



**Программа Организации  
Объединенных Наций по  
окружающей среде**

Distr.: General  
21 November 2006

Russian  
Original: English

---

**Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях**  
**Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей**  
**Второе совещание**  
Женева, 6-10 ноября 2006 года

**Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических  
загрязнителей о работе на его втором совещании**

**Дополнение**

**Характеристика рисков по перфтороктановому сульфонату**

На своем втором совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей принял характеристику рисков по перфтороктановому сульфонату на основе проекта, содержащегося в документе UNEP/POPS/POPRC.2/11. Текст характеристики рисков с поправками приводится ниже. Он не подвергался официальному редактированию.

# **ПЕРФТОРОКТАНОВЫЙ СУЛЬФОНАТ**

## **ХАРАКТЕРИСТИКА РИСКОВ**

Принята Комитетом по рассмотрению стойких органических  
загрязнителей на его втором совещании

**Ноябрь 2006 года**

## СОДЕРЖАНИЕ

Резюме .....	4
1 Введение .....	4
1.1 Химические идентификационные данные предлагаемого вещества .....	4
1.2 Вывод Комитета по рассмотрению соз в отношении информации, полученной в рамках приложения D .....	5
1.3 Источники данных .....	6
1.4 Обобщение имеющейся информации о рисках .....	6
1.5 Статус химического вещества в рамках международных конвенций .....	7
2 Сводная информация по характеристике рисков .....	7
2.1 Источники .....	7
2.1.1 Производство и торговля .....	7
2.1.2 Виды использования .....	8
2.1.3 Высвобождение в окружающую среду .....	11
2.2 Экологическая «судьба» .....	12
2.2.1 Стойкость .....	12
2.2.2 Биоаккумуляция .....	13
2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния .....	15
2.3 Воздействие .....	16
2.3.1 Результаты измерения уровней в окружающей среде .....	16
2.3.2 Биодоступность .....	20
2.4 Оценка опасности по критическим параметрам .....	21
2.4.1 Токсичность для млекопитающих .....	21
2.4.2 Экоотоксичность .....	22
3 Обобщение информации .....	22
4 Заключение .....	24
Литература .....	26

## РЕЗЮМЕ

### 1 ВВЕДЕНИЕ

#### 1.1 Химические идентификационные данные предлагаемого вещества

14 июля 2005 года правительство Швеции внесло предложение о включении перфтороктанового сульфоната (ПФОС) и 96 родственных ПФОС веществ в приложение А к Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ).

Химическое наименование: перфтороктановый сульфонат (ПФОС)

Молекулярная формула:  $C_8F_{17}SO_3^-$

Являясь анионом, ПФОС не имеет собственного номера КАС. Исходная сульфокислота имеет признанный номер КАС (№ КАС 1763-23-1). Некоторые примеры его солей, имеющих коммерческое значение, перечислены ниже.

Калийная соль (No. КАС 2795-39-3)

Соль диэтаноламина (No. КАС 70225-14-8)

Аммониевая соль (No. КАС 29081-56-9)

Литиевая соль (No. КАС 29457-72-5)

Строение:

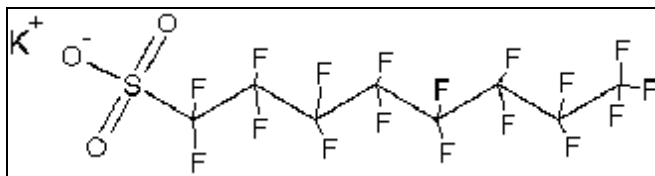


Рис. 1. Строение ПФОС на примере его калийной соли

ПФОС представляет собой полностью фторированный анион, обычно используемый в виде соли или включаемый в состав более крупных полимеров. ПФОС и тесно связанные с ним соединения, содержащие примеси ПФОС или вещества, способные образовывать ПФОС, входят в широкое семейство перфторалкилированных сульфонатов. Меры ЕС по регулированию ПФОС относятся ко всем молекулам с молекулярной формулой  $C_8F_{17}SO_2Y$ , где  $Y=OH$ , металлу или иной соли, галиду, амиду и иным производным, включая полимеры (Европейский союз, 2006 год).

В таблице 1 указаны физические и химические свойства калийной соли ПФОС.

Таблица 1. Физические и химические свойства калийной соли ПФОС (если не указано иное, приводятся данные ОЭСР за 2002 год)

Параметр	Описание/значение
Вид при нормальной температуре и давлении	Белый порошок
Молекулярный вес	538 г/моль
Давление паров	$3,31 \times 10^{-4}$ Па
Водорастворимость в чистой воде	519 мг/л ( $20 \pm 0,5^\circ C$ ) 680 мг/л (24 - $25^\circ C$ )
Температура плавления	$>400^\circ C$
Температура кипения	Измерению не поддается
Log $K_{ow}$	Измерению не поддается
Коэффициент разделения «воздух-вода»	$<2 \times 10^{-6}$ (ЗМ, 2003)
Константа Генри	$3,09 \times 10^{-9}$ атм $m^3$ /моль чистой воды

ПФОС может образовываться при распаде (под воздействием микроорганизмов в природной среде или в ходе метаболических процессов в более крупных организмах) связанных с ним веществ, т. е. молекул, имеющих в своем составе ПФОС-группу, изображенную на рис. 1. Хотя итоговый вклад отдельных связанных с ПФОС

веществ в общие концентрации ПФОС в окружающей среде прогнозировать нелегко, существует возможность того, что любая молекула, содержащая ПФОС-группу, является потенциальным прекурсором ПФОС.

Большинство связанных с ПФОС веществ представляют собой полимеры с большим молекулярным весом, в которых ПФОС является лишь одной из составных частей самого полимера и конечного продукта (ОЭСР, 2002 год). Понятие связанных с ПФОС веществ в разных контекстах трактуется не вполне одинаково, и на сегодняшний день списков таких веществ существует несколько (таблица 3). Они содержат различные количества связанных с ПФОС веществ, считающихся потенциально способными расщепляться с образованием ПФОС. Эти списки в разной степени дублируют друг друга в зависимости от того, о каких именно веществах идет речь, и оттого, насколько повторяется содержание национальных перечней существующих химических веществ.

**Таблица 2. Количества связанных с ПФОС веществ, фигурирующие в предложениях министерства окружающей среды, продовольствия и по делам сельских районов (МОСПС) Соединенного Королевства, АОС США, ОЭСР, ОСПАР и Канады**

Источник	Количество связанных с ПФОС веществ
RPA и BRE (2004)	96
АОС США (2002, 2006)	88 <sup>1</sup> + 183 <sup>1</sup>
ОЭСР (2002)	172 <sup>1</sup> (22 класса перфторалкилированных сульфонатов)
ОСПАР (2002)	48
Министерство окружающей среды Канады (2004)	57

<sup>1</sup> В перечень включены перфторированные вещества с различной длиной углеродной цепи.

Образовывать ПФОС и тем самым усугублять создаваемую им проблему загрязнения способны многие вещества. Недавно (в 2004 году) МОСПС Соединенного Королевства RPA и BRE предложило перечень из 96 связанных с ПФОС веществ. Свойства этих 96 веществ, однако, по большей части не определены. Согласно данным компании "3М" (информация, представленная в секретариат Стокгольмской конвенции (СК) за 2006 год), они могут весьма различаться по таким экологическим свойствам, как растворимость, стойкость, возможность поглощения живыми организмами и подверженность метаболизму. Тем не менее, согласно документу Соединенного Королевства считается, что конечным продуктом разложения всех этих веществ является ПФОС (RPA и BRE, 2004 год).

В оценке экологического риска, подготовленной министерством окружающей среды Канады, прекурсоры ПФОС определяются как вещества, содержащие перфтороктилсульфонильную группу ( $C_8F_{17}SO_2$ ,  $C_8F_{17}SO_3$  или  $C_8F_{17}SO_2N$ ) и подверженные преобразованию или распаду, продуктом которых является ПФОС (Министерство окружающей среды Канады, 2006 год). Термин «прекурсор» относится примерно к 51 веществу, указанному в данной экологической оценке, но не только к ним. Список этих веществ не претендует на исчерпывающий характер, поскольку прекурсорами ПФОС могут быть и другие перфторированные алкильные соединения. Упомянутая информация была собрана путем опроса производителей, получения заключений экспертов и проведения расчетов по модели САТАВОЛ, в ходе которых 256 перфторированных алкильных соединений были рассмотрены с целью определить, подвержены ли химическому и/или биохимическому разложению перфторированные компоненты каждого из этих веществ, и следует ли ожидать, что конечным перфторированным продуктом их разложения будет ПФОС. Хотя эффект суммирования концентраций ПФОС и его прекурсоров в ходе оценки не рассматривался, считается признанным фактом, что прекурсоры ПФОС способствуют повышению итоговых концентраций этого вещества в окружающей среде. Прекурсоры могут также играть весьма существенную роль в случае их переноса на большие расстояния и последующего разложения с образованием ПФОС в отдаленных районах, таких как арктические территории Канады.

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

На своем первом совещании, состоявшемся в Женеве 7-11 ноября 2005 года, Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей (КРОЗ) изучил информацию, полученную в рамках приложения D, и пришел к выводу, что информация по ПФОС отвечает указанным в приложении D критериям отбора (решение КРОЗ-1/7: перфтороктановый сульфонат).

### 1.3 Источники данных

В настоящем документе по ПФОС использована главным образом информация, собранная для доклада по оценке опасности, который был подготовлен Соединенным Королевством и США в рамках ОЭСР, а также для стратегии Соединенного Королевства по снижению риска:

*OECD (2002) Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 21 November 2002.*

*RPA и BRE (2004) Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.*

В доклад также включена информация по данной теме, опубликованная в открытой научной литературе за последнее время (по май 2006 года). Данные, которые поступили от Сторон и наблюдателей и были приняты во внимание, также указаны в докладе в той мере, в которой они содержат новую информацию.

### 1.4 Обобщение имеющейся информации о рисках

Оценка опасных свойств ПФОС, подготовленная ОЭСР в 2002 году, содержит вывод о том, что присутствие и стойкость ПФОС в окружающей среде, а также его токсичность и способность к биоаккумуляции дают основания для беспокойства его воздействием на окружающую среду и здоровье человека.

Необходимость повышенного внимания к ПФОС вытекает из оценки экологического риска, подготовленной Британским агентством по охране окружающей среды и обсуждавшийся государствами – членами ЕС в рамках Положения о существующих веществах (ESR DIR 793/93).

Окончательные оценки ПФОС, его солей и прекурсоров, подготовленные министерствами окружающей среды и здравоохранения Канады, были опубликованы в июле 2006 года. Оценка экологического риска содержит вывод о том, что ПФОС, его соли и прекурсоры причиняют непосредственный или долгосрочный вред окружающей среде (министерство окружающей среды Канады, 2006 год).

ЕС недавно принял решение об ограничениях на сбыт и применение ПФОС (Европейский союз, 2006, год). Данная мера относится к кислоте ПФОС, его солям и производным ПФОС, включая полимеры ПФОС. Решение запрещает поставки на рынок и применение этих соединений как вещества или составной части препаратов, если его концентрация равна или превышает 0,005 процента по массе. Более того, запрещаются полуфабрикаты и изделия, содержание ПФОС в которых превышает 0,1 процента по массе. В то же время, в решении допускаются некоторые исключения, включая некоторые виды применения в фотолитографических процессах, в фотопокрытиях и в гальванических покрытиях, гидравлических жидкостях для авиации и в средствах пенного пожаротушения, которые уже имеются на рынке.

Соединенным Королевством и Швецией предложена следующая классификация ПФОС в рамках ЕС (2005 год):

T Токсично

R40 Категория канцерогенности 3; имеются ограниченные данные о канцерогенном воздействии.

R48/25 Токсично: опасность серьезных вредных последствий для организма при длительном приеме внутрь.

R61 Возможность вредного воздействия на детей в пренатальный период.

R51/53 Токсично для водных организмов: может оказывать долгосрочное неблагоприятное воздействие в водной среде.

В Норвегии в настоящее время рассматривается предложение о введении запрета на использование средств пенного пожаротушения, содержащих ПФОС и связанные с ПФОС соединения, что на сегодняшний день является основным видом применения этих соединений в Норвегии.

Агентство США по охране окружающей среды (АООС) завершило в 2002 году разработку двух документов из серии «Инструкции по важным новым видам применения» (ИВНП), согласно которым компании обязаны заблаговременно информировать АООС о планах производства или импорта 88 связанных с ПФОС веществ, включенных в соответствующий перечень. В марте 2006 года АООС выступило с инициативой принятия еще одной ИВНП в рамках статьи 5 (а)(2) Закона о контроле за токсичными веществами (ЗКТВ), которая охватывала бы 183 других перфторалкилированных сульфоната с углеродной цепью длиной пять или более атомов. Тогда же, в марте 2006 года, АООС предложило внести поправку в Постановление об исключениях для полимеров, отменяющую исключения в отношении полимерных соединений, молекулы которых содержат

определенные перфторалкильные группы с длиной цепи CF<sub>3</sub>- или более, и требующую уведомления о таких полимерах как о новых химических веществах.

## 1.5 Статус химического вещества в рамках международных конвенций

ОСПАР: в июне 2003 года ПФОС был включен в перечень веществ, в отношении которых необходимы первоочередные меры.

Протокол по стойким органическим загрязнителям к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (КТЗВБР): Исполнительный орган ДОКТОБР ЕЭК ООН постановил, что ПФОС считается СОЗ в соответствии с Протоколом по СОЗ, и просил целевую группу ЕЖКООН по СОЗ продолжать рассмотрение этого вещества и стратегии его регулирования.

