и отложениях, как в лабораторных, так и полевых условиях.

Гексабромдифенил является менее летучим по сравнению со многими включенными в Конвенцию СОЗ. Однако обширные данные мониторинга свидетельствуют о его наличии в арктических живых организмах, что указывает на его значительную способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния.

Замеренные значения коэффициента биоконцентрации по массе, варьирующие в диапазоне от 4700 до 18 000, и величина коэффициента биоусиления в водных пищевых цепях свыше 100 позволяют квалифицировать гексабромдифенил в качестве весьма биоаккумулирующегося вещества с высоким потенциалом биоусиления. По свидетельству некоторых исследователей, такие качества сопоставимы с гексахлордифенилом (соединением группы ПХБ), способность которого к биоаккумуляции хорошо известна.

Гексабромдифенил легко абсорбируется организмом и накапливается при длительном воздействии. Несмотря на то, что острая токсичность гексабромдифенила невелика, у подопытных животных наблюдался ряд явлений хронической токсичности, включая гепатоксичность, при дозах порядка 1 мг/кг веса тела в сутки после длительного воздействия; при этом у крыс воздействие на щитовидную железу отмечалось уже при таких низких дозах, как 0,05 мг/кг массы тела в сутки. Международное агентство по изучению раковых заболеваний квалифицировало гексабромдифенил как вещество, потенциально обладающее канцерогенными свойствами для человека (МАИР, группа 2В). ПБД относятся к числу химических веществ, нарушающих работу эндокринной системы, с последствиями для репродуктивной функции, наблюдавшимися у крыс, норки и обезьян. Имеются эпидемиологические данные о гипотиреозе, развивавшемся у работающих с полибромированными дифенилами, и росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся их воздействию. Данные о токсичности по отношению к другим видам, помимо подопытных млекопитающих, ограничены, но все же позволяют предположить, что по токсичности для окружающей среды гексабромдифенил сопоставим с гексахлордифенилом.

Исходя из имеющихся данных, представляется вероятным, что гексабромдифенил способен в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния оказывать существенное воздействие на здоровье человека и/или окружающую среду, что обуславливает необходимость принятия глобальных мер.

1. Введение

Предложение о включении гексабромдифенила в приложение А к Конвенции было внесено Европейским сообществом и его государствами-членами как Сторонами Стокгольмской конвенции. В своем первоначальном виде предложение содержится в документе UNEP/POPS/POPRC.1/7.

Принятие исходного предложения для дальнейшего обсуждения в Комитете по рассмотрению стойких органических загрязнителей уже предполагает соответствие свойств вещества критериям отбора, изложенным в приложении D к Конвенции. По этой причине критерии отбора в настоящем документе не рассматриваются. Настоящий проект характеристики рисков подготовлен в соответствии с решением Комитета, принятым на его

первом совещании в ноябре 2005 года, о формировании специальной рабочей группы для дальнейшего изучения вышеуказанного предложения.

В настоящем документе все данные представлены в соответствии с Международной системой единиц (СИ), что потребовало пересчета значительного их объема из других единиц, использовавшихся в источниках. Кроме того, все концентрации приведены в пересчете на килограммы или литры (например, мкг/кг или мл/л).

1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества

1.1.1 Наименования и регистрационные номера

Гексабромдифенил принадлежит к широкой группе полибромированных дифенилов (ПБД). Термин "полибромированные дифенилы" или "полибромдифенилы" обозначает группу бромированных углеводородов, которые образуются путем замещения в дифениле водорода бромом. Гексабромированные соединения существуют в 42 возможных изомерных формах, которые перечислены с номерами КАС и ИЮПАК в издании Агентства США по регистрации токсичных веществ и заболеваний (АРТЗ США) (US ATSDR, 2004) и в документе INF.2.

<i>Химическое наименование КАС:</i>	Гексабром -1,1'-дифенил
<i>Синонимы:</i>	Гексабромдифенил дифенил, гексабром 1,1'- дифенил, гексабром - ГБД
<i>Торговая марка:</i>	FireMaster ^(R) ВР-6 FireMaster ^(R) FF-1

В состав технических ПБД (FireMaster(R)) входят несколько соединений, изомеров и других веществ семейства ПБД (конгенов); при этом гексабромдифенил является одним из их основных компонентов. Состав FireMaster(R) ВР-6 меняется от партии к партии, однако его основными компонентами являются 2,2',4,4',5,5'-гексабродифенил (60-80%) и 2,2',3,4,4',5,5'-гектабромдифенил (12-25%) вместе с менее бромированными соединениями. Кроме того, в составе FireMaster(R) наблюдалось присутствие смеси бромохлордифенилов и полибромированных нафталинов в качестве второстепенных составляющих (ЕНС-152 (IPCS, 1994). FireMaster FF-1 (белый порошок) представляет собой FireMaster ВР-6 (коричневые хлопья), в который добавлено 2% силиката кальция в качестве агента, предотвращающего слипание (ЕНС-152 (IPCS, 1994).

Дополнительные данные о составе конгенов ПБД, выявленном в FireMaster(R) ВР-6 и FireMaster(R) FF-1, приводятся в издании АРТЗ США (US ATSDR, 2004).

<i>Регистрационный номер КАС:</i>	6355-01-8 ³ (общий номер КАС для изомеров гексабромдифенила) 59536-65-1 (ЕНС 192 (IPCS, 1997) ⁴ 67774-32-7 (ЕНС 192 (IPCS, 1997) ⁵
-----------------------------------	---

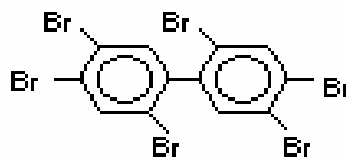
В издании АРТЗ США (US ATSDR, 2004) приведены номера КАС по большему числу отдельных изомеров гексабромдифенила, как показано в приложении В.

³ Регистрационный номер КАС 36355-01-8 используется в качестве общего номера КАС для ПБД в Положении ЕС об экспорте и импорте от 1988 года и Роттердамской конвенции ЮНЕП.

⁴ В US ATSDR Firemaster^(R) ВР-6 фигурирует как КАС №. 59536-65-1.

⁵ В US ATSDR FireMaster^(R) FF-1 фигурирует как КАС №. 67774-32-7.

1.1.2 Структура



Структура 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила (КАС № 59080-40-9, соединение № 153 группы ПБД). (Структурная формула приведена по ЕНС 192 (IPCS, 1997))

1.1.3 Физические и химические свойства

Физические и химические свойства гексабромдифенила приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Физические и химические свойства гексабромдифенила

Свойство	Единица измерения	Значение	Источник
Молекулярная формула		$C_{12}H_4Br_6$	
Молекулярный вес	г/моль	627,58	
Вид при нормальных температуре и давлении		Твердое вещество белого цвета	а)
Давление пара	Па	$6,9 \cdot 10^{-6}$ (25°C) $7,5 \cdot 10^{-4}$ (жидкий, недогретый до температуры насыщения)	Jacobs <i>et al.</i> (1976) ^{а)} Tittlemier <i>et al.</i> (2002) ^{а)}
Растворимость в воде	мкг/л	11 3	а) Tittlemier <i>et al.</i> (2002) ^{а)}
Температура плавления	°C	72°C	А)
Температура кипения		Данных нет	
Log K _{OW}		6,39	Doucette & Andren (1988) ^{а)}
Log K _{oc}		3,33-3,87	Расчетное значение ^{а)}
Константа Генри	Па м ³ /моль	$3,95 \cdot 10^{-1}$ $1,40 \cdot 10^{-1}$	Waritz <i>et al.</i> 1977 ^{а)} Расчетное значение ^{а)}

а): Цитируется по US ATSDR, 2004

Некоторые данные о свойствах, указанных в таблице 1.1, могут не являться надежными ввиду того, что они были получены в результате ранее проведенных исследований с веществами сомнительной степени очистки. В этой связи в таблицу 1.1 включены недавно полученные данные по физическим и химическим свойствам гексабромдифенила, которые приведены в работе Tittlemier *et al.* (2002) (цитируется по US ATSDR, 2004).

1.2 Вывод Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей относительно информации о гексабромдифениле, полученной в рамках приложения D

Комитет по рассмотрению СОЗ применил на своем первом совещании 7-11 ноября 2005 года⁶ критерии отбора, установленные в приложении D к Стокгольмской конвенции, и в соответствии с пунктом 4 а) статьи 8 Конвенции констатировал, что гексабромдифенил удовлетворяет установленным критериям отбора. В соответствии с пунктом 6 статьи 8 Конвенции и пунктом 29 решения СК-1/7 Конференции Сторон Стокгольмской конвенции, Комитет далее принял решение сформировать рабочую группу для дальнейшего рассмотрения предложения и подготовить проект характеристики рисков в соответствии с приложением E к

⁶ Доклад о работе совещания см. по адресу www.pops.int/documents/meetings/poprc.

Конвенции. Согласно пункту 4 а) статьи 8 Конвенции он предложил Сторонам и наблюдателям представить в секретариат до 27 января 2006 года информацию, указанную в приложении Е к Конвенции.

1.3 Источники данных

Настоящий проект характеристики рисков в целом основан на информации, полученной из следующих аналитических материалов:

- Environmental Health Criteria (EHC) 152: Polybrominated biphenyls. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. С документом можно ознакомиться по адресу: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>.
- Environmental Health Criteria (EHC) 192: Flame Retardants: A General Introduction. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. С документом можно ознакомиться по адресу: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>.
- US ATSDR Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs). 2004. С документом можно ознакомиться по адресу: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>

При цитировании вышеуказанных материалов цитируемый (или цитируемый с изменениями) текст включает в себя ссылки, содержащиеся в оригинале. Такие ссылки не показаны отдельно в перечне цитируемых источников.

В ответ на просьбу Комитета по рассмотрению СОЗ о предоставлении дополнительной информации, указанной в приложении Е к Конвенции, сведения по гексабромдифенилу были получены от нескольких Сторон и наблюдателей. Такая информация по большей части основывается на открытых источниках, либо касается в основном ПБДЭ.

Поиски более свежей информации включали изучение литературы через библиотеку Датского технического университета и базу данных FINDit (ключевые поисковые слова: ГБД, гексабромдифенил, бромированные дифенилы), а также поиск в общедоступных базах данных. К числу таких баз данных относятся «Ecotox» (Агентство по охране окружающей среды США) по адресу <http://www.epa.gov/ecotox/>, «NITE» (Япония, Национальный институт технологии и оценки по адресу <http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>), отчеты ВУА по адресу <http://www.gdch.de/taetigkeiten/bua/berichte.htm> и база данных Environmental Fate Data Base по адресу <http://esc.syrres.com/efdb.htm>. Поиск велся по следующим ключевым словам: гексабромдифенил, номера КАС 77607091, 36355018, 82865892, 82865905, 59261084, 84303479, 120991482, 82865916, 67888997, 84303480 и 60044260. Помимо этого наводились справки в Программе мониторинга и оценки для Арктики⁷.

1.4 Статус химического вещества согласно международным конвенциям

Гексабромдифенил включен в приложение А Протокола по стойким органическим загрязнителям к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Положения Протокола обязывают Стороны (которых на сегодняшний день насчитывается 25) постепенно прекратить любое производство и применение гексабромдифенила. Гексабромдифенил также включен в Роттердамскую конвенцию ЮНЕП/ФАО о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле.

⁷

См. <http://www.amap.no/>.

2. Сводная информация по характеристике рисков

2.1 Источники

2.1.1 Производство

Промышленное производство полибромированных дифенилов, как правило, предполагает бромирование дифенила – технологический процесс, в рамках которого проходит гораздо более специфическая реакция и образуется меньшее число смесевых продуктов, чем при хлорировании (Sundstrom *et al.* 1976a). (Цитируется по US ATSDR, 2004.)

Технология производства ПБД включает в себя химическую реакцию типа реакции Фриделя-Крафтса, в которой дифенил реагирует с бромом в присутствии хлорида в органическом растворителе с использованием хлорида алюминия, бромида алюминия или железа в качестве катализатора (Brinkman & de Kok, 1980). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

2.1.2 Торговля и запасы

Промышленное производство ПБД началось в 1970 году. В период 1970-1976 годов в США было произведено порядка 6 млн. кг ПБД. Серийно выпускалось всего три вида продукции (гексабромдифенил, октабромдифенил и декабромдифенил), которые основывались на ограниченном числе конгенов (Hardy 2002b). В общем объеме производства на долю гексабромдифенила приходилось приблизительно 5,4 млн. кг (около 88%), а на долю окта- и декабромдифенила – порядка 0,68 млн. кг (Neufeld *et al.* 1977). Единственный производитель гексабромдифенила в США – корпорация «Мичиган кемикал корпорейшн», Сент-Луис, штат Мичиган, прекратила производство данного вида ПБД в 1975 году. (Цитируется по US ATSDR, 2004.) Как представляется, дальнейшее производство ПБД ограничивалось окта- и декабромдифенилами.