## 2 СВОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ПО ХАРАКТЕРИСТИКЕ РИСКОВ

### 2.1 Источники

#### 2.1.1 Производство и торговля

Основной технологией производства ПФОС и связанных с ПФОС веществ является электрохимическое фторирование (ЭХФ); эта технология использовалась компанией «ЗМ», до 2000 года являвшейся главным мировым производителем ПФОС и связанных с ним веществ.

- *Прямое фторирование, электрохимическое фторирование (ЭХФ):*  

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{Cl} + 18 \text{HF} \rightarrow \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F} + \text{HCl} + \text{побочные продукты}$$

Образующийся в ходе этой реакции перфтороктансульфонилфторид (ПФОСФ)<sup>1</sup> является основным промежуточным продуктом в процессе синтеза ПФОС и связанных с ПФОС веществ. Технология ЭХФ позволяет получить смесь изомеров и гомологов, содержащую примерно 35-40% ПФОСФ с нормальной цепью из восьми атомов углерода. При этом в состав поставлявшегося на рынок ПФОСФ входили около 70% молекул ПФОСФ с нормальной линейной цепью и 30% примесей в виде производных ПФОСФ с разветвленной цепью. К моменту прекращения производства общее количество ПФОСФ, произведенное компанией «ЗМ» в глобальном масштабе, достигло, согласно оценкам, 13 670 тонн (за период с 1985 по 2002 год); максимальный годовой объем производства был зафиксирован в 2000 году и составил 3700 метрических тонн ПФОС и связанных с ПФОС веществ (данные за 2006 год, представленные компанией «ЗМ» в секретариат СК). Из ПФОСФ путем последующей реакции с метил- или этиламином может быть получен N-этил- и N-метил-перфтороктансульфамид, а затем, посредством реакции с этиленкарбонатом – N-этил- и -метил-перфтороктансульфамидэтанол (N-ЭтФОСЭ и N-МеФОСЭ). N-ЭтФОСЭ и N-МеФОСЭ являлись базовыми соединениями, на которых основывался целый ассортимент продукции компании «ЗМ». Химический или ферментативный гидролиз ПФОСФ ведет к образованию ПФОС (ЗМ, 1999 год).

Другими технологиями производства перфторалкилированных соединений являются теломеризация и олигомеризация. Однако о том, насколько широко эти методы применяются для производства ПФОС и связанных с ПФОС веществ, судить трудно.

16 мая 2000 года компания «ЗМ» объявила о своем решении добровольно свернуть производство ПФОС и связанных с ПФОС веществ начиная с 2001 года. К концу 2000 года компания сократила их выпуск на 90%, а в начале 2003 года они были сняты с производства полностью.

Добровольный отказ «ЗМ» от производства ПФОС привел к сокращению применения связанных с ПФОС веществ. Это было связано не только с сокращением их поставок (в то время компания «ЗМ» владела крупнейшими в мире мощностями по производству веществ, связанных с ПФОС), но и с инициативами в рамках соответствующих отраслей промышленности по снижению зависимости компаний от этих продуктов.

Агентством США по охране окружающей среды (АООС США) был составлен список компаний из других стран, считающихся поставщиками связанных с ПФОС веществ на мировой рынок. Шесть таких предприятий (не считая завода «ЗМ» в Бельгии) расположены в Европе, шесть – в Азии (из них четыре в Японии) и одно – в Латинской Америке (ОЭСР, 2002 года). Возможно, однако, что этот перечень является неполным или не учитывает последних изменений.

По данным за 2006 год, недавно представленным Японией в секретариат Стокгольмской конвенции, ПФОС в количестве от 1 до 10 тонн до сих пор выпускается на одном из японских предприятий (2005 год). В

<sup>1</sup> В докладе ОЭСР за 2002 год для обозначения перфтороктансульфонилфторида используется аббревиатура ПОСФ.

сообщении Бразилии указано, что в этой стране производится литиевая соль ПФОС, но что никаких количественных данных о ее производстве не имеется.

### 2.1.2 Виды использования

Перфторированные вещества с карбоцепной структурой, включая ПФОС, являются жиро- и водоотталкивающими. Поэтому связанные с ПФОС соединения применяются для различных целей в качестве поверхностно-активных веществ. Чрезвычайная стойкость этих соединений позволяет использовать их при высоких температурах, а также в присутствии сильных кислот или щелочей. Причиной этой стойкости является исключительная прочность фторуглеродных связей.

Имеется подтвержденная информация о том, что связанные с ПФОС вещества в прошлом применялись в США и ЕС для следующих целей:

- составы для пенного пожаротушения;
- ковровые покрытия;
- кожаные изделия/одежда;
- ткани/обивка;
- бумага и упаковочные материалы;
- покрытия и добавки к ним;
- моющие и чистящие средства промышленного и бытового назначения;
- пестициды и инсектициды.

В ходе исследования, проведенного в Соединенном Королевстве (RPA и BRE, 2004 год), была получена подробная информация о продолжающемся применении связанных с ПФОС веществ в следующих областях:

- имеющиеся запасы составов для пенного пожаротушения;
- фотопромышленность;
- фотолитография и производство полупроводников;
- гидравлические жидкости;
- покрытие металлических поверхностей.

Приведенный перечень видов использования относится к Соединенному Королевству, но считается характерным и для всего ЕС. Однако нельзя исключить различий в современном характере использования этих веществ в разных странах Европейского союза.

В Канаде ПФОС и его прекурсоры не производятся, а импортируются для канадских потребителей в виде химикатов или готовых продуктов. Они также могут входить в состав импортных изделий обрабатывающей промышленности. По имеющимся оценкам, основная часть ПФОС находит применение в водо-, масло-, грязе- и жироталкивающих составах (например, для обработки тканей, кожи, бумаги, упаковочных материалов, ковров и настилов), а также в качестве поверхностно-активных веществ (например, в составе огнегасящей пены и в качестве присадок к покрытиям) (Environment Canada, 2006).

В США ПФОС и его прекурсоры не производятся, но могут импортироваться в виде химикатов или готовых продуктов для ограниченного числа целей, на которые не распространяются принятые постановления. К ним относятся использование в виде противозерозионных присадок к жидкостям для авиационных гидравлических систем, в составе фоторезистов, в том числе в качестве фоточувствительных генераторов кислоты или поверхностно-активных веществ, а также в качестве одного из ингредиентов просветляющего покрытия, используемого в электронике и микроприборостроении для изготовления полупроводников и аналогичных деталей микрофотолитографическим методом; использование в покрытиях для уменьшения поверхностного натяжения, электростатических свойств и адгезионной способности при производстве аналоговых и цифровых фото- и киноплёнок, фотобумаги и контактных пластин, в роли поверхностно-активного вещества в составах для обработки кино- и фотопленок, а также в качестве промежуточного продукта исключительно при производстве химических веществ, предназначенных только для вышеперечисленных целей. В прошлом ПФОС и его прекурсоры использовались, кроме того, как поверхностно-активные компоненты огнегасящей пены и чистящих средств промышленного и бытового назначения, для обработки ковров, тканей, кожаных изделий и бумаги и в качестве одного из ингредиентов инсектицидной приманки для борьбы с термитами и муравьями. Запасы ПФОС и содержащих его продуктов, имевшиеся в наличии на момент принятия в 2002 году соответствующих постановлений в США, было разрешено использовать для любых целей, не



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

В таблице ниже приведены оценки современного спроса на связанные с ПФОС вещества для вышеперечисленных целей в странах ЕС (RPA и BRE, 2004).

Оценка современного (на 2004 год) спроса на связанные с ПФОС вещества в странах ЕС	
Отрасль промышленности	Количество (кг/год)
Фотопромышленность	1000
Фотолитография и производство полупроводников	470
Гидравлические жидкости	730
Покрытие для металлических поверхностей	10 000

В отчете о проведенном ОЭСР в 2004 году исследовании на тему производства и применения ПФОС и связанных с ним веществ (опубликован в 2005 году) данные, относящиеся к ПФОС, трудно отделить от данных по другим перфторалкилированным сульфонатам.

### Средства пенного пожаротушения

Средства пенного пожаротушения можно разделить на две основные категории:

- фторсодержащие пенные составы (некоторые из которых состоят из веществ, связанных с ПФОС);
- пенные составы, не содержащие фтора.

После того, как компания «ЗМ» объявила о добровольном прекращении ею производства связанных с ПФОС веществ, содержание ПФОС в составах для пенного пожаротушения стало постепенно снижаться (RPA и BRE, 2004 год). В прошлом ПФОС как таковой импортировался в Канаду преимущественно в виде калийной соли, использовавшейся в составе огнегасящей пены (Environment Canada, 2006). Канадой было указано также, что имеющиеся запасы составов для пенного пожаротушения, содержащих ПФОС, могут быть постоянным источником утечки значительных количеств этого вещества.

По данным исследования, проведенного в США Коалицией производителей пенных огнегасящих средств, имеющиеся в этой стране запасы пленкообразующих пенных составов на водной основе достигают в общей сложности 9,9 млн. галлонов; примерно 45% из них составляют выпущенные до 2003 года продукты на базе ПФОС, а остальные 55% – составы на базе теломера.

### Защитная обработка тканей, ковров и кожаных изделий

Связанные с ПФОС вещества использовались для придания грязе-, жиро- и водоотталкивающих свойств тканям, предметам одежды, домашней мебели и обивочным материалам, ковровым покрытиям и изделиям из кожи. После того, как компания «ЗМ» прекратила выпускать подобную продукцию, связанные с ПФОС вещества стали значительно меньше использоваться для этих целей (PPA и BRE, 2004 год).

### Защитная обработка бумаги и упаковочных материалов

Связанные с ПФОС вещества использовались в упаковочной и целлюлозно-бумажной промышленности для придания жиро-, масло- и водоотталкивающих свойств бумаге, картону и другим материалам, используемым для упаковки продуктов питания и в различных промышленных целях. По данным компании «ЗМ», фторсодержащие химикаты применялись при производстве как материалов, контактирующих с пищевыми продуктами (тарелки, емкости для продуктов питания, пакеты и обертки), так и других видов продукции (складных картонных коробок, другой тары, безуглеродных копировальных бланков и маскировочной бумаги). После того, как компания «ЗМ» прекратила выпуск соответствующей продукции, связанные с ПФОС вещества стали значительно меньше использоваться для этих целей (RPA и BRE, 2004 год).

### Покрытия и присадки к ним

По сведениям, полученным от компании «ЗМ», до принятия ею решения о добровольном свертывании производства ПФОС эта компания поставляла на рынок фторсодержащие полимерные покрытия и присадки, применявшиеся в неразбавленном виде или после разбавления водой либо бутилацетатом для придания грязе- и водоотталкивающих свойств различным поверхностям (в том числе интегральным схемам и фотопленкам) (RPA и BRE, 2004). Содержание остаточных фторуглеродов в этих полимерах составляло не более 4%.

Водорастворимые покрытия использовались также для защитной обработки керамической плитки, мраморных и бетонных поверхностей. Вопрос о том, в состав каких именно из этих продуктов входили связанные с ПФОС вещества, остается неясным.

Проведенный в Великобритании опрос членов Британской федерации изготовителей покрытий (BCF) показал, что связанные с ПФОС вещества очень мало используются для этих целей (RPA и BRE, 2004 год).

#### **Чистящие средства (поверхностно-активные вещества) промышленного и бытового назначения**

Продукты на основе ПФОС, выпускавшиеся в прошлом компанией «ЗМ», поставлялись ряду производителей готовой химической продукции, которые использовали их для улучшения смачивающих свойств составов на водной основе, предлагавшихся на рынке в качестве щелочных моющих средств, мастики для натирания полов (для лучшего смачивания и выравнивания), очищающих средств для зубов и полости рта, а также шампуней. Несколько видов такой продукции (щелочные моющие средства, мастики для пола, шампуни) предназначались для потребителей; ряд наименований поставлялся также эксплуатационно-техническим службам и коммерческим структурам. Многие щелочные моющие средства были рассчитаны на аэрозольное применение.

Информация, полученная в результате проведенных опросов производителей моющих средств в Великобритании, не содержит сведений об использовании связанных с ПФОС веществ в составе такой продукции, предназначенной как для промышленного, так и для бытового использования. Основываясь на сведениях, занесенных в реестры промышленной продукции, Шведская государственная инспекция по химическим веществам (КемИ) указывает, что в Швеции связанные с ПФОС вещества до сих пор используются как в промышленности, так и в быту (RPA и BRE, 2004).

#### **Фотопромышленность**

Химические вещества на базе ПФОС, включаемые в рецептуру составных покрытий для обработки фотопленки, фотобумаги и контактных пластин, выполняют следующие функции (RPA и BRE, 2004):

- поверхностно-активные вещества;
- антистатическая обработка;
- антифрикционная обработка;
- придание грязеотталкивающих свойств;
- противoadгезионная обработка.

#### **Фотолитография и производство полупроводников**

##### ***Фоторезист***

Технология производства полупроводников включает до 500 операций и состоит из четырех основных физических процессов:

- имплантация;
- осаждение;
- травление;
- фотолитография.

Стадия фотолитографии наиболее важна для успеха всех остальных операций, как и процесса в целом. На этой стадии формируются и изолируются друг от друга переходы и транзисторы, образуются металлические межсоединения, определяется конфигурация цепей, входящих в состав транзисторов, и происходит объединение всех деталей в единую схему. Как указывается в литературе, к процессу фотолитографии относится 150 из упомянутых выше 500 операций. Технология фотолитографии также играет важную роль в миниатюризации полупроводников (RPA и BRE, 2004).