Производство окта- и декабромдифенилов продолжалось в США до 1979 года (IARC 1986; Neufeld *et al.* 1977). Вскоре после случайного загрязнения в фермерских хозяйствах в Мичигане в 1973-1974 годах производство ПБД в Соединенных Штатах было добровольно прекращено (Hardy 2000); на сегодняшний день ПБД в США не производится (SRI 2001). Для возобновления производства ПБД потребовалось бы одобрение Агентства по охране окружающей среды. (Цитируется по US ATSDR, 2004.)

По имеющимся данным, две компании в Соединенном Королевстве осуществляли сбыт или производство технического декабромдифенила в Соединенном Королевстве. В 1977 году производство ПБД в Соединенном Королевстве было прекращено. Высокобромированные ПБД (Bromkal 80-9D) производились в Германии до середины 1985 года, после чего деятельность в области огнеупоров на основе брома переместилась в США. В Нидерландах отечественных производителей данной продукции не выявлено. В начале 90-х годов израильская компания, имеющая два завода по производству брома в Нидерландах, отрицала факт производства ПБД. (Цитируется с изменениями по ЕНС-152 (IPCS, 1994).) Каких-либо сведений о возможном применении и производстве гексабромдифенила в России нет.

До 2000 года единственным ПБД, производившимся в промышленном масштабе, являлся декабромдифенил, который выпускался одной компанией («Атошем») во Франции (Hardy 2000). (Цитируется с изменениями по US ATSDR, 2004.) Один из авторов (Darnierud, 2003) утверждает, что с ликвидацией производства дека-ПБД во Франции производство ПБД в мире прекратилось.

По имеющимся сведениям, в США ПБД более не импортируются, равно как и не вывозятся из этой страны, за исключением, возможно, небольших количеств, предназначенных для лабораторных исследований. Из других стран ПБД ввозились в США только в составе готовой продукции (Neufeld *et al.* 1977). Две компании, выпускавшие окта- и декабромдифенил в США с 1976 (0,805 млн. фунтов) по 1978 год, экспортировали всю изготавливаемую ими продукцию в Европу (Neufeld *et al.* 1977). (Цитируется по US ATSDR, 2004.)

Европейская база данных по экспорту и импорту опасных химических веществ, подпадающих под Роттердамскую конвенцию (ЭКСИДИМ), в 2003-2006 годах зарегистрировала в общей сложности шесть экспортных применений ПБД (которые, однако, не включают в себя гексабромдифенил) (по одному в 2003 и 2004 годах и по два в 2005 и 2006 годах). Случаев импорта ПБД в Европейский союз в указанный период не зафиксировано.

Сведения, полученные по состоянию на 27 января 2006 года в ответ на запрос информации у Сторон и наблюдателей Стокгольмской конвенции, включали ответы Бразилии, Австралии, Японии, Ливанской Республики и США; во всех этих ответах констатировалось отсутствие производства и применения гексабромдифенила в указанных странах.

Обобщая вышесказанное, следует отметить, что по имеющимся данным, производство и потребление гексабромдифенила было прекращено как минимум в большинстве государств. Вместе с тем не исключено, что гексабромдифенил продолжает производиться в некоторых развивающихся странах или странах с переходной экономикой.

2.1.3 Применение

В США и Канаде основным продуктом ПБД являлся гексабромдифенил FireMaster^(R). Он применялся в качестве огнеупорной добавки в трех основных видах промышленной продукции: акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС-) термопластах, использовавшихся в производстве корпусов канцелярской оргтехники, промышленных (например, корпуса двигателей) и электротехнических (например, детали радиоприемников и телевизоров) изделий, в качестве огнеупорной добавки изолирующих покрытий и лаков, а также при изготовлении пенополиуретана для внутренней обшивки автомобилей (Neufeld et al. 1977). (Цитируется с изменениями по ЕНС-152 (IPCS, 1994) и US ATSDR, 2004.)

Из 2200 т гексабромдифенила, предположительно произведенного в 1974 году (IARC, 1978), порядка 900 т (Mumma & Wallace, 1975; Neufeld et al., 1977; IARC, 1978) было использовано для изготовления АБС-пластмассовых изделий, и приблизительно 34 000 т (Mumma & Wallace, 1975; Neufeld et al., 1977; IARC, 1978) – при производстве изоляции для кабелей. Точное количество FireMaster^(R), использованного для производства пенополиуретана для внутренней обшивки автомобилей, не публиковалось. Два крупных потребителя отказались от применения гексабромдифенила (один из них – в 1972 году) ввиду того, что ПБД не разлагались при конечном сжигании автомобильного лома (Neufeld et al., 1977). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

В 152-м выпуске «Критериев санитарного состояния окружающей среды» (ЕНС 152) (IPCS, 1994) констатируется, что в указанное время потребители гексабромдифенила установлены не были (Neufeld et al., 1977; Di Carlo et al., 1978; Brinkman & de Kok, 1980). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

2.1.4 Выбросы в окружающую среду

Данные о выбросах в окружающую среду в ходе обычного производственного процесса публикуются только по США. Нижеследующие сведения заимствованы из обзоров Neufeld et al. (1977) и Di Carlo et al. (1978). Выбросы ПБД в окружающую среду на производственных объектах могут в общей сложности составлять 51 кг на 1000 кг производимого продукта. Такие выбросы происходят следующим образом:

- 1) *Выбросы в атмосферу*
В 1977 году максимальные выбросы в атмосферу в виде частиц на производственных объектах составляли, по оценкам, 1,1 кг на 1000 кг производимых ПБД.
- 2) *Выбросы в сточные воды* в результате охлаждения и промывки ПБД, получаемых из реагирующей массы. Сброс ПБД в канализацию на производстве в 1977 году составил, по оценкам, 4,6 мкг/кг продукта.
- 3) *Потери твердого вещества* при сушке, обработке, отгрузке и перевозке, захороняемые на свалках.
Потери ПБД в виде твердых отходов, захороняемых на свалках, предположительно составляли 50 г/кг продукта.
- 4) *Выбросы в почву*
Пробы грунта, взятые в местах расфасовки и погрузки продукции «Мичиган кемикал корпорейшн», содержали ПБД, соответственно, в концентрациях 3500 и 2500 мг/кг.

(Цитируется с сокращениями по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

В 1973 году в Мичигане произошло случайное загрязнение ПБД (в ЕНС 152 этот инцидент именуется «мичиганской катастрофой»), когда по неосторожности перепутали два продукта, изготавливавшихся «Мичиган кемикал корпорейшн», и вместо пищевой добавки на основе оксида магния NutriMaster^(R) в корм для скота, поставленный на фермы штата, было добавлено 250-500 кг FireMaster^(R) (Di Carlo et al., 1978). Добавленным соединением предположительно был FireMaster^(R) FF-1 (e.g., Fries, 1985b), хотя в некоторых публикациях указывается FireMaster^(R) ВР-6 (например, Neufeld et al., 1977; Di Carlo et al., 1978). В результате этой неумышленной путаницы произошло обширное загрязнение ПБД. Хронология данного случая загрязнения ПБД приведена в следующих докладах и обзорах: Carter (1976), Getty et al. (1977), Kay (1977), Di Carlo et al. (1978), Damstra et al. (1982), Zabik (1982), and Fries (1985b). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

Порядка 5350 т гексабромдифенила было использовано при изготовлении промышленных и потребительских товаров в США – по большей части пластмассовых изделий со сроком службы в 5-10 лет (Neufeld *et al.* 1977). После прекращения производства все эти изделия (такие как корпуса телевизоров и канцелярской оргтехники) были предположительно вывезены на свалки или уничтожены путем сжигания (Neufeld *et al.* 1977). (Цитируется по US ATSDR, 2004).

В заключение следует отметить, что гексабромдифенил может попадать в окружающую среду вследствие широкого применения продукции в огнезащитном варианте. Имеется вероятность того, что значительная часть произведенного вещества рано или поздно попадет в окружающую среду ввиду высокой стабильности таких соединений. Кроме того, некоторые из этих химических веществ могут образовывать токсичные полибромированные дибензофураны в процессе сжигания.

2.2 Экологическая «судьба»

2.2.1 Стойкость

В обзоре ЕНС (1994 год) сделан вывод о том, что полибромированные дифенилы отличаются стабильностью и стойкостью в окружающей среде. Дegradaция ПБД в результате чисто абиотических химических реакций (за исключением фотохимических) считается маловероятной.

В атмосфере существенная деградация или трансформация ПБД может произойти в результате двух процессов: фотоокисления гидроксильными радикалами (ОН) или прямого фотолиза. Исходя из зависимости «структура-активность» для оценки периода полураспада газовой фазы реакций гидроксильных радикалов с органическими соединениями (Atkinson 1987b), расчетный период полураспада гексабромдифенила вследствие реакции с радикалами ОН составляет 182 суток. Значение фотохимической реакции в условиях солнечного освещения для деградации/трансформации ПБД в атмосфере определить не представляется возможным ввиду отсутствия данных. (Цитируется с сокращениями по US ATSDR, 2004.)

В ЕНС 152 (IPCS, 1994) упоминается о лабораторных опытах с метанолом, свидетельствующих о стремительной фотодegradaции 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила (90-процентная деградация через 9 минут), в результате которой образуются главным образом менее бромированные ПБД. Вместе с тем в US ATSDR (2004) ставится под сомнение возможность прохождения фотолиза в воде ввиду отсутствия активных групп. В этой связи быстрая деградация гексабромдифенила в атмосфере представляется маловероятной.

Биодegradaция в воде в аэробных условиях является незначительной: хотя более низкозамещенные дифенилы могут биодegradirовать в аэробной воде и отложениях (Kong and Saylor 1983; Sugiura 1992; Yagi and Sudo 1980), более высокозамещенные дифенилы устойчивы к аэробной биодegradaции (Kawasaki 1980; Sasaki 1978; Shelton and Tiedje 1981) (цитируется по US ATSDR, 2004). Это подтверждают и полученные методом газовой хроматографии данные о пренебрежимо малой биодegradaции гексабромдифенила в тесте на биодegradaцию продолжительностью в четыре недели (OECD TG 301C), в результате которого общая концентрация уменьшилась на 4% (японская государственная база данных NITE, 2006). Последний результат подразумевает, что период полураспада в воде составляет свыше двух месяцев.

В анаэробных условиях отмечалось, что микроорганизмы речных отложений, полученные в населенных районах, обладают способностью к биодеструкции ПБД, включая смеси, содержащие FireMaster (Morris *et al.* 1992), с образованием менее бромированных продуктов (цитируется по US ATSDR, 2004). Однако потенциал микрофлоры отложений в более удаленных районах не изучался, и поэтому определить, может ли анаэробное дебромирование являться существенной причиной деградации в анаэробных условиях, не представляется возможным.

По имеющимся данным, ПБД отличаются стойкостью в полевых условиях. Сведения о поведении ПБД в почве ограничены. Пробы почвогрунтов на бывшем объекте по производству ПБД, проанализированные через несколько лет после случайного выброса, по-прежнему содержали ПБД. Однако состав конгенера отличался от изначальной смеси ПБД, что свидетельствует о частичной деградации остающихся ПБД в пробах почвогрунтов. Согласно обзору ЕНС от 1994 года, последующие исследования, проводившиеся в течение трех лет после прекращения производства ПБД, не показали существенного снижения уровней ПБД в речных отложениях. В лабораторных исследованиях смеси ПБД обнаруживают значительную стойкость к микробной деградации. (Цитируется по ЕНС 152 (IPCS, 1994).) Это подразумевает, что период полураспада в почве и отложениях составляет более шести месяцев.

В US ATSDR (2004) делается ссылка на исследования почвы с высоким уровнем содержания FireMaster, в котором разложение гексабромдифенила за несколько лет являлось «значительным», но не полным. Вместе с тем, в других почвах, в которых концентрации были ниже или в которые добавлялся навоз, разложение

происходило даже еще более медленными темпами. Его объясняли фотодеградацией, несмотря на то, что она может происходить только на поверхности почвы (US ATSDR, 2004).

Вывод

Несмотря на фотодеградацию в метаноле, быстрая деградация гексабромдифенила в воздухе представляется сомнительной. Имеются данные о низкой деградации или ее полном отсутствии в воде ($DT_{50} > 2$ месяца), почве и отложениях ($DT_{50} > 6$ месяцев) как в лабораторных, так и полевых условиях. Поэтому гексабромдифенил квалифицируется как весьма стойкое вещество.

2.2.2 Биоаккумуляция

В обзоре ЕНС констатируется, что ПБД обладают липофильными свойствами и способностью аккумулироваться в пищевой цепи. Это положение также подтверждается результатами мониторинга живой природы. Так, например, толстоголовые гольяны (*Pimephales promelas*), содержащиеся в клетке в речной воде, где концентрация ПБД оставалась стабильной на уровне менее 0,1 мкг/л, за две недели воздействия аккумулировали в организме более чем 10 000-кратную концентрацию этих загрязняющих веществ (ЕНС-152 (IPCS, 1994).

Как и следовало ожидать исходя из их высокой липофильности, ПБД обнаруживают явную тенденцию к накоплению в живых организмах. Вместе с тем, существующие данные относятся только к отдельным звеньям пищевых цепей. По имеющимся сведениям, аналогичные соединения (как, например, ПХБ), которые более широко распространены в окружающей среде, могут иметь коэффициенты биоконцентрации, различающиеся на 3-4 порядка величины по воде и рыбе и еще на 1-2 порядка величины по цельным рыбам и жиросодержащим тканям таких питающихся рыбой хищников, таких как баклан, цапля и тюлень (Pearson, 1982). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

Данное наблюдение получило дальнейшее подтверждение в недавно опубликованных материалах. Так, в US ATSDR (2004) отмечается, что ПБД могут также переноситься из воды в водные организмы, в которых может происходить процесс биоконцентрации. Данные о биоконцентрации в рыбе, полученные в различных лабораториях, обнаруживают широкий разброс. Установленный опытным путем коэффициент биоконцентрации (КБК) по гексабромдифенилу (в виде смеси неустановленных конгенеров) во всем организме толстоголового гольяна (*Pimephales promelas*) после 32 дней воздействия составил 18 100 (Veith *et al.* 1979). Расчетный КБК в филе толстоголового гольяна превышал 10 000 (Hesse and Powers 1978). Основанное на липидной массе значение КБК 2,2',4,4',6,6'- гексабромдифенила в гуппи (*Poecilia reticulata*) равнялось 708 000 (Gobas *et al.* 1989) (цитируется с сокращениями по US ATSDR, 2004). В рамках 60-дневного опыта были зафиксированы очень высокие концентрации КБК в карпе *Cyprinus carpio*, которые варьировали в диапазоне 4700-16 000, а также концентрации гексабромдифенила на уровне 0,1-1 мкг/л (японская государственная база данных NITE, 2006).

Кроме того, потенциал биоусиления был продемонстрирован Jansson *et al.* (1993), которые обнаружили коэффициент биоусиления (КБУ) для 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила (соединение 153 из группы ПБД) на уровне 175 при сопоставлении липидных концентраций в добыче (сельди) и хищнике (балтийском тюлене). Данный КБУ находился на том же уровне, что и в случае соединения 153 из группы ПХД. Такие результаты подтверждаются Vorkamp *et al.* (2004)⁸, которыми были обнаружены липидные концентрации гексабромдифенила (ПБД-153) в белых полярных медведях, приблизительно в 100 раз превышающие значения по кольчатой нерпе в Восточной Гренландии. Они далее делают вывод о том, что ПБД (и ПБДЭ), как представляется, биомагнифицируются вдоль морской пищевой цепи по аналогии с ПХД и что ПБД обнаруживают больший потенциал биоусиления, чем ПБДЭ (Vorkamp *et al.*, 2004).

Вывод

На основании очень высоких замеренных значений КБК в диапазоне 4700-18 100 (большинство которых превышает 5000) и коэффициентов биоусиления свыше 100 в водных пищевых цепях гексабромдифенил квалифицируется в качестве весьма биоаккумулирующегося вещества и обладает высоким потенциалом биоусиления. Такие свойства, как показывает несколько авторов, сопоставимы с гексахлордифенилом,

⁸ Данные исследования проведены в рамках Программы мониторинга и оценки для Арктики (АМАП).

свойства биоаккумуляции которого обстоятельно подтверждены документально. Имеющиеся данные, как представляется, позволяют сделать вывод о высоких биоконцентрации и биоусилении.

2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния

Процесс разложения гексабромдифенила на частицы в окружающей среде будет определяться его высокими значениями K_{ow} (6,39) и малой растворимостью в воде (3 мкг/л), в результате чего происходит его сорбция на твердых частицах (пыль, почва и отложения) и органических веществах (включая живые организмы). Кроме того, сочетание таких свойств и относительно низкого давления паров гексабромдифенила ($6,9 \cdot 10^{-6} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ Па) обуславливают низкий потенциал улетучивания. Последний определяется в US ATSDR (2004) следующим образом: исходя из расчетной константы Генри $3,95 \cdot 10^{-1}$ Па м³/моль (где константа Генри = давление паров/растворимость в воде) и метода оценки (Thomas 1990), период снижения концентрации гексабромдифенила вдвое за счет улетучивания составляет 23 дня. В этой связи перенос ПБД из воды в атмосферу за счет улетучивания представляется несущественным.

Оценить способность гексабромдифенила к перемещению на большие расстояния можно путем сопоставления свойств гексабромдифенила и СОЗ, уже включенных в список. В качестве отправной точки для такой оценки использовались наибольшие и наименьшие значения из таблицы 1.1 (по давлению паров – только значение при 25° С) и, для сравнения, сведения с веб-страницы ЮНЕП по СОЗ. Из уже фигурирующих в списке СОЗ данные о наиболее актуальных свойствах имелись по альдрину, хлордану, дильдрину, ДДТ, гексахлорбензолу, мирексу, токсафену, эндрину и гептахлору. Отсутствующие сведения (растворимость мирекса в воде) были заимствованы из US ATSDR (1995), с тем чтобы не привносить в сравнение резко отклоняющееся значение из АМАР (2004), равное $6,5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Показатели растворимости в воде и давления паров, а также константы Генри, рассчитанные по таким значениям свойств ныне фигурирующих в списке СОЗ, обобщены в таблице 2.1 вместе с данными по гексабромдифенилу из таблицы 2.1.

Таблица 2.1 Растворимость в воде (РВ), давление паров (ДП) и (расчетная) константа Генри (КГ) (при 25°С) по гексабромдифенилу и уже включенными в список СОЗ

Вещество	РВ, мг/л	ДП, Па	КЗГ, Па м ³ /моль
Гексабромдифенил-мин.	0,011	$6,9 \cdot 10^{-6}$	0,39
Гексабромдифенил-макс.	0,003	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,44
СОЗ-мин.	0,0012 (ДДТ)	$2,5 \cdot 10^{-5}$ (ДДТ)	0,04 (эндрин)
СОЗ-макс.	3,0 (токсафен)	27 (токсафен)	3726 (токсафен)
СОЗ-2-е макс.	0,5 (дильдрин)	0,04 (гептахлор)	267 (гептахлор)

Как явствует из таблицы 2.1, растворимость гексабромдифенила в воде находится на уровне наименее растворимого в воде из присутствующих в списке СОЗ (ДДТ), в то время как давление паров ГБД на один порядок величины ниже, чем у ДДТ. Два значения константы Генри, рассчитанные по гексабромдифенилу, находятся в глубине диапазона, обозначенного параметрами уже включенных в список СОЗ, и по меньшей мере на один порядок величины выше наименьшего значения (эндрин).

Исходя только из давления паров, способность гексабромдифенила к перемещению в воздухе является низкой по сравнению с большинством включенных в список СОЗ, в то время как сопоставление значений константы Генри приближает гексабромдифенил к эндрину.

В ЕНС 152 (1994) утверждается, что давление паров гексабромдифенила составляет $6,9 \cdot 10^{-6}$ Па, и поэтому его способность к улетучиванию мала. Какие-либо сведения о замеренном периоде сокращения вдвое концентраций гексабромдифенила в атмосфере отсутствуют. В лабораторных условиях фотодегградация 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила была стремительной (деградация на 90% за 9 минут), в результате чего были получены главным образом менее бромированные ПБД (ЕНС-152 (IPCS, 1994)). С другой стороны, скорость и глубина фотолитических реакций, происходящих с ПБД в окружающей среде, детально не установлены. Ограниченный объем имеющихся данных натурных наблюдений указывает на высокую стойкость исходных ПБД или их частичную деградацию до менее бромированных и зачастую менее токсичных фотопродуктов.

В подтверждение оценки способности к переносу на большие расстояния в окружающей среде данные мониторинга показывают, что данное вещество смогло попасть в столь удаленные районы, как Баренцево море и Гренландия. В Арктике гексабромдифенил обнаруживался в пробах, взятых у животных в ряде исследований. Результаты обобщены в таблице А.1 приложения А.

По данным из Jansson *et al.* (1993), в сигах в Лапландии (Северная Скандинавия) и кольчатой нерпе на Свальбарде концентрации составляли соответственно 0,29 и 0,42 мкг/кг липидов. В другой работе (Jansson *et al.* (1987) приведены сведения о концентрации гексабромдифенила (Firemaster ВР-6) в свальбардской кольчатой нерпе, равной 4 мкг/кг липидов и концентрации в мышцах кайры в 50 мкг/кг липидов. Неясно, являются ли эти данные результатами разных исследований. В порядке сравнения, по результатам замеров Krüger (Krüger 1988), в неустановленных пробах, взятых у тюленей в том же районе, концентрация составляет 0,8 мкг/кг ПБД-153 (цитируется по US ATSDR, 2004).

По данным Evenset *et al.* (2005), пробы, взятые в 1999-2001 годах у крупных гольцов из двух озер на о. Медвежий в Баренцевом море, показали концентрации гексабромдифенила (ПБД-153) в 4,11-51,5 мкг/кг липидов. Такие показатели аналогичны или превышают уровни концентрации ПБД-153 (0,2-9,4 мкг/кг липидов) в озерной форели, пробы по которой были взяты в озерах Онтарио, Эри, Гурон и Верхнее, а замеры произведены Luross *et al.* (2002) (таблица 2.2).

Vorkamp *et al.* (2004) замеры концентрации ПБДЭ в пробах отложений, взятых в Гренландии и на Фарерских островах, а также в семи видах животных, представляющих различные трофические уровни пищевой цепи. В порядке экспериментального исследования по пяти ПБД, включая ПБД-153, был проведен анализ отдельных проб подкожного сала или жира кольчатой нерпы, малого полосатика и белого полярного медведя в Гренландии, а также гринды и глупыша на Фарерских островах. ПБД были обнаружены во всех пробах, за исключением проб отложений, а также проб из европейского керчака и кольчатой нерпы в Западной Гренландии. Во всех других пробах доминирующим конгенером, как правило, являлся ПБД-153. Концентрации в пробах, взятых в (Восточной) Гренландии, находились в диапазоне 0,34-44,26 мкг/кг липидов, причем наименьшие значения были характерны для тюленей, а наибольшие – для белых полярных медведей. Пробы, взятые на Фарерских островах, показали диапазон концентраций ПБД-153 8,71-25,54 мкг/кг липидной массы, причем ее наибольшие уровни были обнаружены у глупышей – хищников, питающихся рыбой (Vorkamp *et al.*, 2004).

В порядке сравнения, концентрации ПБД-153 в длинномордых тюленях и скопах в Балтийском море составляли соответственно 26 и 22 мкг/кг липидной массы (Jansson *et al.*, 1993). Таким образом, концентрации ПБД-153, выраженные в мкг/кг массы липидов, в арктических тюленях (0,34-0,74) существенно ниже, чем в балтийских тюленях (26 мкг/кг липидной массы), а концентрации в хищных птицах в обоих районах (глупыше и скопе) относятся к одному порядку величин – соответственно 25 и 22 мкг/кг липидной массы.

В работе Vorkamp *et al.* (2004) сделан вывод, что ПБД и ПБДЭ, как представляется, биоусиливаются в морской пищевой цепи по аналогии с ПХД. ПБД обнаруживают тенденцию к большему биоусилению, чем ПБДЭ. Хотя их абсолютные концентрации ниже по сравнению с ПБДЭ, соотношение ПБДЭ/ПБД увеличивается в следующем порядке: кольчатая нерпа < гринда < малый полосатик < глупыш < белый полярный медведь, достигая практически равных концентраций ПБДЭ и ПБД в организме белого полярного медведя. По всей видимости, соединения следуют той же ранее наблюдавшейся пространственной тенденции в случае переноса хлорорганических соединений, для которых были характерны более высокие концентрации в Восточной Гренландии по сравнению с Западной (Vorkamp *et al.* 2004). Это указывает на возможность медленного переноса гексабромдифенила на большие расстояния.

Данные мониторинга ПБД за пределами Арктики, Северной Европы и Америки немногочисленны и ограничиваются только одним материалом. Гексабромдифенил (ПБД-153) не обнаружен (пределы обнаружения от 0,02 до 0,1 мкг/кг сырого веса) в пробах мышц и печени нескольких видов рыб, обитающих на востоке средиземноморской части Турции (Erdogru *et al.* 2005).

В целом, в обзоре ЕНС (1994) сделан вывод о том, что перенос ПБД в атмосфере на большие расстояния не доказан, но наличие таких соединений в пробах, взятых у арктических тюленей, свидетельствует о широкой географии распространения (ЕНС-152 (IPCS, 1994)). Несколько авторов сообщают о концентрациях гексабромдифенила (и других бромированных дифенилов) у арктических животных, в особенности у питающихся рыбой хищников и хищников на более высоких трофических уровнях.

В недавно подготовленном моделирующем исследовании (Scheringer *et al.* (2006) изучается стойкость и способность к переносу на большие расстояния четырех потенциальных СОЗ, включая хлордекон и гексабромдифенил. Исследователи делают вывод о том, что данные кандидаты на включение в список СОЗ обладают стойкостью и способностью к переносу на большие расстояния, которые весьма близки к таким свойствам нескольких известных СОЗ. Кроме того, они не исключают элемент неопределенности в части качества данных, использовавшихся в анализе методом Монте-Карло, который показал, что результат

правомерен несмотря на значительную неопределенность химических свойств четырех кандидатов на включение в список СОЗ.