ПФОС применяется в качестве светочувствительного генератора кислоты (PAG) для так называемого «химического усиления», посредством которого чувствительность фоторезиста повышается до уровня, позволяющего получать путем травления схемы с меньшим размером деталей, чем длина световой волны.

##### ***Просветляющее покрытие***

Ряд производителей поставляют просветляющие покрытия для верхней (TARC) и нижней (BARC) поверхностей фоторезиста, работающего в диапазоне глубокого ультрафиолета (DUV). Они представляют собой тонкую пленку, наносимую на поверхность фоторезиста для уменьшения ее светоотражающей

способности: технология их нанесения и принцип действия во многом аналогичны просветлению линз для очков и фотоаппаратуры.

### **Жидкости для гидравлических систем в авиации**

Первоначально гидравлические системы стали применяться в авиации для усиления тормозов. С появлением более мощных и высокоскоростных самолетов возникла потребность в расширенном применении гидравлических жидкостей. Участившиеся в 1940-е годы случаи их возгорания сделали очевидной необходимость разработки более огнестойких составов. Первая такая жидкость была создана примерно в 1948 году, когда для повышения огнестойкости начали использоваться химические свойства фосфатных эфиров.

Принцип действия перфторированных анионов основан на изменении электрического потенциала металлических поверхностей, что позволяет предотвратить их электрохимическое окисление при взаимодействии с интенсивным потоком жидкости (RPA и BRE, 2004). Гидравлические жидкости, в которых используется технология фосфатных эфиров и содержатся присадки на базе перфторированных анионов, присутствуют сегодня во всех гражданских самолетах и широко применяются в военной и коммерческой авиации разных стран мира. Ими пользуются все самолетостроительные компании (RPA и BRE, 2004).

### **Покрытие металлических поверхностей**

В этой области связанные с ПФОС вещества применяются главным образом при хромировании, анодировании и кислотном травлении. Они снижают поверхностное натяжение электролита, мешая выделению паров хромовой кислоты из раствора в окружающей воздух (RPA и BRE, 2004).

### **Прочие виды использования**

По имеющейся информации, ПФОС также использовался или используется при производстве такой продукции, как пестициды, медицинские товары, поверхностно-активные вещества для горнодобывающей и нефтяной промышленности, огнезащитные и клейкие составы. На сегодняшний день считается, что масштабы такого использования незначительны по сравнению с другими известными видами применения ПФОС, и поэтому далее оно в данной характеристике не рассматривается.

#### **2.1.3 Высвобождение в окружающую среду**

О выбросах и путях попадания ПФОС в окружающую среду на сегодняшний день известно очень немного. Поскольку в естественных условиях ПФОС в природе не встречается, присутствие этого вещества в окружающей среде является следствием антропогенной деятельности по его производству и применению.

Вероятность высвобождения ПФОС и связанных с ним веществ в окружающую среду существует на всех стадиях их жизненного цикла. Оно может иметь место в ходе производства этих веществ, при изготовлении содержащей их товарной продукции, в процессе ее сбыта и использования в промышленности и в быту, а также на свалках и очистных сооружениях, куда попадает использованная продукция (ЗМ, 2000).

Крупным источником локального загрязнения окружающей среды перфтороктановым сульфонатом являются промышленные предприятия. В процессе производства может происходить утечка в атмосферу летучих веществ, связанных с ПФОС. ПФОС и связанные с ним вещества также могут выделяться из сточных вод (ЗМ, 2000). Данные о большом объеме локальных выбросов содержатся в одном из исследований, в ходе которого крайне высокие концентрации ПФОС были обнаружены в организме лесных мышей, отловленных в непосредственной близости от завода компании «ЗМ» по производству фторированных соединений в Антверпене, Бельгия (Hoff *et al.*, 2004). Высокое содержание ПФОС отмечалось также в печени и крови рыб в реке Миссисипи вблизи от другого аналогичного предприятия «ЗМ» в Коттедж-Гроув, шт. Миннесота (MPCA, 2006).

Выяснилось также, что утечка ПФОС в окружающую среду имеет место на учебно-тренировочных полигонах пожарной охраны, так как ПФОС входит в состав огнегасящей пены. Высокие концентрации ПФОС были зафиксированы в заболоченной местности близ такого полигона в Швеции (Swedish EPA, 2004), а также в грунтовых водах в районе объекта в США, на котором обрабатывались противопожарные мероприятия (Moody *et al.*, 2003).

Изучение применения ПФОС и связанных с ним соединений, проведенное в Норвегии в 2005 году, показало, что около 90% этих веществ используется в огнетушителях (информация за 2006 год, представленная в секретариат СК). Объем выбросов ПФОС в связи с его применением в огнетушителях за период с 1980 по 2003 год оценивается не менее чем в 57 тонн (в 2002 году – 13-15 тонн). Хранящиеся в Норвегии неиспользованные запасы пенных составов для огнетушителей, согласно оценкам, составляют как минимум

1,4 млн. литров, что соответствует приблизительно 22 тоннам ПФОС. Объем выбросов, имевших место в 2002 году в муниципальном секторе Норвегии, оценивается в 5-7 тонн (информация за 2006 год, представленная в секретариат СК).

По данным Ассоциации производителей полупроводников (СИА), использование ПФОС при изготовлении полупроводниковых деталей будет приводить в странах ЕС к ежегодному попаданию в окружающую среду 43 кг этого вещества (информация за 2006 год, представленная СИА в секретариат Стокгольмской конвенции). Это соответствует 12% общего количества ПФОС, используемого для этих целей. Выбросы ПФОС при производстве полупроводников в США предположительно находятся на аналогичном уровне (SIA, 2006).

Была проведена оценка количества сульфонов перфторированных соединений, включая ПФОС и связанные с ним вещества, попадающих в окружающую среду при использовании различных видов продукции (3M Speciality Materials, 2002). Например, при чистке одежды, обработанной потребительскими защитными составами, с нее в течение двух лет удаляется, согласно расчетам, 73% этих составов. При использовании аэрозольных баллонов в атмосферу улетучивается, по оценкам, 34% продукта, а еще до 12,5% его остается в отработавших баллонах на момент их удаления.

Один из путей высвобождения ПФОС и связанных с ПФОС веществ в окружающую среду лежит через станции очистки сточных вод и свалки, где их концентрация, по данным наблюдений, превышает фоновую. Распространяясь за пределы очистных сооружений, ПФОС частично адсорбируется на отложениях и органике. Значительная его часть может в итоге попасть в почву сельскохозяйственных угодий, если для ее удобрения используется канализационный осадок. Таким образом, основными экологическими средами, в которых распространяется ПФОС, считаются вода, отложения и почва (RIKZ, 2002).

Распространение ПФОС в окружающей среде предположительно происходит путем переноса поверхностными водами или океанскими течениями (Yamashita *et al.*, 2005, Caliebe *et al.*, 2004), атмосферного переноса (летучих веществ, связанных с ПФОС), осаждения на частицах (в воде, отложениях или воздухе), а также через живые организмы (ЗМ, 2003а).

Одна из серьезных трудностей при оценке количеств ПФОС, высвобождающихся в окружающую среду, связана с тем, что ПФОС может образовываться путем разложения связанных с ПФОС веществ. О темпах и масштабах этого процесса на сегодняшний день ничего не известно. Исследование, проведенное на станциях по очистке сточных вод в Швеции, показало, что концентрации ПФОС на выходе очистных сооружений выше тех, которые присутствуют в подаваемых на эти сооружения канализационных стоках; это может указывать на то, что ПФОС образуется из связанных с ним веществ (Posner and Järnberg, 2004).

## 2.2 Экологическая «судьба»

### 2.2.1 Стойкость

ПФОС обладает исключительной стойкостью. Он не подвергается ни гидролизу, ни фотолузу, ни биоразложению в окружающей среде ни при каких условиях, проверенных экспериментально (OECD, 2002).

Процесс гидролиза ПФОС в водной среде был исследован в соответствии с протоколом 835.2210 отдела по мерам предупреждения, пестицидам и токсичным веществам (ОППТВ) АООС США. Исследование проводилось при различных уровнях pH – от 1,5 до 11,0 – и температуре 50°C, что должно было способствовать гидролизу, однако никаких признаков разложения ПФОС не наблюдалось. Был сделан вывод, что период полураспада ПФОС превышает 41 год.

Фотолузу ПФОС в водной среде исследовался в соответствии с протоколом 835.5270 ОППТВ АООС США. Признаков прямого или косвенного фотолуза не наблюдалось ни при каких экспериментальных условиях. Расчеты показали, что период полураспада ПФОС в условиях косвенного фотолуза при 25°C должен превышать 3,7 года.

В ходе целого ряда экспериментов ПФОС исследовался на биоразложение. Авторы нескольких исследований наблюдали за аэробным биоразложением ПФОС в активированном канализационном осадке, культурах отложений и почвенных культурах. Был также поставлен опыт по анаэробному биоразложению в канализационном осадке. Ни в одном из этих исследований никаких признаков биоразложения зафиксировано не было.

Результаты моделирования с помощью программы CATAVOL, имитирующий процесс микробиологического разложения, а также мнения экспертов указывают на то, что продуктами биоразложения более 99% из 171 исследованных перфторированных веществ должны быть крайне стойкие перфторированные кислоты. 109 из них должны в конечном счете преобразовываться в перфторированные сульфоновые кислоты, включая ПФОС, а 61 – в перфторированные карбоновые кислоты (Dimitrov *et al.*, 2004).

Единственный известный на сегодняшний день способ разложения ПФОС – это сжигание при высоких температурах в соответствующем технологическом режиме (ЗМ, 2003а). О возможности его разложения при низкотемпературном сжигании ничего не известно.

### 2.2.2 Биоаккумуляция

Следует отметить, что типичная для многих стойких органических загрязнителей «классическая» схема распределения и последующей аккумуляции в жировых тканях для ПФОС не характерна из-за его гидрофобных и липофобных свойств. Вместо этого ПФОС связывается преимущественно с белками плазмы, такими как альбумин и  $\beta$ -липопротеины (Kerstner-Wood *et al.*, 2003), а также белками печени, в частности с белком, связывающим жирные кислоты (L-FABP; Luebker *et al.*, 2002). В силу своих физико-химических особенностей ПФОС, вероятно, отличается от других СОЗ и по механизму биоаккумуляции.

В ходе исследования, проводившегося согласно протоколу 305 ОЭСР, изучался процесс биоаккумуляции ПФОС в организме синезаберного солнечника (*Lepomis macrochirus*). При этом кинетический коэффициент биоконцентрации (ККБК) для всего организма оказался равным 2796 (ЗМ, 2002).

Коэффициенты биоконцентрации (КБК) для печени и плазмы крови радужной форели (*Oncorhynchus mykiss*), рассчитанные в ходе другого исследования, составили, соответственно, 2900 и 3100 (Martin *et al.*, 2003).

Очевидно, что сами по себе эти значения КБК, строго говоря, ниже количественного критерия по КБК, установленного в приложении D к Стокгольмской конвенции (согласно полученным данным, КБК во всех случаях меньше 5000), однако, как отмечалось выше, в данном конкретном случае этот количественный параметр может недостаточно точно отражать способность вещества к биоаккумуляции. Полученные в разных регионах результаты мониторинга концентраций ПФОС в организме хищников, занимающих верхнее положение в пищевой цепи, указывают на резко повышенные уровни содержания этого вещества и свидетельствуют о его выраженной склонности к биоаккумуляции и биоусилению (КБУ). Заслуживает внимания тот факт, что в печени белых полярных медведей концентрации ПФОС превышают индивидуальные концентрации всех других известных органогалогенных соединений (Martin *et al.*, 2004a). Путем сопоставления уровней ПФОС в организме хищников (например, белого медведя) и в их основной добыче (например, нерпе) можно рассчитать гипотетический КБУ. Соответствующие цифры приведены в таблице 3. Следует иметь в виду, что в приводимых расчетах возможны погрешности. Так, при сравнении двух видов животных по концентрациям в печени или крови необходимо учитывать возможность межвидовых различий в связывании специфичных для того или иного органа белков, которые могут влиять на концентрацию в этом отдельно взятом органе, но не во всем организме.

**Таблица 3. Концентрации ПФОС, замеренные в образцах биоты разных регионов. В соответствующих случаях указан расчетный КБУ**

Вид и регион	Концентрации ПФОС	Источник
• Белый медведь, Крайний Север Канады	- Концентрации ПФОС в печени (1700 – >4000 нг/г) превышают индивидуальные уровни всех других органогалогенных соединений - КБУ >160 (определен по концентрациям в нерпе)	Martin <i>et al.</i> , 2004a
• Песец, Крайний Север Канады	- Очень высокие концентрации ПФОС в печени (6,1 – 1400 нг/г)	Martin <i>et al.</i> , 2004a
• Норка, США	- Очень высокие концентрации ПФОС в печени (40 – 4870 нг/г). - КБУ = 22 (по данным обследования рыбы в том же районе) - В ходе другого исследования также обнаружены очень высокие концентрации ПФОС в печени норок (1280 – 59 500 нг/г, при среднем уровне 18 000 нг/г) - КБУ от ~145 до ~4000 (по концентрациям в добыче норок: раках (весь организм), карпе (мышечная ткань) и черепахах (печень))	Giesy and Kannan, 2001  Kannan <i>et al.</i> , 2005
• Белоголовый орлан, США	- Очень высокие концентрации ПФОС в плазме (1 – 2570 нг/г)	Giesy and Kannan, 2001

Вид и регион	Концентрации ПФОС	Источник
• Дельфин, США	- Очень высокие концентрации ПФОС в печени (10 – 1520 нг/г)	ЗМ, 2003а
• Тюлень, Ботнический залив, Финляндия	- Очень высокие концентрации ПФОС в печени (130 – 1100 нг/г). - КБУ >60 по данным обследования лосося в том же регионе	Kannan <i>et al.</i> , 2002

По расчетам Kannan *et al.* (2005), КБУ для всего организма черноротого бычка (*Neogobius melanostomus*) составляет около 2400, что сопоставимо с лабораторными данными. Сравнение концентраций ПФОС во всем организме рыб (черноротый бычок) с его концентрациями в печени лосося приводит к значениям КБУ в приблизительном диапазоне от 10 до 20. Средняя концентрация ПФОС в печени белоголового орлана, равная 400 нг/г живого веса (жв), при сопоставлении с данными о рыбах, относившихся к верхним из охваченных исследованием трофических уровней, давала значение КБУ, равное 4. Сравнивая среднее содержание ПФОС в печени норки (18 000 нг/г жв) с концентрациями в ее добыче – раках (весь организм), карпе (мышечная ткань) и черепахе (печень), можно вывести значение КБУ от 145 до 4000.