Вывод

Хотя гексабромдифенил менее летуч, чем любой из СОЗ, уже включенных в список, он обнаружен в живых организмах, обитающих в Арктике, что указывает на его значительную способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния. Способность гексабромдифенила к переносу в окружающей среде на большие расстояния находит дальнейшие подтверждения в моделирующем исследовании Scheringer *et al.* 2006.

2.3 Воздействие

С учетом предположения о том, что производство гексабромдифенила прекращено (раздел 2.1.2), оценка воздействия будет сосредоточена на общем воздействии, а не на местном воздействии на производственных объектах.

2.3.1 Концентрации в абиотических средах

Недавно полученные данные мониторинга почвы, воды и отложений на наличие ПБД ограничены. Данные мониторинга прошлых лет, предоставленные США, показывают, что концентрации ПБД в окружающей среде ограничиваются местностью вблизи бывших производственных объектов и районами в Мичигане, подвергшимися воздействию в результате случайного попадания вещества на фермы штата в начале 1970-х годов (см. раздел 2.2.3) (US ATSDR, 2004).

Единственными имеющимися сведениями о концентрациях ПБД в окружающей среде за пределами местности, прилегающей к бывшим производственным объектам, являются данные по пробам отложений из Гренландии (Vorkamp *et al.*, 2004), где ни одна из проб не показала наличия ПБД (включая ПБД-153) (однако в данной работе пределы обнаружения/количественного определения четко не установлены).

2.3.2 Концентрации в биоте

Район Мичигана

Замеры концентраций в биоте в районах производственных объектов и случайного загрязнения в штате Мичиган производились по многочисленным пробам в течение десятилетия, прошедшего после прекращения производства. В US ATSDR (2004) приводятся следующие данные: в конце 1980-х годов ПБД были обнаружены с диапазоном концентраций 15-15000 мкг/кг (на липидной основе) в рыбах, обитающих в заливах и притоках оз. Гурон, но не в оз. Верхнем. Некоторое время назад Luross *et al.* (2002) определили концентрации нескольких веществ группы ПБД в озерной форели из озер Гурон, Верхнее, Эри и Онтарио. Было установлено, что 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил (ПБД-153) и 2,2',4,5,5'-пентабромдифенил (ПБД-101) присутствуют в максимальных концентрациях, соответственно, от 0,189 до 2,083 мкг/кг сырого веса и от 0,042 до 0,633 мкг/кг сырого веса. В таких пробах по озерной форели были обнаружены еще несколько конгенов (цитируется по US ATSDR, 2004). Концентрации ПБД в яйцах питающихся рыбой птиц (обыкновенной крачки, малой чайки, серебристой чайки и длинноносого крошала), пробы которых брались в 1975-1980 годах в гнездовьях на островах в северо-западной части оз. Мичиган и заливе Грин-Бей, содержали ПБД в концентрациях от 0,02 до 0,25 мкг/кг сырого веса (Heinz *et al.* 1983, 1985) (цитируется по US ATSDR, 2004).

Прочие районы

Данные мониторинга за пределами Арктики (см. п. 2.2.3) и районов, подвергшихся максимальному воздействию в США, обобщены в таблице А.2 в приложении А.

В ЕНС 152 (1994) приводятся данные о следующих исследованиях об остаточном (гекса)бромдифениле в биоте:

- В Европе 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил (ПБД-153) был обнаружен в рыбах, обитающих в реках Германии и Швеции, в концентрациях от 0,3 до 0,6 мкг/кг липидов (Krüger, 1988; Jansson *et al.*, 1992). Пробы по форели из форельного хозяйства показали гораздо меньшую концентрацию ПБД, чем пробы из рыб, обитающих в реках (Krüger, 1988).
- В шведских северных оленях (объединенные выборки) обнаружены низкие концентрации ПБД-153 на уровне 0,04 мкг/кг липидов (Jansson *et al.*, 1992).
- ПБД (как группа) не обнаружены в канадских выдрах (*Lutra Canadensis*), обитающих в районе, достаточно удаленном от промышленных центров в северо-восточной части провинции Альберта (Канада) (Somers *et al.*, 1987).

- Пробы из рыбы (пресноводных и морских видов), взятые в 1983 году в одном из промышленных районов Японии (Осака), не содержали «ПБД» (без уточнения) (Watanabe & Tatsukawa, 1990).
- В Европе ПБД обнаружены в тюленях (*Phoca vitulina*; *Pusa hispida*), кайрах (*Uria aalge*; *U. lomvi*) и белохвостых орланах (*Haliaeetus albicilla*). Концентрации (которые определялись путем сравнения с техническим продуктом Firemaster BP-6) находились в диапазоне от 3 до 280 мкг/кг липидов (Jansson *et al.*, 1987). Концентрации всех ПБД в сопоставимых пробах, взятых на Балтике, были выше концентраций в пробах, полученных в Северном Ледовитом океане. То же самое характерно для полибромированных дифенил-эфиров и ПХД (Jansson *et al.*, 1987).
- Концентрации ПБД-153, обнаруженные в морских рыбах, варьировали от 0,2 до 2,4 мкг/кг липидов (Krüger, 1988; Jansson *et al.*, 1992). В тюленях обнаружены концентрации ПБД-153 в 0,4-26 мкг/кг липидов (Krüger, 1988; Jansson *et al.*, 1992).
- Подробный анализ на отдельные изомеры ПБД был проведен Krüger (Krüger (1988) с пробами из рыб (нескольких видов), обитающих в Балтийском и Северном морях и реках Липпе и Рур на территории Северного Рейна-Вестфалии, Германия. В рамках исследования также изучались пробы из тюленей, обитающих на Шпицбергене (Норвегия). ПБД обнаружены во всех пробах. Наименьшее число конгенов ПБД содержалось в пробах из тюленей (n = 5), обитающих в районе, удаленном от промышленных центров. Основными составляющими были различные гексабромированные изомеры, причем средняя концентрация 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила составляла 0,8 мкг/кг жира. Средние концентрации нескольких конгенов и изомеров ПБД (от пента- до наонабромированных дифенилов) в рыбе (n = 35) варьировали, главным образом, от 0,01 до 2 мкг/кг жира. Сочетание конгенов ПБД, обнаруженных в рыбе, характерно изменялось в зависимости от места вылова. В то время как в рыбах, обитающих в реках Германии (n = 17; несколько видов) наблюдалось достаточно высокое содержание нона- и октабромдифенилов (помимо полибромированных дифенил-эфиров), в рыбе, выловленной в Северном и Балтийском морях (n = 17; несколько видов), доминировали гексабромированные дифенилы. Во всех пробах, взятых в Балтийском море (n = 6), отмечалось достаточно высокие концентрации 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенила (максимальная концентрация – 36 мкг/кг жира), однако в пробах из Северного моря и рек его содержания не обнаружено. Концентрации других гексабромированных дифенилов, как правило, были выше в рыбах, выловленных в Балтийском море, по сравнению с пробами, взятыми в Северном море.

(Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994)

В US ATSDR (2004) содержится дополнительная информация:

- Три пробы, взятые из дельфинов-афалин (*Tursiops truncatus*) в 1987-1988 годах близ средней части атлантического побережья США, содержали ПБД в концентрациях 14-20 мкг/кг липидной основы (Kuehl *et al.* 1991). Источник, из которого ПБД попали в организм дельфинов, не указан.
- Средние концентрации ПБД в тушках и мозге 10 видов белоголового орлана (*Haliaeetus leucocephalus*), собранных в 29 штатах в 1977 году, соответственно составляли 0,07 и 0,05 мкг/кг (мкг/г) (Kaiser *et al.* 1980). Еще 22 особи не содержали поддающихся обнаружению уровней ПБД (<0,03 мкг/кг [мкг/г]).
- Концентрации гекса-, пента-, и дека-БД в беломордых дельфинах, обитающих в Северном море, соответственно равнялись 13, 8,3 и <0,9 мкг/кг (мкг/кг) сырого веса. В кашалотах из Атлантического океана диапазоны концентраций тетра-, пента- и дека-БД соответственно составляли 1,1-1,9, 0,4-0,9 и <0,5 мкг/кг сырого веса (de Voer *et al.* 1999).

Пробы из рыб, взятые в германском секторе Балтийского моря (единственные пробы в рамках данного исследования), также содержали ПБД-169 в концентрации 15,16 мкг/кг липидов (ЕНС-152 (IPCS, 1994).

В пробах, взятых из трупов хищных птиц, отмечен широкий диапазон концентраций гексабромдифенила. Так, максимальная концентрация в пробах из мышц и печени соответственно составляли 150 и 189 мкг/кг липидов (Jaspers *et al.* 2006).

Согласно работе Jansson *et al.* (1993), проведенные исследователями замеры гексабромдифенила (ПБД-153) в пробах, взятых их северного оленя (травоядного млекопитающего) в северной части Швеции, обнаружили его наличие в них в концентрации 0,037 мкг/кг липидов. В двух других травоядных (кролик и лось) в Южной Швеции обнаружить присутствие ПБД не удалось (уровень обнаружения четко не установлен).

2.3.3 Концентрации в тканях и материнском молоке человека

Мичиган

Воздействие гексабромдифенила на человека после инцидента с загрязнением им в штате Мичиган рассматривается в ЕНС 152 (1994) и US ATSDR (2004). Общие тенденции по результатам исследования изложены в ЕНС 152 (1994) следующим образом.

- Практически 100% проб жировых тканей, выборочно взятых на территории штата, показали поддающиеся обнаружению концентрации ПБД. Таким образом, можно говорить о воздействии ПБД на жителей на всей территории Мичигана.
- Уровни содержания ПБД в сыворотке крови (Landrigan, 1980; Wolff *et al.*, 1982), материнском молоке (Brilliant *et al.*, 1978; Miller *et al.*, 1984) и жировых тканях (Wolff *et al.*, 1982) были наибольшими в районе загрязнения (нижняя часть полуострова) и наименьшими в верхней части полуострова, находящейся на максимальном удалении от источника.
- По сравнению с жителями ферм, на которых был объявлен карантин, прямыми потребителями продукции с таких ферм и рабочими, занятыми на производстве ПБД, содержание загрязнителей в тканях у остального населения Мичигана было на 1-3 порядка ниже. Кроме того, например, только у 36% общего населения штата концентрации ПБД в сыворотке превышали 1 мкг/л, тогда как для фермеров этот показатель составил 78% (Anderson *et al.*, 1979; Wolff *et al.*, 1982).
- Как представляется, уровни ПБД были выше у мужчин, чем у женщин (Meester & McCoy, 1976; Landrigan *et al.*, 1979; Landrigan, 1980; Wolff *et al.*, 1978; 1980; Kreiss *et al.*, 1982; Eyster *et al.*, 1983), а также выше у детей (в возрасте менее 10 лет), чем у взрослых (Humphrey & Hayner, 1975; Landrigan *et al.*, 1979; Landrigan, 1980; Barr, 1980; Wolff *et al.*, 1982). (Цитируется по ЕНС 152 (IPCS, 1994).)

Последующие изменения описаны в ЕНС 152 (1994) следующим образом.

- В большинстве случаев концентрации ПБД, как представляется, с течением времени существенно не снижались. Согласно Wolff *et al.* (1979b), исследователи не обнаружили значительных изменений в уровнях ПБД в сыворотке у жителей девяти ферм за 18 месяцев наблюдений.
- Были также получены парные пробы сыворотки, взятые соответственно в 1974 и 1977 годах у 148 человек из контингента населения Мичигана, подвергшегося воздействию ПБД. Полученные данные свидетельствуют о том, что уровни, как правило, оставались стабильными в течение этого трехлетнего периода со средним изменением в 16 мкг/л (Landrigan *et al.*, 1979). В другом исследовании мичиганского контингента, подвергшегося воздействию ПБД, снижение средних уровней ПБД в сыворотке в сопряженных парах с интервалами в один (1977-78) и два (1977-79) года составило лишь 1 мкг/л (Kreiss *et al.*, 1982). Никаких существенных изменений в уровнях содержания ПБД в плазме крови у 41 жителя подвергнутых карантину ферм за 5-месячный период обнаружено не было (Humphrey & Hayner, 1975). В отличие от этого, в исследовании Meester & McCoy (1976) сообщается о заметном снижении уровней содержания ПБД в сыворотке за три года (1974-76). Указанные авторы также обнаружили среднее сокращение концентраций ПБД в жировых тканях 16 человек на уровне порядка 40% за период в шесть месяцев. Никаких изменений в уровнях ПБД за 11-летний период (1976-87) в пробах жировых тканей пациента, подвергавшегося длительному воздействию ПБД с начала 1970-х годов в результате загрязнения ПБД в Мичигане, не обнаружено. Средний уровень содержания ПБД в жировых тканях составлял 0,8 мг/кг (Sherman, 1991).
- В 1981 году ПБД были обнаружены в 13-21% проб сыворотки, взятых у 4-летних детей в Мичигане. Их матери входили в число обследованных в связи с употреблением в пищу рыбы из озера Мичиган, выловленной рыбаками-любителями (средний уровень ПБД, обнаруженный у детей: 2,4 нг/мл), или в связи с предшествовавшим воздействием при потреблении продукции с подвергнутых карантину ферм (средний уровень ПБД, обнаруженный у детей: 3,0 нг/мл) (Jacobson *et al.*, 1989). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

Прочие районы

В документе ЕНС 152 (1994) подчеркивается недостаток отчетов о мониторинге районов за пределами штата Мичиган ввиду ограниченности имеющихся данных мониторинга населения США, проживающего вне Мичигана. Одно из исследований касается населения в районах промышленных центров, где производились

или использовались ПБД (Stratton & Whitlock, 1979), и еще одно – фермеров штата Висконсин, обследованных в качестве контрольной группы в связи с исследованиями по ПБД в Мичигане (Wolff *et al.*, 1978).

ПБД были обнаружены во всех исследованиях, однако ввиду ограниченного характера данных, значение результата представляется неясным. Наибольшие уровни ПБД были обнаружены в волосах людей, проживающих вблизи объектов по производству ПБД. Из девяти проанализированных проб в пяти отмечены поддающиеся обнаружению уровни содержания ПБД. ПБД содержался в пробах волос как мужчин, так и женщин. (Stratton & Whitlock, 1979).

Данные мониторинга ПБД у человека по населению других стран, помимо США, являются весьма скудными. В исследовании Krüger *et al.* (1988) сообщается о загрязнении ПБД материнского молока у женщин в Европе по итогам обследования в Северном Рейне-Вестфалии, Германия. Пробы молока (n = 25) содержали типичных набор определенных конгенов ПБД. В него входили ПБД от пента- до октобромдифенилов в концентрациях, варьирующих от 0,002 до 28 мкг/кг по жиру молока. Наиболее широко распространенным являлся 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил (ПБД-153), за которым следовали два изомера гептабромдифенила (2,2',3,4',5,5',6- и 2,2',3,4,4',5,6'-гептабромдифенил – соответственно ПБД 187 и 182). Отличия по составу ПБД были отмечены только в пробе молока, взятой у китайки, и пробе молока, взятой у женщины, подвергшейся воздействию нескольких пожаров на производстве.

Концентрации ПБД-153 в человеческом и коровьем молоке, пробы которого были взяты в том же регионе (Северный Рейн-Вестфалия), составляли соответственно 1 мкг/кг и 0,03 мкг/кг при замере на липидной основе (Krüger, 1988). (Цитируется по ЕНС-152 (IPCS, 1994).)

2.3.4 Воздействие на человека

В US ATSDR (2004) высказано мнение о том, что нынешнее воздействие ПБД на человека весьма невелико ввиду того, что ПБД более не производятся и не используются. Население нижней части Мичиганского полуострова, в особенности проживающее в непосредственной близости от загрязненных областей региона, возможно, продолжает подвергаться воздействию ПБД по настоящее время. Вместе с тем уровни содержания ПБД в окружающей среде снижались с 1970-х годов, и на сегодняшний день его воздействие (если оно вообще существует) является незначительным. В других регионах США это воздействие либо очень мало, либо отсутствует вообще. (Цитируется по US ATSDR, 2004.)

В Арктике и Северной Атлантике, где традиционный рацион населения включает мясо хищных животных (например, тюленя в Гренландии и гринду на Фарерских островах), воздействие сохраняется. Так, содержание ПБД в жировых тканях гринды на уровне до 17 мкг/кг липидов указывает на наличие гексабромдифенила в пище. Жир гринды употребляется на Фарерских островах в качестве деликатеса.

2.4 Оценка опасности по критическим параметрам

2.4.1 Токсичность

Как показано в разделе 1.1.1, обозначение «гексабромдифенил» включает в себя 42 различных гексабромированных дифенила или конгенера, перечисленных в приложении В. В обзоре ЕНС (IPCS, 1994) указывается, что гексабромированные дифенилы являются наиболее токсичными из химического класса полибромированных дифенилов (ПБД) и что высшие гомологи (гепта-, окта-, нона- и декабромированные дифенилы) характеризуются постепенно снижающейся токсичностью. Токсикологические исследования по гексабромдифенилу проводились главным образом с родственным 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенилом (ПБД-153), являющимся основным компонентом смеси ПБД FireMaster[®], и с самим FireMaster[®]. Как представляется, токсичность FireMaster[®] обусловлена прежде всего малыми компонентами – 2,3,3',4,4',5-гексабромдифенилом, 2,3',4,4',5,5'-гексабромдифенилом, 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенилом (ПБД 169) и 2,3',4,4',5-пентабромдифенилом (IPCS, 1994). Основные конгенеры в составе FireMaster[®] (2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенил и 2,2',3,4,4',5,5'-гексабромдифенил) менее токсичны (IPCS, 1994). Другие токсичные загрязнители в технических смесях ПБД включают в себя полибромированные нафталины (ГБН). Было установлено, что гексабромнафталин является токсичным загрязнителем в составе Firemaster BP-6 или FF-1 на уровнях порядка 150 частей на миллион (ppm) (Birnbauer *et al.* 1983, по данным, приведенным в US ATSDR, 2004). Согласно научной литературе, считается, что токсикологический эффект ПБД у людей и животных обусловлен прежде всего воздействием конгенов гексабромдифенила (ЕНС-152 (IPCS, 1994) и US ATSDR, 2004), хотя при этом нельзя упускать из виду и возможное усиление токсичности за счет ГБН.

Механизм действия

Как и все ПБД, гексабромдифенил является мощным индуктором метаболизирующих печеночных ферментов системы цитохрома Р-450 в печени. Считается, что механизм, лежащий в основе ряда проявлений токсического эффекта некоторых из этих соединений, включая индуцирование метаболизирующих ферментов, иммунотоксичность, гепатотоксичность и репродуктивную токсичность, обусловлен взаимодействием с клеточным Ah-рецептором (на него также воздействуют полихлорированные диоксины, фураны и ПХД, подобные диоксинам), которое вызывает модифицированную экспрессию генов (Poland & Glover, 1977, 1980; Poland *et al.*, 1979; Goldstein, 1980; Moore *et al.*, 1980; McKinney & Singh, 1981; Parkinson & Safe, 1981; Bandiera *et al.*, 1982, 1983; McKinney & McConnell, 1982; Nebert *et al.*, 1982; Poland & Knutson, 1982; Robertson *et al.*, 1982b, 1984c,d; Safe *et al.*, 1982, 1985; Aust *et al.*, 1983; Dannan *et al.*, 1983; Lai, 1984; Safe, 1984, как цитируется в IPCS, 1994).

Токсикокинетика

Гексабромдифенил легко поглощается организмом, причем основной тип воздействия на человека – через пищу ввиду аккумуляции и биоусиления в пищевой цепи (IPCS, 1994; US ATSDR, 2004). В большинстве токсикологических исследований на животных основное внимание уделяется пероральному способу воздействия, и практически отсутствуют сведения о воздействии через органы дыхания и кожный покров, хотя воздействие на рабочих, по всей вероятности, оказывалось прежде всего именно этим путем (Wolff *et al.*, 1979a, цитируется по IPCS, 1994). После абсорбции гексабромдифенил широко распространяется по всему организму и накапливается в нем, причем наиболее высокие концентрации обнаружены в жировых тканях и, в меньшей степени, печени (IPCS, 1994).

Внутриутробное воздействие происходит за счет передачи ПБД плоду через плаценту, а воздействие на грудных детей – также через молоко. Было обнаружено, что уровни содержания 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила в материнском молоке человека в 100 раз выше, чем в крови матери (Brilliant *et al.*, 1978; Landrigan *et al.* 1979; Eyster, 1983, согласно данным, приведенным в IPCS, 1994).

Метаболизм и экскреция гексабромдифенилов незначительны (IPCS, 1994; US ATSDR, 2004), в связи с чем данные соединения обнаруживают выраженную способность к биоаккумуляции и стойкость во всех особях. Средний период полураспада 2,2',4,4',5,5'-гексабромдифенила в организме человека, по оценкам, составляет 8-12 лет (IPCS, 1994), хотя имеются и данные о более коротких периодах полураспада в организме крыс, обезьян и других видов (см. таблицу 68 в IPCS, 1994). Было высказано предположение о том, что человек может удерживать некоторые конгенеры в большей степени, чем испытываемые животные (например, Fries (1985b), согласно цитате в IPCS, 1994), причем это явление также характерно для полихлорированных диоксинов и фуранов.

Токсичность гексабромдифенила согласно исследованиям на животных

Согласно исследованиям на животных, гексабромдифенил обнаруживает относительно низкую острую токсичность ($LD_{50} > 1$ г/кг веса тела) (см. таблицу 70, IPCS, 1994). Токсичность повышается после повторяющегося воздействия (IPCS, 1994) ввиду постепенного накопления соединений; при этом наблюдается характерная задержка летальности после воздействия (Di Carlo *et al.*, 1978; Gupta & Moore (1979), как цитируется в IPCS, 1994). По имеющимся данным, при летальных дозах смерть наступает в результате так называемого «вастинг-синдрома», характеризующегося значительной потерей веса тела, а не патологией какого-то конкретного органа (Hutzinger *et al.*, 1985a; McConnell, 1985, цитируется по IPCS, 1994). Однако продолжительное воздействие на лабораторных животных дозами в диапазоне < 1 мг/кг веса тела/сутки – 100 мг/кг веса тела/сутки (мг/кг в.т./с.) приводит к изменениям печени, почек и щитовидной железы, которые сопровождаются влиянием на нервную и иммунную системы, порфирией и кожными заболеваниями (IPCS, 1994).

Итоги ряда ключевых токсикологических исследований по гексабромдифенилу, включая значения уровня, при котором не наблюдается вредного воздействия (УННВ) / наименьшего уровня, при котором наблюдается воздействие (НУНВ), полученные в каждом исследовании, обобщены в таблице А.3, приводимой в приложении А к настоящему документу. Исследования, результаты которых включены в таблицу А.3 в приложении А, отобраны из весьма крупной базы данных по токсикологическим исследованиям гексабромдифенила исходя из значения изучаемого критического параметра (например, репродуктивной токсичности, канцерогенности или токсичности для других ключевых органов-мишеней), надежности публикуемых результатов исследований и величины дозы (УННВ/НУНВ), при которой наблюдалось описываемое воздействие. В таблице 2.2 ниже приведены сведения об основных токсикологических исследованиях (также включены в таблицу А.3 в приложении А), где содержатся данные о токсичности гексабромдифенила при низких уровнях воздействия, которые сочтены особо актуальными для характеристики токсикологической опасности указанных соединений. Некоторые из таких исследований использовались US

ATSDR для целей определения минимальных уровней риска применительно к гексабромдифенилу (US ATSDR, 2004).

Воздействие в токсикологических исследованиях включало в себя сокращение циркулирующих гормонов щитовидной железы в рамках 10-дневного принудительного кормления с УННВ в 1 мг/кг веса тела в сутки (Allen-Rowlands *et al.* 1981, цитируется по US ATSDR, 2004), снижение лимфопролиферативной реакции у крыс при дозе на уровне 3 мг/кг в сутки (НУНВ) (Luster *et al.* 1980, цитируется по US ATSDR, 2004), и общую токсичность у самцов макаки-резус при уровне в 0,73 мг/кг веса тела в сутки (НУНВ) (Allen *et al.* 1978; Lambrecht *et al.* 1978 (цитируется по US ATSDR, 2004)). ПБД вызывали порфирию у крыс и самцов мыши при дозах не более 0,3 мг/кг веса тела в сутки. Уровень, не вызывающий воздействия, составлял 0,1 мг/кг веса тела в сутки.

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что гексабромдифенил хронически токсичен для подопытных животных при весьма малых дозах, причем определяющее значение для целей характеристики рисков имеет воздействие на щитовидную железу у крыс уже при дозах в 0,05 мг/кг веса тела в сутки, включая увеличение числа и уменьшение размера фолликулов, сопровождавшееся изменением уровней циркулирующих гормонов T_3 и T_4 (Akoso *et al.* 1982, цитируется по US ATSDR, 2004).

Гепатоканцерогенность гексабромдифенила описана в ряде исследований, включая исследования с повторяющимися дозами, когда крысам Fischer-344/N и мышам B6C3F1 (самцам и самкам) вводился FireMaster^(R) FF-1 в дозах 0, 0,1, 0,3, 1, 3 или 10 мг/кг массы тела в сутки (NTP 1983, NTP, 1992, цитируется по US ATSDR, 2004). Опухоли включали гепатоцеллюлярную аденому и карциному, а также (у самок крыс) холангиокарциному. Наименьшая доза FireMaster^(R), вызывавшая опухоли (прежде всего аденомы, а не карциномы) у крыс составляла 3,0 мг/кг веса тела в сутки в течение двух лет, а у мышей – 10 мг/кг веса тела в сутки (NTP 1983, цитируется по US ATSDR, 2004). Мыши, получавшие по 0,15 мг/кг веса тела в сутки в рамках исследования пренатального и перинатального воздействия в дополнение к воздействию, оказываемому в течение всей их жизни, не испытали никаких вредных последствий (NTP, 1992, цитируется по US ATSDR, 2004). Международное агентство по изучению раковых заболеваний (МАИР) в 1987 году сделало вывод о наличии достаточных фактов, свидетельствующих о том, что гексабромдифенил вызывает рак у мышей и крыс и, возможно, является канцерогеном для человека (группа 2B). Гексабромдифенил не проявляет генотоксичных свойств в анализах генной мутации клеток микробов и млекопитающих *in vitro* (см. таблицу 88 в IPCS, 1994), хотя, по имеющимся сведениям, он препятствует межклеточной коммуникации (Sleight, 1985, цитируется по IPCS, 1994). Подобные результаты в сочетании с результатами исследований стимуляции опухолей (например, Schwartz *et al.*, 1980; Jensen *et al.*, 1982, 1983, 1984; Jensen & Sleight, 1986; Rezabek *et al.*, 1987; Dixon *et al.*, 1988, цитируется по IPCS, 1994) указывают на то, что подобные химические вещества вызывают рак через эпигенетические механизмы, включая как токсичность, так и гипертрофию печени, в том числе индуцирование системы цитохрома P-450 (IPCS, 1994).