В целом имеющиеся данные свидетельствуют о том, что концентрации ПФОС у животных, стоящих на более высоких ступенях пищевой цепи, превышают концентрации у животных более низких трофических уровней, что позволяет говорить о биоусилении. Так, для пелагической пищевой сети, включающей один вид беспозвоночных (мизида), два вида кормовой рыбы (сероспинка и американская корюшка) и один вид хищной рыбы, занимающей верхнюю позицию в пищевой цепи (озерная форель), был рассчитан коэффициент трофического усиления (КТУ) ПФОС, равный 5,9. При этом для форели был определен взвешенный по структуре рациона коэффициент биоаккумуляции, приблизительно равный 3 (Martin *et al.*, 2004b).

Morigawa *et al.* (2005) продемонстрировали высокую степень биоаккумуляции у черепахах. Результаты исследования Тому *et al.* (2004а) указывают на биоусиление ПФОС в морской пищевой сети восточной Арктики (при расчетах использовались концентрации ПФОС в печени морских птиц и морских млекопитающих). Houde *et al.* (2006) представили данные о биоусилении ПФОС в пищевой сети атлантических афалин.

Дополнительные данные в пользу биоусиления приводятся в работе Bossi *et al.* (2005а). Ими было проведено предварительное исследование образцов печени рыб, птиц и морских млекопитающих из Гренландии и с Фарерских островов на содержание ПФОС и связанных с ним соединений. Из всех фторсодержащих соединений в изученных образцах биоты в наибольших количествах присутствовал ПФОС, за которым следовал перфтороктансульфамид (ПФОСА). Данные из Гренландии свидетельствовали о биоусилении ПФОС в морской пищевой цепи (морской подкаменщик < кольчатая нерпа < белый медведь).

Питание считается основным и наиболее актуальным путем воздействия ПФОС на птиц, поскольку при поступлении в их организм с пищей он может подвергаться биоусилению в тканях. Сообщается, что КБУ превышал единицу у птиц нескольких видов, отловленных в Гданьской бухте (Gulkowska *et al.*, 2005). По данным Kannan *et al.*, (2005) для белоголового орлана (по отношению к добыче) КБУ составлял от 10 до 20. Тому *et al.*, (2004а) рассчитали КБУ, равный 5,1, для трофического уровня «моёвка обыкновенная – треска» и КБУ, равный 9,0 – для трофического уровня «большая полярная чайка – треска». Newsted *et al.* (2005) отмечают, что период полураспада ПФОС в крови и тканях печени птиц короче, чем у млекопитающих. Например, расчетный период полувыведения ПФОС из сыворотки крови самцов кряквы составляет 13,6 суток, тогда как для самцов крысы он превышает 90 суток. В одном из недавних исследований высказано предположение, что ПФОС сравнительно быстро удаляется из организма птиц с экскрементами (Kannan *et al.*, 2005). Тем не менее, при хроническом поступлении ПФОС с пищей биоусиление у птиц все же может иметь место. На аккумуляцию ПФОС действительно указывают данные экологического мониторинга птиц в северной части ареала их обитания.

Поскольку для ПФОС характерно связывание с белками, возникает уместный вопрос: *при каких концентрациях ПФОС происходит насыщение рецепторов этих белков?* Вероятнее всего, ПФОС связывается главным образом с сывороточным альбумином (Jones *et al.*, 2003); процессу биоконцентрации ПФОС в плазме крови было посвящено несколько исследований. Ankley *et al.* (2005) изучали биоконцентрацию в рыбе при содержании ПФОС в воде до 1 мг/л; при всех использовавшихся в эксперименте дозировках, не превышавших 0,3 мг/л, между концентрациями ПФОС в воде и плазме наблюдалась почти прямая пропорциональная зависимость, без каких-либо признаков насыщения (опыты при концентрации 1 мг/л не проводились, так как эта доза являлась летальной). Указанные концентрации значительно превышают уровни, актуальные с экологической точки зрения.

В ходе исследования, проведенного компаниями «ЗМ» (2003а), на основании расчетных темпов поглощения и выведения ПФОС у рыб при уровне содержания ПФОС 86 мкг/л воды был определен коэффициент биоконцентрации (КБК) для всего организма, составивший приблизительно 2800. Равновесные уровни были достигнуты через 49 суток воздействия. Выведение происходило медленными темпами: прогнозируемый период 50-процентного очищения тканей всего организма составил 152 дня. Расчет КБК при другом предусмотренном в эксперименте уровне концентрации (870 мкг/л) оказался невозможным из-за высокой летальности. Таким образом, насыщение рецепторов сывороточных белков едва ли может быть фактором, ограничивающим биоконцентрацию ПФОС в рыбе. У обезьян рода *Synomolgus*, получавших ПФОС перорально в суммарных дозах 0,03, 0,15 и 0,75 мг/кг/сутки в течение 182 дней, наблюдался линейный рост концентрации вещества в плазме в группах, получавших низкую и среднюю дозы, тогда как в группе с высокой дозой динамика была нелинейной (Covance Laboratories Inc., 2002a). Авторы не располагают аналогичными данными по другим млекопитающим, но наблюдающийся у млекопитающих высокий уровень биоаккумуляции и тот факт, что сыворотка крови млекопитающих отличается высоким содержанием белка, позволяют сделать вывод, что насыщение рецепторов едва ли способно ограничивать биоаккумуляцию ПФОС у млекопитающих в естественных условиях.

### 2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния

Полученная путем измерений величина давления паров калийной соли ПФОС составляет  $3,31 \times 10^{-4}$  Па (ОЕСД, 2002). При таком давлении паров в сочетании с низким коэффициентом разделения «октанол-вода» ( $<2 \times 10^{-6}$ ), ПФОС как таковой не должен подвергаться интенсивному испарению. Поэтому считается, что его перенос в атмосфере имеет место в основном не в газообразном состоянии, а посредством связывания с частицами, чему способствуют его поверхностно-активные свойства.

Давление паров некоторых связанных с ПФОС веществ заметно выше, чем у самого ПФОС, что делает их потенциально более летучими. У таких прекурсоров ПФОС, как N-ЭтФОСЭА и N-МеФОСЭА, оно может превышать 0,5 Па (в 1000 раз больше, чем у ПФОС) (Giesy and Kannan, 2002). В число других прекурсоров, считающихся летучими, входят N-ЭтФОСЭ-спирт, N-МеФОСЭ-спирт, N-МеФОСА и N-ЭтФОСА (ЗМ, 2000). Эти прекурсоры ПФОС способны испаряться в атмосферу и переноситься воздушными массами на более дальние расстояния, чем собственно ПФОС. Попав в атмосферу, они могут оставаться в газовой фазе, конденсироваться на взвешенных в воздухе частицах и переноситься либо осаждаться вместе с ними, или же вымываться дождем (ЗМ, 2000). Martin *et al.* (2002) исследовали пробы воздуха, взятые в Торонто и в Лонг-Пойнте, пров. Онтарио, на содержание ряда прекурсоров ПФОС. Средняя концентрация N-МеФОСЭ-спирта, обнаруженная в воздухе Торонто, составила 101 пг/м<sup>3</sup>, а в Лонг-Пойнте – 35 пг/м<sup>3</sup>. Средние концентрации N-ЭтФОСЭ-спирта равнялись 205 пг/м<sup>3</sup> в Торонто и 76 пг/м<sup>3</sup> в Лонг-Пойнте.

Давление паров прекурсоров, попадающих в воду, может быть достаточно высоким для их высвобождения в атмосферу. На склонность N-ЭтФОСЭ-спирта к выходу из водной фазы указывает сравнительно высокое значение константы Генри для этого вещества ( $1,9 \times 10^3$  Па/м<sup>3</sup>/моль<sup>-1</sup>) (Hekster *et al.* 2002). Сообщалось, что остаточные количества этих прекурсоров ПФОС, входящие в состав готовой продукции, могут испаряться в атмосферу при распылении и высыхании содержащих их составов (ЗМ, 2000).

ПФОС в концентрации 0,59 нг/л был обнаружен в дождевой воде, собранной в одном из крупных городов Канады. Вопрос о том, образуется ли он из прекурсоров, переносимых в атмосфере и после вымывания из нее атмосферными осадками разлагающихся с образованием ПФОС, или же разложение прекурсоров и образование ПФОС происходят еще в атмосфере, до удаления с осадками, остается неясным. Уровни потенциальных прекурсоров ПФОС в ходе данного исследования не замерялись (Loewen *et al.*, 2005).

Период полувыведения ПФОС из атмосферы предположительно превышает двое суток. Хотя сам этот тезис не проверен экспериментально, в его основе лежит тот факт, что во всех проведенных опытах ПФОС показал исключительную стойкость к разложению. Однако с помощью компьютерной программы для АОР-моделирования (версия 1.91) для ПФОС был рассчитан период полувыведения из атмосферы, равный 114 суткам (Environment Agency, 2004). Расчетный период полураспада ПФОС в условиях косвенного фотоллиза при 25°C превышает 3,7 года (ОЕСД, 2002).

Ключевой вопрос состоит в том, каким образом вещества с содержанием перфторалкильной кислоты распространились в окружающей среде на глобальном уровне, поскольку, например, давление пара и константа закона Генри ПФОС свидетельствует о том, что это вещество отличается низкой летучестью и поэтому вероятность его прямого попадания в атмосферу весьма низка (Stock *et al.*, 2004). Поэтому была высказана гипотеза, что ПФОС распространяется в глобальном масштабе через более летучие и нейтральные загрязнители атмосферы, которые подвержены переносу на дальние расстояния, а затем разлагаются с образованием свободных кислот.

В поддержку этой гипотезы Stock *et al.* (2004) недавно сообщили, что полифторированные сульфонамиды широко распространены по всей североамериканской тропосфере. Средние концентрации их составляют

22-403 пг/м<sup>3</sup>, причем доминирующие полифторированные загрязнители меняются в зависимости от конкретного места.

Высокие средние концентрации N-метилперфтороктансульфонамидэтанола (NMeFOSE) на уровне 359 пг/м<sup>3</sup> были обнаружены в атмосфере в районе Гриффина, штат Джорджия. Авторы высказали предположение, что, поскольку Гриффин находится в центре основного района производства и обработки ковровых изделий в США, вещество, возможно, попадает в окружающую среду из средств обработки ковровых изделий, многие из которых состоят из фторированных молекул, связанных с полимерными материалами. К примеру, возможно, что химическое вещество в свободном виде остается в тканях ковров, поскольку имеющаяся в открытом доступе информация о продукции 3М свидетельствует о том, что концентрация свободных полифторированных сульфонамидов, как правило, не превышает 1-2 процента. В качестве альтернативной гипотезы высказывается мысль, что химически связанный NMeFOSE может также высвободиться из ковровых изделий в процессе химической, физической и/или биологической деградации.

Эта гипотеза подтверждается в исследовании Shoeib *et al.* (2004), в ходе которого содержание как NMeFOSE, так и связанного с ним N-этилперфтороктансульфонамидэтанола (NEtFOSE) была измерена как в помещениях, так и в атмосфере. Средняя концентрация этих веществ в воздухе в помещениях составляет, соответственно, 2590 и 770 пг/м<sup>3</sup>, а соотношение между атмосферой в помещениях и открытым воздухом составляют, соответственно, 110 и 85. Здесь также в качестве возможного источника NMeFOSE были указаны ковровые изделия, а возможным источником NEtFOSE, вероятно, является высокое потребление бумаги в здании. Stock *et al.* (2004) также высказали предположение, что возможным источником высокого уровня NEtFOSE в атмосфере в Рено, штат Невада, является бумажная продукция.

Недавно проведенное исследование Dinglasan-Panlilio и Maybury (2006) показало, что остаточные фторированные вещества, обнаруженные в материалах, включая 0,39 процента перфторалкильсульфонамидалкоголя, присутствующая в средстве защиты ковровых изделий, поставляемом на коммерческой основе, является вероятными источниками этих летучих прекурсоров. Кроме того, в лабораторных условиях было продемонстрировано, что N-метилперфторбутансульфонамидэтанола (NMeFBSE) разлагается с образованием перфторбутансульфоната (PFBS), хотя и в малых концентрациях (D'eon *et al.*, 2006).

ПФОС был обнаружен в самых разнообразных образцах биоты Северного полушария, в частности на крайнем севере Канады, в Швеции, США и Нидерландах. Martin *et al.* (2004a) определяли концентрацию ПФОС в образцах тканей печени различных видов фауны из арктических районов Канады; присутствие ПФОС было зафиксировано в подавляющем большинстве исследованных образцов. Содержание ПФОС в арктической биоте, на большом удалении от его антропогенных источников, свидетельствует о способности ПФОС к переносу на большие расстояния. Механизмы такого переноса неизвестны, но могут быть связаны с перемещением летучих веществ, связанных с ПФОС и со временем образующих его при разложении.