Пероральное введение гексабромдифенила влекло за собой вредные последствия для репродуктивных параметров у целого ряда подопытных животных (см. таблицы 86 и 87 в IPCS, 1994). Наиболее общее вредное воздействие на репродуктивную функцию заключалось в невозможности имплантации зародыша и снижении жизнеспособности потомства. Такое воздействие наблюдались при дозе на уровне 28,6 мг/кг веса тела в сутки в рамках 15-дневного исследования крыс на предмет репродуктивной токсичности с введением дозы в гестационные дни 0-14 (Beaudoin 1979, как цитируется в US ATSDR, 2004), а также норок, которые получали концентрацию в 1 мг/кг с пищей (Aulerich and Ringer, 1979, как цитируется в IPCS, 1994). Увеличение продолжительности менструального цикла и продолжительные кровотечения при имплантации наблюдались у самок обезьян, которым скармливались приблизительные суточные дозы на уровне 0,012 мг/кг веса тела в сутки на протяжении семи месяцев до спаривания и во время беременности. Кроме того, после одногодичного воздействия наблюдалась случаи смерти плода. Такое воздействие приписывалось снижению уровней прогестерона в сыворотке крови (Lambrecht *et al.* 1978; Allen *et al.* 1978; 1979, (цитируется по US ATSDR, 2004).

Таблица 2.2 Основные токсикологические исследования токсичности гексабромдифенила

Особь	Тип исследования	Последствия	НУНВ/ УННВ
Крыса	Краткосрочная/острая токсичность, исследование с принудительным введением повторяющейся дозы в течение 10 дней	Сокращение гормонов Т4 в сыворотке щитовидной железы	3 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 1 мг/кг в.т./с. (УННВ)
Крыса, Sprague Dawley	Исследование с приемом в рационе в течение 30 дней	Увеличение количества и уменьшение размера фолликулов щитовидной железы	0,05 мг/кг в.т./с. (НУНВ)
Мышь B6C3F1	Внутриутробное и послеродовое воздействие начиная с гестационного дня 0 и кончая послеродовым днем 56	Гепатоцеллюлярная аденома и карцинома у потомства	1,5 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 0,15 мг/кг в.т./с. (УННВ)
Макака-резус	Исследование с приемом в рационе в течение 25-50 недель	Потеря веса на 34% у взрослого самца, 0% привеса у молодых особей, разрастание клеток слизистой оболочки, хроническое воспаление, острый язвенный колит, алоpecia, кератинизация волосяных фолликулов и сальных желез, биохимические превращения и изменения печени	0,73 мг/кг в.т./с. (НУНВ, самцы)
Крыса, Sprague Dawley	Исследование с приемом в рационе в течение 7 месяцев	Сокращение гормонов Т3 и Т4 в сыворотке щитовидной железы	0,45 мг/кг в.т./с. (НУНВ)
Макака-резус		Увеличение продолжительности менструального цикла в 4 случаях из 7; кровотечение при имплантации в 2 случаях из 7. 1 случай смерти плода из 7, 1 мертворождение из 7 случаев, уменьшение веса тела при рождении на 12% и снижение постнатального привеса в 4 из 7 выживших особей	0,012 мг/кг в.т./с. (НУНВ)

Токсичность гексабромдифенила для человека

Данные о токсикологическом воздействии ПБД (и, следовательно, гексабромдифенила) на человека были получены главным образом в связи со случайным загрязнением в Мичигане, описание которого приводится в разделе 2.1.4 настоящего проекта характеристики рисков (Carter (1976), Getty *et al.* (1977), Kay (1977), Di Carlo *et al.* (1978), Damstra *et al.* (1982), Zabik (1982) и Fries (1985b), как цитируется в ЕНС-152 (IPCS, 1994). Указанный инцидент с загрязнением повлек за собой широкое воздействие на потребителей в течение почти одного года, прежде чем был установлен факт загрязнения пищи ПБД и затронутые продукты были изъяты из цепочки питания.

Вредное воздействие на здоровье человека включало изменения в ферментах печени, тошноту, боли в области живота, потерю аппетита, боли в суставах и повышенную утомляемость (Anderson *et al.*, 1978b, 1979, согласно данным, приводимым в IPCS, 1994), а также кожные заболевания, включая угревую сыпь и выпадение волос, в период после загрязнения (IPCS, 1994). Аналогичные кожные заболевания отмечались и у рабочих, подвергавшихся воздействию ПБД на производстве (Anderson *et al.*, 1978a, согласно данным, приводимым в IPCS, 1994), а также после воздействия полихлорированных диоксинов и фуранов.

Проведены обстоятельные эпидемиологические исследования состояния здоровья подвергшихся воздействию людей, включая иммунологический статус, заболеваемость раком, последствия для репродуктивной функции и воздействие на детей младшего возраста. В данных исследованиях в целом не удалось установить четкую связь между такими медицинскими последствиями и воздействием ПБД, хотя в некоторых из них приведены данные о снижении иммунитета у жителей ферм в штате Мичиган (Bekesi *et al.*, 1979, 1987), а также о последствиях для полового развития девочек (об эндокринных нарушениях см. ниже).

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

Обследования женщин, подвергшихся воздействию в результате инцидента с загрязнением в Мичигане, по методу «случай-контроль» показало взаимосвязь между повышением уровней содержания ПБД в сыворотке (> 2 ppt) и увеличением риска заболевания раком молочной железы (Henderson *et al.* 1995; Hoque *et al.* 1998), однако согласно US ATSDR, 2004 (цитируется по указанному источнику), полученные результаты представляют собой не более чем предположения ввиду таких факторов, как небольшое количество выявленных случаев, недостаток информации об известных факторах риска заболевания раком молочной железы и накладывающееся воздействие других хлорорганических соединений.

Воздействие на эндокринную систему

Считается, что ПБД (и, следовательно, гексабромдифенил) оказывают воздействие на эндокринную систему. Они были подвергнуты оценке в рамках Стратегии ЕС в области веществ, вызывающих эндокринные нарушения⁹, и отнесены к категории 1 (данные об эндокринных нарушениях по меньшей мере в одной особи при экспериментальном воздействии на интактных животных) перечня химических веществ, требующих принятия первоочередных мер согласно Стратегии ЕС. Такая классификация основана на данных о задержках открытия влагалища у новорожденных крыс, эпидемиологических данных о снижении функции щитовидной железы у рабочих, подвергшихся воздействию полибромированных дифенилов, а также о росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся воздействию полибромированных дифенилов (согласно докладу ВКН, 2000). Исследование (Blanck *et al.*, 2000) полового развития девочек и девушек, подвергшихся значительному воздействию ПБД (> 7 ppt) внутриутробно или через материнское молоко, показало, что у данного контингента менструации начинались в более раннем возрасте, чем у аналогичного контингента с грудным вскармливанием, подвергшегося воздействию меньших уровней ПБД, или же у контингента с более высоким воздействием, но без грудного вскармливания. У контингента, подвергшегося большему воздействию, отмечено более раннее появление волос на лобке, что позволяет предположить воздействие ПБД на половое развитие.

Вывод об оценке воздействия и токсичности гексабромдифенила

Гексабромдифенил легко поглощается организмом и накапливается при длительном воздействии. Несмотря на то, что острая токсичность гексабромдифенила невелика, у подопытных животных наблюдался ряд явлений хронической токсичности, включая гепатоксичность, при дозах порядка 1 мг/кг веса тела в сутки после длительного воздействия, а у крыс наблюдалось воздействие на щитовидную железу уже при таких низких дозах, как 0,05 мг/кг веса тела в сутки. В исследованиях на животных рак вызывали дозы в 0,5 мг/кг веса тела в сутки, а доза, при которой воздействия не наблюдалось, составляла 0,15 мг/кг веса тела в сутки. Международное агентство по изучению раковых заболеваний квалифицировало гексабромдифенил как потенциально обладающий канцерогенными свойствами для организма человека (группа 2В по классификации МАИР). ПБД (и, следовательно, гексабромдифенил) относятся к числу химических веществ, вызывающих эндокринные расстройства, с последствиями для репродуктивной функции, отмечавшимися у крыс, норки и обезьян. Наблюдались последствия у обезьян, которым скармливались суточные дозы на уровне около 0,012 мг/кг веса тела в сутки на протяжении семи месяцев до спаривания и во время беременности – наименьший уровень воздействия гексабромдифенила, упоминаемый в токсикологических исследованиях. Имеются эпидемиологические данные о гипотиреозе, развивавшемся у работающих с полибромированными дифенилами, и росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся их воздействию.

Можно сделать вывод о том, что гексабромдифенил является биоаккумулирующим химическим веществом с целом рядом потенциально вредных последствий для здоровья, включая канцерогенность, репродуктивную токсичность, эндокринные и прочие гормональные нарушения, при весьма низких уровнях воздействия.

2.4.2 Экотоксичность

Имеются лишь ограниченные данные о воздействии ПБД на другие организмы, помимо млекопитающих. В документе EHS 152 (1994) говорится о тестах декабромдифенила (Adine 0102) на токсичность для бактерий (*Pseudomonas putida*) и дафний (*Daphnia magna*). Были получены следующие результаты EC10 = 53 мг/л по *Pseudomonas putida* (размножение клеток) и EC > 66 мг/л по *Daphnia magna* (иммобилизация, 24 часа). Ввиду того, растворимость гексабромдифенила измеряется в мкг/л, такие данные представляются некорректными. Вместе с тем, тот факт, что концентрации, при которых какого-либо воздействия не наблюдается, составляют, по имеющимся данным, < 2 мг/л, свидетельствует о воздействии на дафний минимальных концентраций,

⁹

http://europa.eu.int/comm/environment/endocrine/strategy/substances_en.htm

использовавшихся в эксперименте, и, следовательно, о токсичности гексабромдифенила для указанных организмов в низких концентрациях.

В исследованиях MacPhee & Ruelle (1969) и Applegate *et al.* (1957) сообщается о результатах тестов кратковременного воздействия гексабромдифенила (КАС № 36355-01-8) на несколько видов рыб, которые варьировали в диапазоне 5-10 мг/л, что намного превышает значение растворимости в воде (цитируется по базе данных Ecotox (US EPA, 2006).

В натурном исследовании водоплавающих птиц корреляции между воздействием на поведение и успешным репродуктивным циклом не были однозначно связаны с концентрациями ПБД в организме. (EHS 152 (IPCS, 1994).)

Darnerud (2003) объясняет правомерность сопоставлений, аргументируя это тем, что по характеру своей токсичности ПБД должны быть аналогичны ПХД, за исключением изменений в воздействии, обусловленных замещением хлор-бром. Следовательно, планарные ПБД предположительно являются наиболее токсичными (поскольку они связываются с Ah-рецептором) с уменьшением токсичности от моно-орто конгенов к ди-орто конгенам. Это должно быть подтверждено экспериментальными данными, т.к. 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенил был признан наиболее токсичным конгеном ПБД в нескольких системах (Darnerud, 2003).

В рамках нетрадиционного исследования рыб на раннем этапе жизни Hornung *et al.* (1996) вводили галогенированные органические загрязнители в икринки радужной форели. По 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенилу ими была обнаружена $LD_{50} = 3910$ мкг/кг. Данный результат не сопоставим с традиционными опытами на рыбах, когда воздействие оказывается через воду, но при этом он сопоставим с результатами других тестов с аналогичным уровнем воздействия. Hornung *et al.* (1996) проводили такие эксперименты с целью сравнения токсичности ПБД и ПХД и обнаружили, что и 3,3',4,4'-тетрабромдифенил, и 3,3',4,4',5,5'-гексабромдифенил в 10 раз сильнее идентично замещенных полихлорированных дифенилов.

Исходя из вышеизложенного, представляется обоснованным ожидать, что по экологической токсичности гексабромдифенил сопоставим с гексахлордифенилом.

3. Обобщение информации

Гексабромдифенил принадлежит к широкой группе полибромированных дифенилов (ПБД). Он применялся главным образом в качестве огнеупорной добавки. Гексабромдифенил уже включен в приложение I Протокола по СОЗ к Конвенции ЕЭК ООН.

По имеющимся сведениям, гексабромдифенил может быть отнесен к числу соединений, весьма стойких к воздействию окружающей среды. Существуют данные, свидетельствующие о незначительной деградации этого вещества или о ее полном отсутствии в воде, почве и отложениях, как в лабораторных, так и полевых условиях. Поэтому гексабромдифенил квалифицируется как весьма стойкое соединение.

Гексабромдифенил является менее летучим по сравнению со многими СОЗ. Однако обширные данные мониторинга свидетельствуют о его наличии в арктических живых организмах, что указывает на его значительную способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния.

Замеренные значения коэффициента биоаккумуляции по массе, варьирующие в диапазоне 4700-18 000, и величина коэффициента биоусиления в водных пищевых цепях свыше 100 позволяют квалифицировать гексабромдифенил в качестве весьма биоаккумулирующегося вещества с высоким потенциалом биоусиления. По свидетельству некоторых исследователей, такие качества сопоставимы с гексахлордифенилом (соединением группы ПХБ), способность которого к биоаккумуляции хорошо известна.

Гексабромдифенил легко абсорбируется организмом и накапливается при длительном воздействии. Несмотря на то, что острая токсичность гексабромдифенила невелика, у подопытных животных наблюдался ряд явлений хронической токсичности, включая гепатоксичность, при дозах порядка 1 мг/кг веса тела в сутки после длительного воздействия, а у крыс наблюдалось воздействие на щитовидную железу уже при таких низких дозах, как 0,05 мг/кг массы тела в сутки. Международное агентство по изучению раковых заболеваний квалифицировало гексабромдифенил как потенциально обладающий канцерогенными свойствами для организма человека (группа 2В по классификации МАИР). ПБД относятся к числу химических веществ, нарушающих эндокринную систему организма, с последствиями для репродуктивной функции, наблюдавшимися у крыс, норки и обезьян. Имеются эпидемиологические данные о гипотиреозе, развивавшемся у работающих с полибромированными дифенилами, и росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся их воздействию. Данные о токсичности по отношению к другим видам, помимо подопытных млекопитающих, ограничены, но все же позволяют предположить, что по токсичности для окружающей среды гексабромдифенил сопоставим с гексахлордифенилом.

Исходя из имеющихся данных, гексабромдифенил следует квалифицировать в качестве СОЗ, требующего принятия глобальных мер. В целом, установить безопасные уровни воздействия для таких веществ, как гексабромдифенил, которые отличаются высокой стойкостью и значительной способностью к биоаккумуляции, не представляется возможным ввиду сложности оценки долгосрочных последствий их воздействия на протяжении всего жизненного цикла даже в низких концентрациях.

Производство и применение гексабромдифенила в последние десятилетия прекращены, однако не исключено, что в некоторых странах он все еще производится и используется. Помимо выбросов при производстве и применении гексабромдифенил может попадать в окружающую среду вследствие широкого использования продукции в огнезащитном варианте. Имеется вероятность того, что значительная часть произведенного вещества рано или поздно попадет в окружающую среду ввиду высокой стабильности таких соединений. Кроме того, некоторые из этих химических веществ могут образовывать токсичные полибромированные дибензофураны в процессе сжигания.

4. Заключение

Как было показано, гексабромдифенил однозначно соответствует всем критериям, установленным в приложении D к Стокгольмской конвенции. Он весьма стоек к воздействию окружающей среды. Он обладает значительным потенциалом биоаккумуляции; кроме того, имеются четкие данные о его способности к биоусилению. С учетом его физических и химических свойств и исходя из результатов анализа проб окружающей среды, установлено, что гексабромдифенил может переноситься в атмосфере на большие расстояния от своих источников. Гексабромдифенил потенциально обладает канцерогенными свойствами для организма человека и может быть отнесен к числу веществ, способных вызывать расстройства эндокринной системы.

Ввиду того, что гексабромдифенил подвержен переносу в атмосфере на большие расстояния от источников, ни одна страна или группа стран не в состоянии собственными силами уменьшить загрязнение, вызываемое данным веществом. Региональные действия уже признаны необходимыми, и гексабромдифенил уже подвергнут полному запрету согласно Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Хотя производство и применение гексабромдифенила, как представляется, прекращено в большинстве стран, возможность его возобновления сохраняется. Это могло бы привести к увеличению выбросов вещества в окружающую среду и усилению ее загрязнения им.

Таким образом, исходя из имеющихся данных, представляется вероятным, что гексабромдифенил способен в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния оказывать существенное воздействие на здоровье человека и/или окружающую среду, что обуславливает необходимость принятия мер на глобальном уровне.

Литература

- AMAP (2004): AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2004.
- Ballschmiter K, Zell M (1980): Baseline studies of the global pollution: Occurrence of Organohalogens in pristine European and Antarctic aquatic environments. *Int J Environ Anal Chem* 8:15- 25 (quoted from US ATSDR, 2004).
- Bekesi JG, Anderson HA, Roboz JP, Roboz J, Fischbein A, Selikoff IJ, Holland JF. (1979): Immunologic dysfunction among PBB-exposed Michigan dairy farmers. *Ann NY Acad Sci*, 320:717-728.
- Bekesi JG, Roboz JP, Fischbein A, Mason P. (1987). Immunotoxicology: environmental contamination by polybrominated biphenyls and immune dysfunction among residents of the State of Michigan. *Cancer Detect Prev Suppl* 1:29-37.
- BKH Final Report (2000). Towards the Establishment of a Priority List of Substances for Further Evaluation of their Role in Endocrine Disruption. Prepared for the European Commission, DG Environment. http://europa.eu.int/comm/environment/docum/pdf/bkh_main.pdf
- Blanck HM, Marcu M, Tolbert PE, Rubin C, Henderson AK, Hertzberg VS, Zhang RH, Cameron L. (2000) Age at menarche and tanner stage in girls exposed in utero and postnatally to polybrominated biphenyl. *Epidemiology* 11:641-647
- Darnerud, P.O. (2003): Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*. Volume 29, Issue 6 P. 841-853
- Erdogrul, O. (2005): Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrom...*Environment International*. Volume 31 Issue 5 P. 703-711.
- European Community (1988): Council Regulation (EEC) No 1734/88 of 16 June 1988 concerning export from and import into the Community of certain dangerous chemicals. *Official Journal L* 155, 22.06.1988 p. 2 - 6
- Evenset, A. (2005): Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants. *Environmental Pollution*. Volume 136, Issue 3 P. 419-430.
- Herzke, D. (2005): Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. *Chemosphere*, 61, 441-449.
- Hornung, M. W., E.V. Zabel & R.E. Peterson (1996): Additive Interactions between Pairs of Polybrominated Dibenzop-dioxin, Dibenzofuran, and Biphenyl Congeners in a Rainbow Trout Early Life Stage Mortality Bioassay. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 140, 345-355
- IARC (1978): International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations, Polybrominated Biphenyls, Vol.: 18 (1978) (p. 107)
- IPCS (1994): Environmental Health Criteria 152: Polybrominated biphenyls. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>.
- IPCS (1997): Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants: A General Introduction. IPCS International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Geneva 1994. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>.
- Jaspers, V.L.B., A. Covaci, S. Voorspoels, T. Dauwe, M. Eens & P. Schepens (2006): Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in aquatic and terrestrial predatory birds of Belgium: Levels, patterns, tissue distribution and condition factors. *Environmental Pollution*, 139, 340-352.
- Jaspers, V.L.B., A. Covaci, A. Maervoet, T. Dauwe, S. Voorspoels, P. Schepens & M. Eens (2005): Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in eggs of little owls (*Athene noctua*) from Belgium. *Environmental Pollution*, 136, 81-88.
- Jansson B., L. Asplund, M. Olsson (1987): Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere*, 16, 2343-2349.
- Jansson, B., R. Andersson, L. Asplund, K. Litzén, K. Nylund, U. Sellström, U-B. Uvemo, C. Wahlberg, U. Widequist, T. Odsjö & M. Olsson (1993): Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1163-1174.

Luross, J.M., M. Alae, D.B. Sergeant, C.M. Cannon, D.M. Whittle, K.R. Solomon, D.C.G. Muir (2002): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes. *Chemosphere*, 46, 665-672.

Scheringer, M., M. MacLeod & F. Wegmann (2006): Analysis of four current POP candidates with the OECD P_{ov} and LRTP screening tool. Available at: <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads/>

Thomas, G.O. (2005) Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals... *Environmental Pollution* Volume 133 (2005), Issue 3 P. 581-586

US ATSDR (2004): Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs). 2004. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>

Vorkamp, K. (2004): Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cepphus grylle*) from Marine Pollution Bulletin. Volume 48, Issue 1-2 P. 111-121

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 Концентрации гексабромдифенила (ПБД-153) в организме арктических хищников

Год взятия пробы	Местонахождение	Вид	Ткань	Концентрация мкг/кг липидов
1999-2002	Вост. Гренландия	Белый полярный медведь (<i>Ursus maritimus</i>) ¹	Подкожное сало	33-44
1998	Фарерские о-ва	Глупыш (<i>Fulmarus glacialis</i>) ¹	Жир	16-26
2001	Фарерские о-ва	Обыкновенная гринда (<i>Globicephala melas</i>) ¹	Подкожное сало	8,7-17
< 1987	Северный Ледовитый океан	Кайра (<i>Uria aalge</i>) ²	Мышцы	50 ⁶
2002	Вост. Гренландия	Кольчатая нерпа (<i>Phoca hispida</i>) ¹	Подкожное сало	0,34-0,42
1998-2002	Зап. Гренландия	Кольчатая нерпа (<i>Phoca hispida</i>) ¹	Подкожное сало	н.о.
< 1987	Свальбард	Кольчатая нерпа (<i>Phoca hispida</i>) ²	Подкожное сало	4 ⁶
1981	Свальбард	Кольчатая нерпа (<i>Phoca hispida</i>) ³	Подкожное сало	0,42
< 1988	Свальбард	Виды тюленей ⁴	?(среднее)	0,8
1998	Вост. Гренландия	Малый полосатик (<i>Balaenoptera acutorostrata</i>) ¹	Подкожное сало	0,56-1,2
1999-2001	Баренцево море	Арктический голец (<i>Salvelinus alpinus</i>) ⁵	Мышцы	н.о.-52
1986	Лапландия	Сиг (<i>Coregonus sp.</i>) ²	Мышцы	0,29
2002	Вост. Гренландия	Европейский керчак (<i>Muohocephalus scorpius</i>) ¹	Печень	н.о.
2002	Зап. Гренландия	Европейский керчак (<i>Muohocephalus scorpius</i>) ¹	Печень	н.о.

н.о. = не обнаружено. Пределы обнаружения в источниках четко не установлены.

1: Vorkamp *et al.*, 2004,

2: Jansson *et al.*, 1987,

3: Jansson *et al.*, 1993,

4: Krüger, 1988 (цитируется по ЕНС-152),

5: Evenset *et al.* 2005.

6: FireMaster^(R) ВР-6

Таблица А.2 Концентрации гексабромдифенила (ПБД-153) в биоте по данным из регионов субарктического и умеренного поясов за пределами штата Мичиган

Год взятия пробы	Местонахождение	Вид	Ткань	Концентрация мкг/кг липидов
Водные животные				
1979-85	Балтийское море	Длинномордый тюлень (<i>Halichoerus grypus</i>) ²	Подкожное сало	26
< 1987	Балтийское море	Тюлень обыкновенный (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	Подкожное сало	20
< 1987	~Северное море	Тюлень обыкновенный (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	Подкожное сало	3
< 1987	Балтийское море	Кайра (<i>Uria aalge</i>) ⁷	Мышцы	160
1987-88	Средняя часть атлантического побережья США	Дельфин-афалина (<i>Tursiops truncatus</i>) ⁸	?	14-20
< 1999	Северное море	Беломордый дельфин (<i>Lagenorhynchus albirostris</i>) ¹⁰	?	13 (сырой вес)
1987	Ю. Швеция	Арктический голец (<i>Salvelinus alpinus</i>) ²	Мышцы	0,42
1986	Ботнический зал.	Сельдь (<i>Clupea harengus</i>) ²	Мышцы	0,092
1987	Балтика	Сельдь (<i>Clupea harengus</i>) ²	Мышцы	0,16
1987	Скагеррак	Сельдь (<i>Clupea harengus</i>) ²	Мышцы	0,27
< 1988	Германия	Речные рыбы (average) ¹	?	0,60
< 1988	Балтийское море	Рыбы ¹	?	2,39
< 1988	Северное море	Рыбы ¹	?	1,31
1997	США, Великие озера	Озерная форель (<i>Salvelinus namaycush</i>) (диапазон средних значений) ⁶	Цельная рыба	0,19-2,08
Хищные птицы				
< 1987	Балтийское море	Белохвостый орлан (<i>Haliaeetus albicilla</i>) ⁷	Мышцы	280
1977	США, 29 штатов	Белоголовый орлан (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	Тушка	< 0,03 – 0,07 (сырой вес?)
1977	США, 29 штатов	Белоголовый орлан (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	Мозг	< 0,03 – 0,05 (сырой вес?)
1982-86	Ю. Швеция	Скопа (<i>Pandion haliaeetus</i>), трупы ²	Мышцы	22
2003-2004	Бельгия	7 видов хищных птиц, трупы (диапазон средних значений) ³	Мышцы	2-35
2003-2004	Бельгия	7 видов хищных птиц, трупы (диапазон средних значений) ³	Печень	2-43
1998-2000	Бельгия	Домовый сыч (<i>Athene noctua</i>) ⁵	Невыведенные яйца	1-6
1991-2002	Норвегия	6 видов хищных птиц (диапазон средних значений) ⁴	Невыведенные яйца	0,2-9,4 мкг/кг (сырой вес)
Сухопутные травоядные				
1986	Ю. Швеция	Кролик (<i>Oryctolagus cuniculus</i>) ²	Мышцы	н.о.
1985-1986	Ю. Швеция	Лось (<i>Alces alces</i>) ²	Мышцы	н.о.
1986	С. Швеция	Северный олень (<i>Rangifer tarandus</i>) ²	Нутряное сало (жир)	0,037

н.о. = не обнаружено. Пределы обнаружения в источниках четко не установлены.