Хотя прекурсоры после перехода в окружающую среду рано или поздно подвергаются разложению, темпы их преобразования могут быть весьма различными. Попадая в отдаленные регионы путем переноса через атмосферу или другие среды, прекурсоры могут подвергаться как абиотическому, так и биотическому разложению, образуя ПФОС (Giesy and Kannan 2002a; Hekster *et al.* 2002). Механизмы такого разложения изучены слабо. После того, как соединения на основе N-МеФосЭ метаболизируются в организме крыс, в тканях остается несколько метаболитов, включая ПФОС и N-МеФосЭ-спирт, присутствие которых подтверждено анализом образцов этих тканей (3M Environmental Laboratory 2001a, 2001b). Судя по всему, ПФОС представляет собой конечный продукт расщепления производных от ПФОС веществ в организме крыс и, вероятно, других позвоночных.

Как показало недавнее исследование микросом печени радужной форели (*Onchorhynchus mykiss*), N-этил-перфтороктансульфамид (N-ЭтПФОСА) является прекурсором ПФОС в организме рыб (Tomu *et al.*, 2004b). Эти результаты в сочетании с недавно полученными данными о концентрациях N-ЭтПФОСА до  $92,8 \pm 41,9$  нг/г живого веса в водных организмах арктических районов (Tomu *et al.*, 2004a) подтверждают гипотезу о том, что перфторированные сульфамиды представляют собой один из летучих прекурсоров ПФОС, переносимых в Арктику из весьма удаленных от нее районов. Однако гипотеза, согласно которой эти летучие прекурсоры попадают в арктические широты в результате атмосферного переноса, пока не подтверждена измерениями атмосферных концентраций (Bossi *et al.*, 2005b).

## 2.3 Воздействие

### 2.3.1 Результаты измерения уровней в окружающей среде

По заказу Шведского агентства по охране окружающей среды (Swedish EPA) Институт прикладных экологических исследований (ИПЭИ) провел серию контрольных замеров содержания ПФОС в окружающей среде Швеции (Swedish EPA, 2004). Резко повышенные концентрации ПФОС были обнаружены на заболоченной местности, прилегающей к учебно-тренировочному полигону пожарной охраны, с



понижающимся градиентом в водах близлежащего залива (2,2 – 0,2 мкг/л). Повышенные уровни также были зафиксированы вокруг станций по очистке сточных вод и в районах свалок. Содержание ПФОС в стоках очистных сооружений составляло до 0,020 мкг/л, а в фильтрате свалок – от 0,038 до 0,152 мкг/л.

Проводились также работы по определению уровней ПФОС и других перфторалкилированных сульфатов в водах открытого моря (Атлантический и Тихий океаны). Присутствие ПФОС в океанских водах указывает на еще один потенциальный механизм его переноса в такие отдаленные районы, как Арктика. Измерения показали, что в центральных и западных районах Тихого океана ПФОС содержится в количествах от 15 до 56 пг/л, что сравнимо с его концентрациями в водах средней части Атлантического океана. Судя по всему, эти значения представляют собой фоновый уровень для океанских вод вдали от локальных источников загрязнения (Taniyasu *et al.*, 2004). ПФОС был также обнаружен в океанских водах у побережья нескольких стран Азии (Япония, Китай и Корея) в концентрациях от 1,1 до 57 700 пг/л<sup>-1</sup> (Jin *et al.*, 2004; Yamashita *et al.*, 2005). Его присутствие было зафиксировано и в Северном море (устье Эльбы, Гельголандская бухта, южные и восточные районы Северного моря) (Caliebe *et al.*, 2004).

В ходе исследований, проводившихся в Китае, ПФОС был обнаружен во всех пробах воды (поверхностная и морская вода, грунтовые воды, муниципальные и промышленные стоки, водопроводная вода), что свидетельствует о загрязнении ПФОС водных ресурсов в Китае в целом. Как правило, отмечалась концентрация на уровне 1 нг/л (Jin *et al.*, 2004).

В ходе исследований, проводившихся в США, ПФОС был обнаружен в поверхностных водах и отложениях реки, выше по течению которой располагалось производственное предприятие, а также в стоках очистных сооружений, канализационном осадке и фильтрате свалок в ряде американских городов (3M Multi City study, цитируется по обзорам OECD (2002) и 3M (2003a)). В четырех из охваченных исследованием городов (Дикейтур (шт. Алабама), Мобайл, Колумбус (шт. Джорджия), Пенсакола) имеются предприятия по производству или промышленному использованию фторированных соединений; контрольные замеры проводились в двух городах (Кливленд (шт. Теннесси), Порт Сент-Люси), где фторированные соединения не производятся и не используются в сколько-нибудь значительных масштабах. Данные о диапазоне концентраций ПФОС, зафиксированных в этих городах, приводятся в таблице 4.

**Таблица 4. Уровни содержания ПФОС в окружающей среде шести городов США (цит. по OECD, 2002)**

Среда	Диапазон концентраций ПФОС (мкг/л или мкг/кг)
Стоки городских станций по очистке сточных вод	0,041 – 5,29
Осадок городских станций по очистке сточных вод	0,2 – 3,120 (сухой вес)
Питьевая вода	НО – 0,063
Отложения	НО – 53,1 (сухой вес)
Поверхностные воды	НО – 0,138
«Спокойная» вода	НО – 2,93

Примечание. НО: не обнаружено.

Значения, полученные в «контрольных» городах, как правило, располагались в нижней части указанных в таблице диапазонов, если не считать средних уровней, выявленных при исследовании стоков и осадка муниципальных очистных сооружений в одном из этих городов (Кливленде), а также концентраций, зафиксированных в образцах «спокойной» воды в другом таком городе (Порт Сент-Люси), которые оказались наивысшими. В Канаде на протяжении 22 лет ежегодно собирались образцы взвешенных отложений в прибрежных водах у города Ниагара-он-де-Лейк и в реке Ниагара (1980-2002). Содержание ПФОС в этих образцах составляло от 5 до 1100 пг/г<sup>-1</sup> (Furdui *et al.*, 2005). Предварительный анализ указывает на то, что за этот период концентрации ПФОС увеличились с <400 пг/г<sup>-1</sup> в начале 1980-х годов до >1000 пг/г<sup>-1</sup> к 2002 году.

На содержание ПФОС были проанализированы образцы сточных вод 15 промышленных предприятий, относившихся к представительной группе отраслей (Hoehnblum *et al.*, 2003). В выборке были представлены следующие отрасли: полиграфия (1 объект), электронная промышленность (3), кожевенная промышленность, металлообработка, целлюлозно-бумажная промышленность (6), фотографическая и текстильная промышленность (2). Уровни ПФОС составили от 0 до 2,5 мкг/л (2,5 мкг/л для кожевенной промышленности, 0,120 мкг/л для металлообработки, от 0,140 до 1,2 мкг/л на четырех предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, 1,2 мкг/л для фотографической промышленности; в стоках текстильной и электронной промышленности вещество не обнаружено).

Были исследованы пробы грунтовых вод из пласта под территорией базы ВВС в Мичигане, США (Moody *et al.*, 2003), на которой с 1950-х годов до ее закрытия в 1993 году проводились учения с применением содержащих ПФОС пених огнетушителей. Содержание ПФОС в этих грунтовых водах составило от 4 до 110 мкг/л.

На содержание перфтороктановых поверхностно-активных веществ были проанализированы шестнадцать проб воды из Великих озер, отобранные в восьми различных пунктах. Во всех пробах был обнаружен ПФОС в концентрациях от 21 до 70 нг/л. В них также были найдены три прекурсора ПФОС. N-ЭтФосАА (4,2-11 нг/л) и ПФОСА (0,6-1,3 нг/л) присутствовали почти во всех образцах, а ПФО-сульфинат (2,2-17 нг/л) – в шести из восьми охваченных исследованием пунктов (Boulangier *et al.*, 2004). После утечки огнегасящей пены с территории международного аэропорта Торонто в протекающую поблизости реку Этобикоук содержание ПФОС было зафиксировано в поверхностных водах. В пробах речной воды, отбирившихся в течение 153-дневного периода, отмечались концентрации ПФОС от <0,017 до 2210 мкг/л<sup>-1</sup>. В пробах, отобранных выше по течению, ПФОС обнаружен не был (Moody *et al.* 2003).

В ходе целого ряда исследований присутствие ПФОС было выявлено в организмах животных в самых разных районах мира. Как правило, самые большие его концентрации отмечаются у хищников, которые занимают высшие ступени пищевых цепей, включающих рыбу. Наиболее высокая из упоминаемых в опубликованной литературе концентраций ПФОС в тканях млекопитающих Северной Америки и Арктики была зафиксирована в печени норки из США и составила 59 500 мкг/кг<sup>-1</sup> жв (Kannan *et al.*, 2005a).

Martin *et al.* (2004a) измеряли уровни ПФОС в образцах печени животных крайнего севера Канады. ПФОС был обнаружен в подавляющем большинстве этих образцов, причем самые большие концентрации наблюдались у животных, находящихся на верхних ступенях пищевой цепи. Наивысшие из них были зафиксированы у белого медведя: средняя концентрация по результатам обследования семи особей составила 3100 нг/г (при максимуме >4000 нг/г). Концентрации ПФОС в организме белых медведей в 5-10 раз превышают концентрацию всех других перфторалкильных соединений, а также уровни всех стойких хлорорганических веществ (таких, как ПХД, хлордан или гексахлорциклопексан), об обнаружении которых в жировых тканях этих животных сообщалось когда-либо ранее (Martin *et al.*, 2004a). В большинстве образцов было также зафиксировано присутствие ПФОСА, являющегося прекурсором ПФОС. Концентрация ПФОСА превышала концентрацию ПФОС у рыб, но не у млекопитающих. Это позволяет предположить, что в организме млекопитающих ПФОСА метаболизируется с образованием ПФОС, и наблюдаемые высокие концентрации могут быть результатом как непосредственного контакта с ПФОС, так и метаболического разложения ПФОСА.

Присутствие ПФОС отмечается в организмах птиц по всему миру. В Северной Америке ПФОС был обнаружен у орлов в районе Великих озер, у крякв на реке Ниагара, у гагар в северном Квебеке, у чаек в арктических районах, а также у канадских перелетных птиц на территории США (например, у полярной гагары в штате Северная Каролина). Концентрации ПФОС в печени у видов, мигрирующих в пределах территории Канады или между Канадой и США, находились в диапазоне от не поддающихся обнаружению уровней до 1780 нг/г (у гагар в северном Квебеке и белоголовых орланов в шт. Мичиган), от <1 до 2220 нг/г в плазме крови белоголового орлана, а также от 21 до 220 нг/г в яйцах и желтке яиц ушастого баклана в провинции Манитоба. Несколько систематических исследований показали, что уровни содержания ПФОС в печени и сыворотке крови рыбоядных водоплавающих птиц относятся к числу наивысших для всех обследованных видов (Newsted *et al.*, 2005). В ходе исследования птиц в бассейне реки Ниагара у рыбоядных видов (большой крохаль, гоголь американский) были обнаружены значительно более высокие концентрации ПФОС, чем у птиц, не питающихся рыбой (Sinclair *et al.*, 2006). Предварительные данные о временной динамике свидетельствуют о повышении концентраций ПФОС в организмах птиц двух видов, обитающих на крайнем севере Канады (толстоклювая кайра и глупыш); в период с 1993 по 2004 год (Butt *et al.*, 2005). Сообщается об обнаружении ПФОС в концентрациях от <1 нг/г до 2220 нг/г в плазме крови орлов, чаек и бакланов в районе Великих озер и в арктических районах Норвегии.

Kannan and Giesy (2002b) обобщили результаты анализа образцов тканей, отобранных в предыдущие годы. Исследовались ткани морских млекопитающих, птиц, рыб, пресмыкающихся и земноводных из разных районов мира, включая Северный и Южный ледовитые океаны. Сбор образцов производился в 1990 годы. Всего было проанализировано около 1700 проб, по которым определялись концентрации в печени, желтке яиц, мышечной ткани или плазме крови. Предел обнаружения находился в диапазоне от 1 нг/г до 35 нг/г живого веса. Обобщенные результаты представлены в таблице 5.

**Таблица 5. Максимальные концентрации ПФОС и частота его обнаружения в организмах животных различных видов. По материалам Kannan and Giesy (2002a)**

Вид	Максимальная концентрация нг/г жв	Частота обнаружения
Морские млекопитающие	1520	77%
Норка и выдра	4900	100%
Птицы	2570	60%
Рыбы	1000	38%

ПФОС был обнаружен в большинстве образцов, включая взятые у животных из отдаленных районов мирового океана, в концентрациях >1 нг/г. Сопоставив данные по отдаленным районам с теми, которые были получены на меньшем удалении от промышленных центров, авторы констатировали, что ПФОС широко распространен в малонаселенных регионах, включая заполярье, но что уровни его концентрации в несколько раз выше на более урбанизированных и индустриальных территориях (например, в районах Балтийского моря и Великих озер). Поддающиеся обнаружению уровни ПФОС были зафиксированы в тканях рыбоядных птиц в Канаде, Италии, Японии и Корее. Возможная причина этого – его содержание в рыбе, которая является их пищей. Обобщенные данные нескольких исследований представлены в таблице 6.

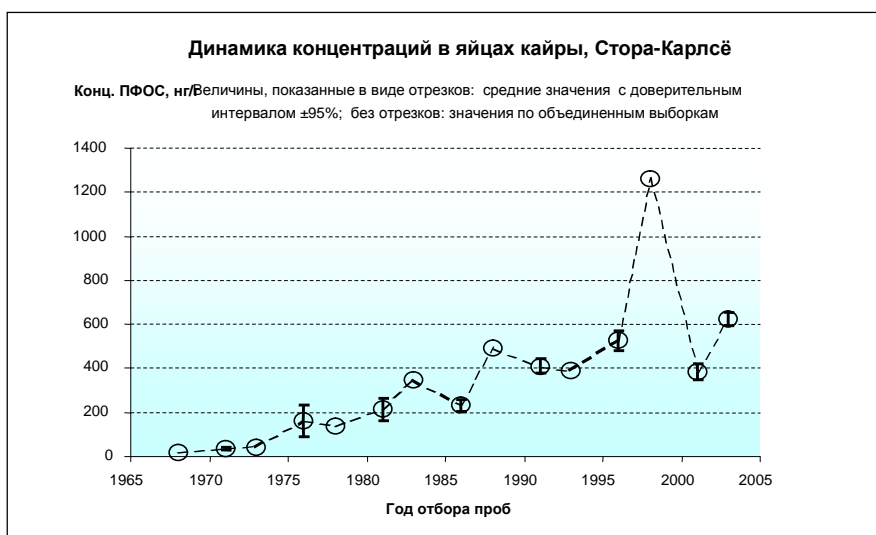
**Таблица 6. Замеренные уровни содержания ПФОС в организмах животных (по данным избранных исследований, приведенным в OECD 2002)**

Описание	Источник	Наивысшие из зафиксированных концентраций (максимальный и средний уровень)	Географический район
Глобальное систематическое обследование морских млекопитающих (Флорида, Калифорния, Аляска, север Балтийского моря, Средиземное море, Арктика, остров Сейбл (Канада))	A	Дельфин-афалина (печень, n = 26): Макс.: 1520 нг/г живого веса Средн.: 420 нг/г живого веса	Флорида
		Кольчатая нерпа (печень, n = 81): Макс.: 1100 нг/г живого веса Средн.: 240 нг/г живого веса	Север Балтийского моря
Обследование млекопитающих, птиц и рыбы на крайнем севере Канады	B	Белый медведь (печень, n = 7): Макс.: > 4000 нг/г живого веса Средн.: 3100 нг/г живого веса	Крайний север Канады
		Песец (печень, n = 10): Макс.: 1400 нг/г живого веса Средн.: 250 нг/г живого веса	
Обследование рыбы (США, Европа, северная часть Тихого океана, Антарктика)	C	Рыба (мышечная ткань, n = 172): Макс.: 923 нг/г живого веса Средн.: 40 нг/г живого веса	Эстуарий (Бельгия)
		Карп (мышечная ткань, n = 10): Макс.: 296 нг/г живого веса Средн.: 120 нг/г живого веса	Великие озера (США)
Обследование рыбоядных видов птиц (США, Балтийское море, Средиземное море, побережье Японии, побережье Кореи)	D	Белоголовый орлан (плазма, n = 42): Макс.: 2570 нг/мл Средн.: 520 нг/мл	Средний Запад США
Обследование норки и речной выдры в США	E	Норка (печень, n = 77): Макс.: 4870 нг/г живого веса Средн.: 1220 нг/г живого веса	США
		Речная выдра (печень, n = 5): Макс.: 994 нг/г живого веса	США

Описание	Источник	Наивысшие из зафиксированных концентраций (максимальный и средний уровень)	Географический район
		Средн.: 330 нг/г живого веса	
Обследование устриц в США (Чесапикский и Мексиканский заливы)	F	Устрица (весь организм, n =77) Макс.: 100 нг/г живого веса Средн.: 60 нг/г живого веса	США
Образцы рыбы, отловленной в верховьях и низовьях реки, у которой расположен завод «3М» в Дикейтуре, Алабама, США	G	Рыба (весь организм): Средн. (верховья): 59,1 мкг/кг живого веса Средн. (низовья): 1332 мкг/кг живого веса	Дикейтур, США
Образцы рыбы, отловленной в городских районах и районах с фоновой концентрацией (Швеция)	H	Окунь: 3-8 нг/г (в городских районах вблизи муниципальных очистных сооружений); 20-44 нг/г в озере Моларен и в пригородах Стокгольма	Швеция (озеро Моларен)

**Источники:** А: 3М (2003а), В: Martin *et al.* (2004а); С: Giesy and Kannan (2001с), цит. по 3М (2003а); D: Giesy and Kannan (2001b), цит. по (2003); E: Giesy and Kannan (2001d), цит. по (2003а); F: Giesy and Kannan (2001е), цит. по (2003); G: Giesy and Newsted (2001), цит. по OECD (2002); H: Holmström *et al.* (2003).

Holmström *et al.* (2005) провели ретроспективные замеры концентраций ПФОС в яйцах кайры (*Uria aalge*) из Стора-Карлсё (Балтийское море) за период с 1968 по 2003 год. Представленные на рис. 2 результаты этого исследования обнаруживают тенденцию к повышению концентраций начиная с 1968 года (17 – 623 нг/г).



**Рис. 2.** Концентрации ПФОС, замеренные в образцах яиц кайры (*Uria aalge*), собранных в Стора-Карлсё (Балтийское море) с 1968 по 2003 год. График заимствован из доклада отдела экологической экспертизы шведского АООС «Screening av perfluorerede ämnen» (2004).

### 2.3.2 Биодоступность

Проведенные на рыбах исследования показали, что ПФОС обладает способностью к биоконцентрации. Коэффициенты биоконцентрации (КБК) в организмах синезаберного солнечника (*Lepomis macrochirus*) и радужной форели (*Oncorhynchus mykiss*), согласно проведенным расчетам, составляют 2796 (весь организм), 2900 (печень) и 3100 (плазма). Предполагается, что рыбы усваивают это вещество в основном через жабры (Martin *et al.*, 2003).

Поскольку ПФОС, как прямо считать, попадает в окружающую среду с объектов по очистке сточных вод, в частности через водную среду, рыба может быть одним из важнейших путей его поступления в местные пищевые цепи. Исследования на крысах (OECD, 2002) продемонстрировали высокий коэффициент поглощения ПФОС организмом через желудочно-кишечный тракт (95% за 24 часа). Взятые в совокупности, эти факты могут служить объяснением резко повышенных концентраций, которые наблюдаются на верхних ступенях пищевых цепей, включающих рыбу.

В подтверждение этого можно привести также результаты двух проводившихся отдельно друг от друга обследований населения Швеции, показавших более высокое содержание ПФОС в цельной крови (27,2 нг/г, 3,0 – 67, n = 10) у женщин, в рацион которых входило большое количество рыбы (Berglund, 2004), по сравнению с уровнями, обнаруженными у женщин по стране в целом (17,8 нг/г, 4,6 – 33, n = 26) (Kårtman *et al.*, 2004).

Самые высокие концентрации ПФОС в организме человека были зафиксированы у рабочих завода «3М» по производству перфторированных соединений в Дикейтуре, США, в сыворотке крови которых он в последний год наблюдений (2000) присутствовал в количествах от 0,06 до 10,06 мкг/г (n = 263, OECD, 2002).

В ходе обследования населения в целом кровь представителей трех поколений ряда семей из 12 стран Европы анализировалась на содержание большого числа химических веществ, включая ПФОС и ПФОСА. ПФОС был обнаружен в 37 из 38 анализов в концентрациях от 0,36 до 35,3 нг/г крови, а ПФОСА – в 36 из 38 образцов, в концентрациях от 0,15 до 2,04 нг/г крови (WWF, 2005).

Kårtman *et al.* (2006) проанализировали партию образцов сыворотки, взятых в 2002-2003 годах у 3802 жителей Австралии и разделенных по возрасту, полу и географическому району, на содержание перфторалкилсульфонатов, перфторалкилкарбоксилатов и ПФОСА. Поддающиеся измерению концентрации ПФОС и ПФОСА были обнаружены во всех пробах и находились в общем диапазоне, соответственно, 12,7-29,5 нг/мл (средний уровень 17,2 нг/мл) и 0,36-2,4 нг/мл (средний уровень 0,81 нг/мл). В случае ПФОС была продемонстрирована значимая корреляция между возрастом и концентрацией. Существенной разницы в уровнях перфторированных соединений в крови городских и сельских жителей обнаружено не было. В некоторых возрастных группах были зафиксированы определенные различия в зависимости от пола.

## 2.4 Оценка опасности по критическим параметрам

### 2.4.1 Токсичность для млекопитающих

Токсичность ПФОС для млекопитающих подтверждается данными о его остром, субхроническом и хроническом воздействии на крыс и субхроническом воздействии на обезьян, а также результатами исследования, проведенного на двух поколениях крыс. Имеются также результаты исследований его влияния на репродуктивную функцию и тератогенного эффекта у крыс и кроликов. Подробная информация об этих исследованиях здесь не приводится, но может быть почерпнута из обзора ОЭСР (OECD, 2002). Наиболее актуальными для настоящей характеристики риска являются следующие данные:

- 90-дневное исследование на макаках-резус, получавших калийную соль ПФОС путем желудочной интубации в дозах 0, 0,5, 1,5 и 4,5 мг/кг веса тела в сутки. При дозе 4,5 мг/кг веса тела в сутки все обезьяны (4) в ходе исследования погибли или были усыплены ввиду нежизнеспособного состояния. При дозах 0,5 и 1,5 мг/кг веса тела в сутки гибели животных не наблюдалось, но отмечались признаки желудочно-кишечной токсичности. Определить УННВ не представлялось возможным, так как низшая из использованных доз представляла собой НУНВ (Goldenthal *et al.*, 1978a).
- В ходе 90-дневного исследования пероральной токсичности с повторением дозы, проводившегося на крысах, животные получали 0, 30, 100, 300, 1000 и 3000 мг калийной соли ПФОС на килограмм рациона. Все крысы, рацион которых содержал 300 и более мг/кг ПФОС (что эквивалентно 18 и более 18 мг/кг веса тела в сутки), погибли. При дозе 100 мг/кг (6 мг/кг веса тела в сутки) погибло 50% (5/10) животных. Все крысы, рацион которых содержал 30 мг/кг ПФОС (2,0 мг/кг веса тела в сутки) выжили в течение всего исследования, однако при этом у них были зафиксированы небольшие изменения веса тела и внутренних органов. УННВ установлен не был, поскольку наименьшая из использованных доз представляла собой НУНВ (Goldenthal *et al.*, 1978b).
- В ходе исследования репродуктивной токсичности на двух поколениях крыс животные получали калийную соль ПФОС путем желудочной интубации в дозах 0,1, 0,4, 1,6 и 3,2 мг/кг веса тела в сутки. При дозах 1,6 и 3,2 мг/кг веса тела в сутки наблюдалось значительное снижение жизнеспособности поколения F1. В группе получавшей 1,6 мг/кг веса тела в сутки, 34 (86/254) детенышей поколения F1 погибли в течение четырех суток после рождения. В группе, получавшей 3,2 мг/кг веса тела в сутки, 45% (71/156) детенышей поколения F1 погибли в течение первых суток. Ни один из детенышей этой группы не выжил дольше четырех суток после рождения. При дозах 1,6 и 3,2 мг/кг веса тела в сутки наблюдались такие признаки материнской токсичности, как сокращение потребления пищи, уменьшение привеса и снижение веса тела к моменту забоя. У животных, получавших 3,2 мг/кг веса тела в сутки, также наблюдалась локальная алопеция. НУНВ в данном исследовании был определен в 0,4 мг/кг веса тела в сутки по признаку значительного снижения привеса у детенышей поколения F1. УННВ составил 0,1 мг/кг веса тела в сутки (Christian *et al.*, 1999). Эти результаты подтверждаются данными нового исследования Luebker *et al.* (2005).

- У обезьян *Synomolgus*, получавших ПФОС в течение 26 недель, наблюдались атрофия тимуса (у самок), а также снижение уровней липопротеина высокой плотности, холестерина, трийодтиронина и общих уровней билирубина (у самцов) (Covance Laboratories, Inc. 2002a). НУНВ соответствовал дозе  $0,03 \text{ мг/кг}^{-1}$  веса тела в сутки, при которой средние концентрации в сыворотке и печени у женских и мужских особей составляли, соответственно,  $19,8 \text{ мкг/мл}^{-1}$  и  $14,5 \text{ мкг/мл}^{-1}$ .
- В ходе двухгодичного исследования на крысах, получавших ПФОС в рационе, гистопатологические изменения в печени наблюдались у самцов и самок уже при таких низких дозах, как, соответственно,  $0,06\text{-}0,23 \text{ мг ПФОС/кг}$  веса тела в сутки и  $0,07\text{-}0,21 \text{ мг ПФОС/кг}$  веса тела в сутки (Covance Laboratories, Inc. 2002b). На основе средних значений, выведенных для женских и мужских особей, были определены НУНВ, составившие  $40,8 \text{ мкг/г}$  для печени и  $13,9 \text{ мг/л}$  для сыворотки.

Исследование Grasty *et al.* (2003) показало, что пероральная затравка крыс на поздней стадии беременности дозой  $25 \text{ мг ПФОС/кг}$  веса тела (на 17-20 гестационный день) либо  $50 \text{ мг ПФОС/кг}$  веса тела (на 19-20 гестационный день), вводимой через зонд, достаточна для 100-процентной смертности потомства, непосредственной причиной которой, возможно, является недоразвитие легких. Однако в ходе более позднего исследования Grasty *et al.* (2005) определить механизм, вызывающий гибель потомства крыс, не удалось.