1: EHC-152 (IPCS, 1994), 2: Jansson *et al.* 1993, 3: Jaspers *et al.*, 2006, 4: Herzke *et al.*, 2005, 5: Jaspers *et al.*, 2006, 6: Luross *et al.*, 2002, 7: Jansson *et al.* 1987, 8: Kuehl *et al.* 1991 (цитируется по US ATSDR, 2004), 9: Kaiser *et al.*, 1980 (цитируется по US ATSDR, 2004), 10: de Boer *et al.*, 1999 (цитируется по US ATSDR, 2004).

Таблица А.3. Краткое изложение основных результатов токсикологических исследований гексабромдифенила

Особь (исследуемые материалы)	Тип исследования	Последствия	НУНВ/ УННВ	Источник
Крыса, Fischer 344/N (FF-1)	Краткосрочная/острая токсичность, повторяющаяся доза на протяжении 14 дней, 5 суточных доз в неделю	Потеря веса, истощение, гепатотоксичность, ренальные и адrenaльные изменения, атрофия тимуса; некроз селезеночных лимфобластов	1000 мг/кг/с. (НУНВ)	Gupta and Moore 1979 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса	Краткосрочная/острая токсичность, исследование с принудительным введением повторяющейся дозы в течение 10 дней	Сокращение гормонов Т4 в сыворотке щитовидной железы	3 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 1 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Allen-Rowlands <i>et al.</i> 1981 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Sprague Dawley (BP-6)	Исследование с приемом в рационе в течение 30 дней	Увеличение количества и уменьшение размера фолликулов щитовидной железы	0,05 мг/кг/с. (НУНВ)	Akoso <i>et al.</i> 1982 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Мышь В6С3F1 (FF-1)	Краткосрочная/острая токсичность, повторяющаяся доза в течение 14 дней, 5 суточных доз в неделю	Увеличение клеток печени и некроз отдельных клеток	0,3 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Gupta <i>et al.</i> 1981 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Морская свинка (ПБД не установлен)	Исследование с приемом в рационе в течение 30 дней	Вакуолизация и жировое перерождение печени	0,04 мг/кг в.т./с.	Sleight and Sanger 1976, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Мышь, Balb/c) (BP-6)	Краткосрочная/острая токсичность, 10-дневное исследование с пероральным введением	Ослабленная антителиоопосредуемая реакция на бараний эритроцит, атрофия тимуса	130 мг/кг в.т./с (НУНВ)	Fraker and Aust 1978, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Fischer 344/N (FF-1)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 6 месяцев, 5 суточных доз в неделю	Ослабленная лимфопролиферативная реакция и ослабление гиперчувствительности замедленного типа	3 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	Luster <i>et al.</i> 1980 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Макака-резус (FF-1)	Исследование с приемом в рационе в течение 25-50 недель	Потеря веса тела на 34% у взрослого самца, 0% привеса у молодых особей, разрастание клеток слизистой оболочки, хроническое воспаление, острый язвенный колит, алопеция, кератинизация волосяных фолликулов и сальных желез, биохимические превращения и изменения печени	0,73 мг/кг в.т./с. (НУНВ, самцы)	Allen <i>et al.</i> 1978; Lambrecht <i>et al.</i> 1978 (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Sprague Dawley (BP-6)	Исследование с приемом в рационе в течение 7 месяцев	Сокращение гормонов Т3 и Т4 в сыворотке щитовидной железы	0,45 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	Burne <i>et al.</i> 1987, (цитируется по US ATSDR, 2004).

Примечание: FF-1 и BP-6 в первой колонке обозначают FireMaster^(R) FF-1 and FireMaster^(R) BP-6 – ПБД, использовавшиеся при проведении описываемых исследований токсичности.

Таблица А.3 (продолжение) Краткое изложение основных результатов токсикологических исследований гексабромдифенила

Особь (исследуемые материалы)	Тип исследования	Последствия	НУНВ/ УННВ	Источник
Крыса, Fischer 344/N (FF-1)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 25 недель, 5 суточных доз в неделю	Язва желудка, сокращение гормонов Т4 в сыворотке щитовидной железы, заболевания печени и крови, атрофия тимуса, прогрессирующая нефропатия	0,3 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 0.1 мг/кг в.т./с. (УННВ)	NTP 1983, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Sprgue Dawley Holtzman (FF-1)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 4 недели, 5 суточных доз в неделю	Снижение двигательной активности	6 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 3 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Geller <i>et al.</i> 1979, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Sprague Dawley (BP-6)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 6 месяцев, 5 суточных доз в неделю	Замедленное приобретение локомоции и снижение активности потомства	2 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 0.2 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Henck <i>et al.</i> 1994, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Макака-резус (FF-1)		Увеличение продолжительности менструального цикла в 4 случаях из 7; кровотечение при имплантации в 2 случаях из 7. 1 случай смерти плода из 7, 1 мертворождение из 7 случаев, уменьшение веса тела при рождении на 12% и снижения постнатального привеса в 4 из 7 выживших особей.	0,012 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	Lambrech <i>et al.</i> 1978; Allen <i>et al.</i> 1978; 1979, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Wistar (BP-6)	Исследование репродуктивной токсичности продолжительностью в 15 дней, с введением дозы в гестационные дни 0-14	Отсутствие имплантации у 2 из 5 мышей	28,6 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 14.3 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Beaudoin 1979, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Крыса, Sprague Dawley	Исследование на беременных крысах с принудительным кормлением с введением дозы в гестационные дни 7-15	Репродуктивная функция: Задержки открытия влагалища у новорожденных крыс	0,04 мг/кг в.т./с. (УННВ)	Harris <i>et al.</i> (1978) (цитируется по BKH Final Report 2000)
Крыса, Sprague Dawley (BP-6)	Исследование с приемом в рационе в течение 40 дней	Репродуктивные нарушения познавательной способности у потомства через 6 месяцев после пренатального и лактационного воздействия	0,2 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	Henck and Rech 1986, (цитируется по US ATSDR, 2004).

Примечание. FF-1 и BP-6 в первой колонке обозначают FireMaster^(R) FF-1 and FireMaster^(R) BP-6 – ПБД, использовавшиеся при проведении описываемых исследований токсичности.

Таблица А.3 (продолжение) Краткое изложение основных результатов токсикологических исследований гексабромдифенила

Особь (исследуемые материалы)	Тип исследования	Последствия	НУНВ/УННВ	Источник
Крыса, Fischer 344/N (FF-1)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 6 месяцев, 5 суточных доз в неделю на уровне 0, 0,1, 0,3, 1, 3, или 10 мг/кг/сутки	Гепатоцеллюлярная аденома и карцинома, холангиокарцинома (только у самок)	3 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	NTP 1983, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Мышь, B6C3F1 (FF-1)	Исследование с принудительным кормлением продолжительностью в 6 месяцев, 5 суточных доз в неделю на уровне 0, 0,1, 0,3, 1, 3, или 10 мг/кг/сутки	Гепатоцеллюлярная аденома и карцинома	10 мг/кг в.т./с. (НУНВ)	NTP 1983, (цитируется по US ATSDR, 2004)
Мышь, B6C3F1 (FF-1)	Внутриутробное и послеродовое воздействие начиная с гестационного дня 0 и кончая послеродовым днем 56	Гепатоцеллюлярная аденома и карцинома у потомства	1,5 мг/кг в.т./с. (НУНВ) 0,15 мг/кг в.т./с. (УННВ)	NTP 1992, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Человек	Женщины, подвергшиеся случайному воздействию в результате мичиганского инцидента	Взаимосвязь между содержанием ПБД в сыворотке крови и риском заболевания раком молочной железы	Взаимосвязь между содержанием ПБД в сыворотке крови > 2 ppm и риском заболевания раком молочной железы при сравнении с контрольной группой (< 2 ppm),	Henderson <i>et al.</i> 1995, (цитируется по US ATSDR, 2004).
Человек	Жители ферм в штате Мичиган, подвергшиеся случайному воздействию в результате мичиганского инцидента	Существенное снижение иммунологической функции <i>in vitro</i>		Bekesi <i>et al.</i> 1979, 1985 (цитируется по US ATSDR, 2004) Bekesi <i>et al.</i> , 1987
Человек	Женщины, подвергшиеся случайному воздействию в результате мичиганского инцидента	Возможное нарушение овариальной функции исходя из продолжительности менструального цикла и кровотечения		Davis <i>et al.</i> , 2005
Человек	Потомство женщин, подвергшихся случайному воздействию в результате мичиганского инцидента	При грудном вскармливании у девочек, подвергшихся воздействию высоких доз ПБД в утробе матери, менструации начинались раньше	Воздействие при уровнях > или =7 ppm в материнском молоке	Blanck <i>et al.</i> , 2000, (цитируется по US ATSDR, 2004)

Примечание. FF-1 и BP-6 в первой колонке обозначают FireMaster^(R) FF-1 and FireMaster^(R) BP-6 – ПБД, использовавшиеся при проведении описываемых исследований токсичности.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
ИЗОМЕРЫ ГЕКСАБРОМДИФЕНИЛА

Номер ИЮПАК ¹⁰	Наименование	Регистрационный номер КАС ¹¹
	Гексабромдифенил	36355-01-8
128	2,2',3,3',4,4' гексабромдифенил	82865-89-2
129	2,2',3,3',4,5 гексабромдифенил	
130	2,2',3,3',4,5' гексабромдифенил	82865-90-5
131	2,2',3,3',4,6 гексабромдифенил	
132	2,2',3,3',4,6' гексабромдифенил	119264-50-5
133	2,2',3,3',5,5' гексабромдифенил	55066-76-7
134	2,2',3,3',5,6 гексабромдифенил	
135	2,2',3,3',5,6' гексабромдифенил	119264-51-6
136	2,2',3,3',6,6' гексабромдифенил	
137	2,2',3,4,4',5 гексабромдифенил	81381-52-4
138	2,2',3,4,4',5' гексабромдифенил	67888-98-6
139	2,2',3,4,4',6 гексабромдифенил	
140	2,2',3,4,4',6' гексабромдифенил	
141	2,2',3,4,5,5' гексабромдифенил	120991-47-1
142	2,2',3,4,5,6 гексабромдифенил	
143	2,2',3,4,5,6' гексабромдифенил	
144	2,2',3,4,5',6 гексабромдифенил	119264-52-7
145	2,2',3,4,6,6' гексабромдифенил	
146	2,2',3,4',5,5' гексабромдифенил	
147	2,2',3,4',5,6 гексабромдифенил	
148	2,2',3,4',5,6' гексабромдифенил	
149	2,2',3,4',5',6 гексабромдифенил	69278-59-7
150	2,2',3,4',5,6' гексабромдифенил	93261-83-7
151	2,2',3,5,5',6 гексабромдифенил	119264-53-8
152	2,2',3,5,6,6' гексабромдифенил	
153	2,2',4,4',5,5' гексабромдифенил	59080-40-9
154	2,2',4,4',5,6' гексабромдифенил	36402-15-0
155	2,2',4,4',6,6' гексабромдифенил	59261-08-4
156	2,3,3',4,4',5 гексабромдифенил	77607-09-1
157	2,3,3',4,4',5' гексабромдифенил	84303-47-9
158	2,3,3',4,4',6 гексабромдифенил	
159	2,3,3',4,5,5' гексабромдифенил	120991-48-2
160	2,3,3',4,5,6 гексабромдифенил	
161	2,3,3',4,5',6 гексабромдифенил	
162	2,3,3',4',5,5' гексабромдифенил	
163	2,3,3',4',5,6 гексабромдифенил	
164	2,3,3',4',5',6 гексабромдифенил	82865-91-5
165	2,3,3',5,5',6 гексабромдифенил	
166	2,3,4,4',5,6 гексабромдифенил	
167	2,3',4,4',5,5' гексабромдифенил	67888-99-7
168	2,3',4,4',5',6 гексабромдифенил	84303-48-0
169	3,3',4,4',5,5' гексабромдифенил	60044-26-0

(US ATSDR (2004)¹²)

¹⁰ Ballschmiter and Zell 1980.

¹¹ Из ЕНС-152 (IPCS, 1994).

¹² Примечание: Перечень US ATSDR не включает в себя два номера КАС, фигурирующие в ЕНС 192 1997.