#### 2.4.2 Экоотоксичность

Большинство имеющихся данных об экоотоксичности ПФОС относится к водным организмам, таким как рыбы, беспозвоночные и водоросли, а также к птицам.

При остром воздействии ПФОС умеренно токсичен для рыб. Минимальное значение  $\text{ЛК}_{50}$  (96 ч), рассчитанное по данным исследования, в ходе которого изучалось воздействие литиевой соли ПФОС на толстоголового гольяна (*Pimephales promelas*), составило  $4,7 \text{ мг/л}$ . Наименьшая КННВ, равная  $0,3 \text{ мг/л}$ , была зафиксирована для *Pimephales promelas* при длительном воздействии (42 сут) на основе данных о летальности (ОЕСД, 2002). Наименьшее значение  $\text{ЛК}_{50}$  (96 ч) применительно к беспозвоночным было определено для креветки-мизиды (*Mysidopsis bahia*) и составило  $3,6 \text{ мг/л}$ . Минимальная КННВ также была зафиксирована для *Mysidopsis bahia* и равнялась  $0,25 \text{ мг/л}$  (ОЕСД, 2002).

По данным исследования Macdonald *et al.* (2004), КННВ для роста и выживания водных личинок комара (*Chironomous tentans*) при десятисуточном воздействии составляла  $0,0491 \text{ мг/л}$ . Авторы пришли к выводу, что ПФОС на два-три порядка более токсичен для хирономидов, чем для других водных организмов, вероятно, в силу какого-то взаимодействия с гемоглобином, который отмечается при всех уровнях растворенного кислорода (РК) в хирономидах, но не в дафнидах, у которых гемоглобин вырабатывается только в ответ на понижение уровней РК.

Из водорослей наибольшую чувствительность, по-видимому, проявляет зеленая водоросль *Pseudokirchnerilla subcapitata*, для которой  $\text{ИК}_{50}$  (96 ч, плотность клеток) составляет  $48,2 \text{ мг/л}$ . Наименьшее значение КННВ для водорослей, определенное в опытах на *Pseudokirchnerilla subcapitata* в ходе того же исследования, составило  $5,3 \text{ мг/л}$  (Boudreau *et al.*, 2003).

В ходе еще одного исследования ПФОС в течение периода продолжительностью до 21 недели добавляли к корму утки-кряквы и виргинской куропатки, после чего изучался целый ряд параметров, включая изменения веса взрослых особей и их внутренних органов, потребление корма, фертильность и выживание потомства. При дозе  $10 \text{ мг ПФОС/кг}$  рациона у мужских особей кряквы (*Anas platyrhynchos*) наблюдались, в частности, уменьшение размера яиц и ослабление сперматогениза (ЗМ, 2003b). При этой дозе концентрации ПФОС в сыворотке и печени составляли, соответственно,  $87,3 \text{ мкг/мл}$  и  $60,9 \text{ мкг/г}$  (ЗМ, 2004). У куропаток (*Colinus virginianus*), рацион которых включал  $10 \text{ мг ПФОС/кг}$ , наблюдались слабо выраженные признаки воздействия на взрослых особей, включая увеличение веса печени у самок, увеличение числа самцов с малым размером яиц и снижение выживаемости птенцов куропатки в процентном отношении к числу отложенных яиц. Концентрации в сыворотке и печени взрослых женских особей куропатки составляли для сыворотки  $84 \text{ мкг/мл}^{-1}$  (неделя 5, до начала репродуктивного периода) и  $8,7 \text{ мкг/мл}^{-1}$  (неделя 21), а для печени –  $4,9 \text{ мкг/кг}^{-1}$  живого веса; у взрослых самцов куропатки были зафиксированы концентрации  $141 \text{ мкг/мл}^{-1}$  сыворотки и  $88,5 \text{ мкг/г}^{-1}$  живого веса печени (ЗМ, 2003с).

### 3 ОБОБЩЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ

Перфтороктановый сульфонат (ПФОС) представляет собой полностью фторированный анион, широко используемый для ряда целей в виде соли или включаемый в состав более крупных полимеров. Благодаря своим поверхностно-активным свойствам он находит и использует разнообразное применение, чаще всего в составах для пенного пожаротушения, а также для придания жиро-, водо- и грязеустойчивых/отталкивающих свойств различным поверхностям. ПФОС может образовываться при разложении многочисленных родственных ему веществ, именуемых веществами, связанными с ПФОС (см. определение на стр. 4).

Благодаря своим характерным свойствам ПФОС и связанные с ним вещества используются для самых разных целей. Если в прошлом они применялись в восьми различных секторах, перечисленных в разделе 2.1.2 выше, то современное их применение в промышленно развитых странах, по-видимому, ограничивается пятью секторами (см. раздел 2.1.2). В какой мере это отражает их глобальное использование, неизвестно.

ПФОС и связанные с ПФОС вещества могут высвободиться в окружающую среду при их производстве, в процессе их использования в коммерческом секторе и в быту, а также при удалении использованных химических веществ, продукции и изделий, в состав которых входят эти вещества.

О темпах и масштабах образования ПФОС из связанных с ним химических веществ известно мало. Недостаток данных весьма затрудняет определение итогового вклада процессов трансформации каждого из связанных с ПФОС веществ в повышение концентраций ПФОС в окружающей среде. Однако исключительная стабильность ПФОС позволяет предположить, что именно он, скорее всего, является конечным продуктом распада всех связанных с ПФОС веществ.

ПФОС отличается чрезвычайной стойкостью. В опытах по его гидролизу, фотолизу и биодegradации не было замечено никаких признаков разложения этого вещества, независимо от окружающих условий. Единственный известный способ разложения ПФОС – сжигание при высоких температурах.

Способность ПФОС к биоаккумуляции соответствует содержащимся в приложении D критериям, о чем свидетельствуют резко повышенные концентрации этого вещества, обнаруженные в организме хищников, занимающих верхние ступени пищевой цепи – таких, как белый медведь, нерпа, белоголовый орлан и норка. Исходя из уровней содержания ПФОС в добыче этих хищников, для них были рассчитаны высокие значения КБУ. Значения КБК для рыб, хотя и являются (довольно) высокими, сами по себе не достигают установленных пороговых цифр. Однако ввиду особенностей ПФОС, который связывается преимущественно с белками, не входящими в состав жировых тканей, применение к нему таких критериев, как конкретные цифровые значения КБК или КБА, выведенные для веществ, распределяющихся в жировых тканях, может быть неуместным. Наиболее примечательным и тревожным фактом является обнаружение высоких концентраций ПФОС в организмах арктических животных, обитающих на большом удалении от антропогенных источников загрязнения. Содержание ПФОС зафиксировано в биоте высших трофических уровней и в организмах таких хищников, как рыбы, рыбоядные птицы, норки, а также в арктической биоте. Доказано также, что в организме хищных птиц (например, орлов) накапливаются более высокие концентрации ПФОС, чем у птиц нижестоящих трофических уровней. Даже в условиях сокращения выпуска ПФОС некоторыми его производителями дикие животные, и в частности птицы, могут продолжать подвергаться воздействию таких стойких и способных к биоаккумуляции веществ, как ПФОС, просо в силу их стабильности и накопления в природе в течение длительного времени.

Имеющаяся информация свидетельствует о том, что ПФОС соответствует установленным критериям способности к переносу на большие расстояния. Это очевидно из данных мониторинга, выявившего резко повышенные концентрации ПФОС в различных районах северного полушария. Особенно это заметно на примере арктической биоты, на большом расстоянии от антропогенных источников. ПФОС также отвечает конкретным критериям, касающимся периода полураспада в атмосфере.

ПФОС соответствует критерию вредного воздействия. Доказана его токсичность для млекопитающих, проявлявшаяся в ходе исследований субхронического воздействия с повторением дозы при низких концентрациях, а также репродуктивная токсичность для крыс, потомство которых гибло вскоре после рождения. ПФОС токсичен для водных организмов, из которых наибольшую чувствительность к его воздействию проявляют креветка-мизиды и *Chironomus tentans*.

**Таблица 7. Присущие ПФОС свойства стойкого органического загрязнителя (в исследованиях использовалась калийная соль ПФОС, если не указано иное)**

Критерий	Соответствие критерию (да/нет)	Примечание
Стойкость	Да	Чрезвычайно стоек. Разложения не наблюдалось ни в химических, ни в биологических экспериментах.
Биоаккумуляция	Да	Резко повышенные концентрации у хищников, занимающих верхние ступени пищевой цепи. Расчетные гипотетические КБА: 22-160. КБК у рыб: 2796-3100.
Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния	Да	Период полураспада в атмосфере >2 суток (расчетная продолжительность на основе периода фотолитического полураспада >3,7 лет).

Критерий	Соответствие критерию (да/нет)	Примечание
Токсичность	Да	Субхроническое воздействие: гибель обезьян при дозе 4,5 мг/кг веса тела в сутки. Репродуктивная токсичность: гибель потомства крыс при дозе 1,6 мг/кг веса тела в сутки. Острая токсичность для креветки-мизиды ( <i>Mysidopsis bahia</i> ): ЛК <sub>50</sub> (96 ч) = 3,6 мг/л. Острая токсичность для рыб – толстоголовый голянь ( <i>Pimephales promelas</i> ): ЛК <sub>50</sub> = 4,7 мг/л <sup>1</sup> .

<sup>1</sup> В данном исследовании использовалась литиевая соль ПФОС.

В отношении ПФОС был проведен анализ коэффициента риска, при котором известные и потенциальные уровни воздействия интегрируются с известными или потенциальными вредными последствиями для окружающей среды; наблюдения велись за дикими животными в Канаде (Environment Canada, 2006). Полученные данные указывают на то, что млекопитающие высших трофических уровней могут подвергаться риску при нынешних концентрациях ПФОС в окружающей среде.

В ходе анализа коэффициентов риска для белого медведя наивысшая концентрация была обнаружена в южной части Гудзонова залива; ее максимальное значение составило 3,77 мкг/г<sup>-1</sup> жв печени (диапазон – 2,00-3,77 мкг/г<sup>-1</sup>, средний уровень – 2,73 мкг/г<sup>-1</sup> жв печени, Smithwick *et al.*, 2005). Между уровнем ПФОС в печени белого медведя, равным 3,77 мкг/г<sup>-1</sup> жв, и уровнем критической токсичности, определенным по гистопатологическим изменениям в печени крысы и составляющим 40,8 мкг/г<sup>-1</sup> жв (двухгодичное исследование, Covance Laboratories, Inc. 2002), существует лишь примерно десятикратная разница. Применение коэффициента 100<sup>2</sup>, использовавшегося в расчетах, о которых говорится в аналитическом докладе о результатах обследования окружающей среды Канады, позволило получить коэффициент риска, равный 9,2 (любые значения этого коэффициента, превышающие единицу, указывают на наличие риска). Коэффициенты риска рассчитывались также по токсикологическим параметрам, измерившимся в ходе других исследований на крысах и обезьянах с целью изучения воздействия тех же максимальных концентраций, что и в случае с белыми медведями на юге Гудзонова залива; полученные значения этих коэффициентов составляли от 2,1 до 19.

Уровни ПФОС в организме белых медведей в арктических районах Канады принадлежат к числу наивысших в мире значений для данного вида животных, однако концентрации, воздействию которых они подвергались, нет оснований считать аномальными, так как сходные уровни были обнаружены у белых медведей и в других регионах североамериканского и европейского заполярья, а в организмах других животных повсюду в мире ПФОС также содержится в больших количествах, о чем говорилось выше.

Коэффициенты риска были рассчитаны также для целого ряда обитающих в Канаде видов птиц, включая многие рыбацкие и мигрирующие виды. Полученные значения находятся в диапазоне, либо превышающем уровень потенциального вредного воздействия при концентрациях, наблюдаемых у этих видов, включая мигрирующие виды (Environment Canada, 2006), либо приближающемся к нему.

#### 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПФОС представляет собой синтетическое вещество антропогенного происхождения, не имеющее известных естественных источников. Это позволяет сделать вывод, что присутствие ПФОС и его прекурсоров в окружающей среде является результатом антропогенной деятельности и что ПФОС, обнаруживаемый в районах, отдаленных от его потенциальных источников, попал туда в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния. Если связанные с ПФОС вещества могут разлагаться, образуя ПФОС, то сам ПФОС обладает чрезвычайной стойкостью во всех средах, а также способностью к биоаккумуляции и биоусилению в организмах млекопитающих и рыбацких птиц.

Добровольное свертывание производства ПФОС его основным поставщиком в США привело на сегодняшний день к сокращению использования связанных с ПФОС веществ. Однако можно предположить, что это вещество до сих пор производится в некоторых странах и используется во многих государствах. Учитывая

<sup>2</sup> Для экстраполяции результатов лабораторных экспериментов на полевые условия воздействия, для учета внутривидовых и межвидовых вариаций чувствительности, а также для экстраполяции кривой воздействия от наблюдавшего уровня до нулевого применялся коэффициент 100.



имманентные свойства ПФОС<sup>3</sup>, в сочетании с продемонстрированными или потенциальными их концентрациями в окружающей среде, способными превышать пороги воздействия для некоторых видов животных, находящихся на высших трофических уровнях – таких, как рыбоядные птицы и млекопитающие; учитывая также широкую распространенность ПФОС в биоте, в том числе в отдаленных районах, и то, что прекурсоры ПФОС могут быть одним из факторов, способствующих повышению его уровней в окружающей среде в целом, – можно заключить, что, вероятно, ПФОС в результате его переноса в окружающей среде на большие расстояния способен оказывать значительное вредное воздействие на здоровье людей и окружающую среду, которое потребует глобальных действий.

---

<sup>3</sup> Решение о включении прекурсоров ПФОС отложено до оценки Комитетом информации, запрошенной в соответствии с приложением F.

**ЛИТЕРАТУРА**

- 3M, 1999. The science of organic fluorochemistry.
- 3M, 2000. Sulfonated+ Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St Paul, MN.
- 3M, 2001a. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and печень samples of Crl: CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-001, Laboratory Request No. U2103, 3M Reference No. T-6316.1.
- 3M, 2001b. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and печень samples of Crl: CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-002, Laboratory Request No. U2104, 3M Reference No. T-6316.1.
- 3M, 2002. Final report, perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS): A flow-through bioconcentration test with bluegill (*Lepomis macrochirus*). Project Number 454A-134. Study conducted for 3M. Wildlife International Ltd., St. Paul, MN.
- 3M, 2003a. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August 2003.
- 3M, 2003b. Final Report PFOS: A Pilot Reproduction Study with the Mallard Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1738.
- 3M, 2003c. Final Report PFOS: A Reproduction Study with the Northern Bobwhite Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1831.
- 3M, 2004. Final Report: PFOS – A Dietary LC50 Study with Mallard. Wildlife International Ltd., Project No. 454-102. US EPA OPPT AR226-1735.
- 3M, 2000. Final report; Sulfonated Perfluorochemicals: U.S. Release Estimation -1997 Part 1: Life-cycle Waste Stream Estimates.
- Ankley, G.T., Kuehl, D.W., Kahl, M.D., Jensen, K.M., Linnum, A., Leino, R.L., Villeneuve, D.A., 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem.* 24 (9) 2316-24.
- Berglund, M. Personal communication. Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet.
- Bossi, R., Riget, F.F., Dietz, R., Sonne, C., Fauser, P., Dam, M., Vorkamp, K., 2005a. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environ Pollut.* 136 (2) 323-9.
- Bossi, R., Riget, F.F., Dietz, R., 2005b. Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 39; 7416-7422.
- Boudreau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Solomon, K.R., 2003a. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 44, 307-313.
- Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J.L., and Hornbuckle, K.C., 2004. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environ Sci Technol.* 38 (15) 4064-4070.
- Butt, C.M., Stock, N.L., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., and Breune, B.M., 2005. Spatial and temporal trends of perfluorinated alkyl substances in ringed seals and seabirds (Northern fulmar and Thick-billed Murre) from the Canadian Arctic. Presentation at the International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment. Toronto, Ontario, Canada, August 18-20, 2005.
- Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H. and Theobald, N., 2004. Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea. *Organohalogen compounds* 66: 4074-4078.
- Christian, M.S., Hoberman, A.M. and York, R.G., 1999. Combined Oral (Gavage) Fertility, Developmental and Perinatal/Postnatal Reproduction Toxicity Study of PFOS in Rats. Argus Research Laboratories, Inc. Protocol Number: 418-008, Sponsor Study Number: 6295.9, (8EHQ-0200-00374).
- Covance Laboratories, 2002a. Final report: 104-week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Study No. 6239-183, Madison, Wisconsin.

- Covance Laboratories, 2002b. 26-week capsule toxicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS T-6295) in cynomolgus monkeys. #6329-223.
- D'eon, J.D., Hurley, M.D., Wallington, T.J. and Mabury S.A., 2006. Atmospheric Chemistry of N-methyl Perfluorobutane Sulfonamidoethanol, C4FSO2N(CH3)CH2CH2OH: Kinetics and Mechanism of Reaction with OH, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 6, pp 1862-1868.
- Dimitrov, S., Kamenska, V., Walker, J.D., Windle, W., Purdy, R., Lewis, M. and Mekenyan, O., 2004. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL, SAR and QSAR. *Environ. Res.* 15(1): 69–82.
- Dinglass-Hanlilio, M.J.A. and Mabury S.A., 2006. Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials, *Environmental Science and Technology*, 40(5): 1447-1453. Environment Agency, 2004. Environmental Risk Evaluation Report: (PFOS). Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A. Research Contractor: Building Research Establishment Ltd. Risk and Policy Analysts Ltd.
- Environment Canada, 2006. Environmental Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C8F17SO2 or C8F17SO3 Moiety.
- European Union, 2006. Restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonate. European Parliament legislative resolution on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council directive 76/769/EEC) ( COM (2005)0618- C6 – 0418/2005 2 2005/0244(COD)).
- Fire Fighting Foam Coalition, 2004. "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States". Prepared by Robert L. Darwin and available in the US electronic docket system, [www.regulations.gov](http://www.regulations.gov), at document number EPA-HQ-OPPT-2003-0012-0714.
- Furdui, V., Crozier, P., Marvin, C., Reiner, E., Wania, F. and Mabury, S., 2005. Temporal Study of Perfluorinated Alkyl Substances in Niagara River Suspended Sediments. Presentation at SETAC 2005, Baltimore, Maryland, November 2005.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Env. Sci. Tech*, 35, 1339 – 1342.
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001a. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in marine mammals. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A. (и цит. в OECD 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001b. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish-eating water birds. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A. (и цит. в OECD 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001c. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish tissues. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A. (и цит. в OECD 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K (2001d). Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in mink and river otters. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A. (и цит. в OECD 2002)
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001e. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in oyster, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A. (и цит. в OECD 2002).
- Giesy, J.P. and Newsted, J.L., 2001. Selected Fluorochemicals in the Decatur, Alabama Area. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 147A–152A.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G. and Mehring, J.S., 1978a. Ninety-day Subacute Rhesus Monkey Toxicity Study. Study No. 137-092, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378.
- Goldenthal, E. I., Jessup, D.C., Geil, R.G., Jefferson, N.D. and Arceo, R.J., 1978b. Ninety-day Subacute Rat Study. Study No. 137-085, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378.
- Grasty, R.C., Grey, B.E., Lau, C.S., Rogers, J.M., 2003. Prenatal Window of Susceptibility to Perfluorooctanesulfonate-Induced Neonatal Mortality in the Sprague-Dawley Rat. *Birth Defects Research (Part B)*: 68, 465 – 471.
- Grasty, R.C., Bjork, J.A., Wallace, K.B., Lau, C.S., Rogers, J.M., 2005. Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol. 74 (5) 405-16. Erratum in: *Birth Defects Res (Part B)*. *Dev Reprod Toxicol.* 2006 Feb; 77(1): 87.

- Gulkowska, A., Falandysz, J., Taniyasu, S., Bochentin, I., So, M.K., Yamashita, N., 2005. Perfluorinated chemicals in blood of fishes and waterfowl from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. Presentation at International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Toronto, Ontario, Canada, August 18-20, 2005.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M., Pijnenburg, C.M. and Laane, R.W.P.M., 2002. Perfluoroalkylated substances — aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. Prepared at the University of Amsterdam and RIKZ (The State Institute for Coast and Sea), July 1, 2002. 99 pp.
- Hoff, P.T., Scheirs, J., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E.L., Blust, R., De Coen, W., 2004. Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice. *Environmental Health Perspectives*, 112 (6): 681 – 686.
- Holmström, K.E., Järnberg, U., Bignert, A., 2005. Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968 – 2003. *Env. Sci. Tech.*, 39 (1): 80-84.
- Holmström, K.E., Järnberg, U., Berggren, D., Johansson, C., Balk, L., 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish urban and background fish samples. (abstract).
- Hohenblum, P., Scharf, S. and Sitka, A., 2003. Perfluorinated anionic surfactants in Austrian industrial effluents. *Vom Wasser*, 101: 155-164.
- Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R., Fair, P., Bossart, G.D., Solomon, K.R., and Muir, D.C.G., 2006. Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (13), 4138 -4144, 2006 (Web release date: May 25, 2006).
- Jones, P.D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J.L., Giesy, J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ Toxicol Chem.* 22(11): 2639-49.
- Kannan, K. and Giesy, J.P., 2002a. Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, 59: 267-270.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P., 2002b. Perfluorooctanesulfonate and related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3210 – 3216.
- Kannan, K., Tao, L., Sinclair, E., Pastva, S.D., Jude, D.J., Giesy J.P., 2005. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol.*, 48(4): 559-66.
- Kerstner-Wood, C., Coward, L. and Gorman, G., 2003. Protein Binding of perfluorbutane sulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate to plasma (human, rat, monkey), and various human-derived plasma protein fractions. Southern Research Corporation, Study 9921.7. Unpublished report. Available on USEPA Administrative Record AR-226.
- Kärman A., Van Bavel, B., Hardell, L., Järnberg, U. and Lindström, G., 2004. Perfluoroalkylated compounds in whole blood and plasma from the Swedish population. Report to Swedish EPA, HÅMI 215 0213, dnr 721-4007-02 Mm.
- Kärman, A., Mueller, J.F., van Bavel, B., Harden, F., Toms, L.M.L. and Lindström, G., 2006. Levels of 12 Perfluorinated Chemicals in Pooled Australian Serum, Collected 2002-2003, in Relation to Age, Gender, and Region. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3742-3748.
- Loewen, M., Halldorson, T., Wang, F., Tomy, G., 2005. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Env. Sci Tech.* 39 (9) 2944-51.
- Luebker, D.J., Case, M.T., York, R.G., Moore, J.A., Hansen, K.J., Butenhoff, J.L., 2005. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology*. 215 (1-2): 126-48.
- Luebker, D.J., Hansen, K.J., Bass, N.M., Butenhoff, J.L. and Secat, A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat печень fatty acid-binding protein. *Toxicology*, 15 (3): 175-85.
- MacDonald, M.M., Warne, A.L., Stock, N.L., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Sibley, P.K., 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23 (9): 2116-2123.
- Martin, J.W., Muir, D.C.G., Moody, C.A., Ellis, D.A., Kwan, W.C., Solomon, K.R., Mabury, S.A., 2002. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 74, 584-590.
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2003. Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Env. Tox. Chem.*, 22 (1), 196-204.

- Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A., 2004a. Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 373-380.
- Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A., 2004b. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5379-5385.
- MPCA, 2006. Investigation of perfluorochemical contamination in Minnesota: Phase one Report to Senate Environment Committee. Minnesota Pollution Control Agency.
- Moody, C.A., Hebert, G.N., Strauss, S.H. and Field, J.A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ. Monit.*, 5: 341-345.
- Morikawa, A., Kamei, N., Harada, K., Inoue, K., Yoshinaga, T., Saito, N., Koizumi, A., 2005. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Ai river ecological study in Japan. *Ecotoxicol Environ Saf.* Jul 22; [Epub ahead of print].
- Newsted, J.L., Jones, P.D., Coady, K. and Giesy, J.P., 2005. Avian Toxicity Reference Values for Perfluorooctane Sulfonate. *Environ Sci Technol.* 139(23): 9357-62.
- OECD, 2002. Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, November 21, 2002.
- OSPAR, 2002. Grouping of Perfluorinated Substances, Presented by the United Kingdom and Sweden, Meeting of the Working Group on Priority Substances (SPS), Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-east Atlantic OSPAR, Arona, October 21 – 25 2002.
- Posner, S. (IFP-research), Järnberg, U. (Institute of Applied Environmental Research). Personal communication.
- RIKZ, 2002. Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043.
- RPA and BRE, 2004. Risk и Policy Analysts Limited in association with BRE Environment, Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.
- SIA, 2006. Note to the Secretariat of the Stockholm Convention by Chuck Fraust, Semiconductor Industry Association, USA.
- Shoeb, M., Harner, T., Ikonomonu, M. and Kannan, K., 2004. Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science and Technology, Vol. 38(5): 1213-1230.*
- Sinclair, E., Mayack, D.T., Roblee, K., Yamashita, N. and Kannan, K. 2006. Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 50: 398-410.*
- Smithwick, M., Mabury, S.A., Solomon, K., Sonne, C., Martin, J.W., Born, E. W., Dietz, R., Derocher, A.E., Letcher, R.J., Evans, T.J., Gabrielsen, G., Nagy, J., Stirling, I., Taylor, M. and Muir, D.C.G., 2005. Circumpolar study of Perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Science and Technology, 39: 5517-5523.*
- Stock, N., Lau, F.K., Ellis, D.A., Martin, J.W., Muir, D.C.G. and S.A., Mabury, 2005. Perfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environmental Science and Technology, Vol. 38(4): 991-996.* Swedish EPA, 2004. Slutlight PM for screening av perfluorerade ämnen.
- Taniyasu, S, Kannan, K, Horii, Y and Yamashita, N (2002). The first environmental survey of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds, 59: 311-314.*
- Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Helm, P.A., Stern, G.A., Freisen, K., Pepper, K., Tittlemier, S.A., Fisk, A.T., 2004a. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Environ.Sci Technol.*, 38, 6475-6481.
- Tomy, G.T., Tittlemier, S.A., Palace, V.P., Budakowski, W.R., Braekevelt, E., Brinkworth, L., Friesen, K., 2004b. Biotransformation of N-ethyl perfluorooctanesulfonamide by rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 758-762.

US-EPA, 2002. Perfluorooctyl Sulfonates-Proposed Significant New Use Rule. *40CFR721, U.S. Federal Register: Vol 67, No 47, March 11, 2002.*

US-EPA, 2006. PFAS-Proposed Significant New Use Rule. *40 CFR721, U.S. Federal Register: Vol 71, No 47, March 10, 2006.*

WWF, 2005. Generation X, results of WWF's European family biomonitoring survey.

Yamashita, N., Kurunthachalam, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G. and Gamo, T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin, 51: 658-668.*

---