



**Программа Организации
Объединенных Наций по
окружающей среде**

Distr.: General
21 November 2006

Russian
Original: English

**Комитет по рассмотрению стойких органических
загрязнителей в рамках Стокгольмской конвенции
о стойких органических загрязнителях
Второе совещание
Женева, 6-10 ноября 2006 года**

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

Добавление

**Характеристика рисков по промышленному
пентабромдифениловому эфиру**

На своем втором совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей утвердил характеристику рисков по промышленному пентабромдифениловому эфиру на основе проекта, изложенного в документе UNEP/POPS/POPRC.2/7. Текст характеристики рисков с внесенными поправками приводится ниже. Он не был официально отредактирован.

ПЕНТАБРОМДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР

ХАРАКТЕРИСТИКА РИСКОВ

Утверждено Комитетом по рассмотрению стойких органических
загрязнителей
на его втором совещании

Ноябрь 2006 года

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	6
1.1	Идентификационные данные предлагаемого химического вещества	6
1.2	Заключение Комитета по рассмотрению в отношении информации, полученной в рамках приложения D.....	6
1.3	Источники данных.....	6
1.4	Статус химического вещества в рамках других международных конвенций	6
1.4.1	Конвенция OSPAR	6
1.4.2	Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния .7	
1.4.3	Роттердамская конвенция	7
1.4.4	Другие соответствующие международные форумы.....	7
2.	Сводная информация по характеристике рисков	7
2.1	Источники.....	7
2.1.1	Производство и использование	7
2.1.2	Общемировой спрос на бромированные антипирены в будущем	10
2.1.3	Выбросы в окружающую среду в процессе производства.....	10
2.1.4	Выбросы в окружающую среду в процессе использования продукта	11
2.1.5	Выделение из отходов, содержащих п-пента-БДЭ	12
2.2	Экологическая "судьба"	14
2.2.1	Стойкость	14
2.2.2	Биоаккумуляция	15
2.2.3	Перенос в окружающей среде на большие расстояния	18
2.3	Воздействие	22
2.3.1	Уровни	22
2.3.2	Тенденции	24
2.3.3	Биологическая доступность	25
2.3.4	Воздействие на человека	26
2.3.5	Дебромирование.....	28
2.4	Оценка опасности по критическим параметрам	29
2.4.1	Экотоксичность	29
2.4.2	Воздействие на млекопитающих.....	30
2.4.3	Токсичность для человека.....	32
3.	Обобщение информации	32
3.1	Итоговое резюме.....	32
4.	Заключение.....	33
	Литература	34

Резюме

Был проанализирован широкий круг исследований, посвященных пентабромдифениловому эфиру, а полученные выводы обобщены в настоящей характеристике рисков. Приводимые в настоящем документе новые выводы подкрепляют достигнутое Комитетом по рассмотрению стойких органических загрязнителей в 2005 году заключение о том, что свойства пента-БДЭ удовлетворяют критериям отбора, указанным в приложении D к Стокгольмской конвенции.

Промышленный пентабромдифениловый эфир (п-пента-БДЭ) обозначает смеси соединений из группы бромдифениловых эфиров, основными компонентами, входящими в состав которых, являются 2,2', 4,4'-тетрабромдифениловый эфир (БДЭ-47 КАС № 40088-47-9) и 2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир (БДЭ-99 КАС № 32534-81-9); на них приходится наибольшая концентрация по весу относительно других компонентов, входящих в состав соответствующей смеси.

Смеси промышленного пентабромдифенилового эфира (п-пента-БДЭ) используются в качестве антипиреновых добавок при производстве потребительских товаров. Промышленные смеси содержат броминированные соединения из группы дифениловых эфиров, в молекуле которых имеется от трех до семи атомов брома, но преобладают молекулы с четырьмя или пятью атомами брома. В различных регионах мира долевое содержание тех или иных соединений из группы полибромдифениловых эфиров (ПБДЭ) в п-пента-БДЭ бывает разным.

Пента-БДЭ попадает в окружающую среду в процессе производства соответствующего промышленного продукта, при изготовлении другой продукции, содержащей пента-БДЭ, в процессе их использования и после их удаления в виде отходов. Хотя производство п-пента-БДЭ во всем мире прекращено или прекращается, различная содержащая его продукция будет все еще использоваться в течение нескольких предстоящих лет, в результате чего он будет по-прежнему попадать в окружающую среду. По истечении срока службы соответствующей продукции она станет отходами с потенциалом дополнительных выделений.

В Северной Америке и Западной Европе п-пента-БДЭ содержится в основном в пенополиуретане, использовавшемся при изготовлении мебели для дома и для учреждений. Теперь в этих целях он практически не используется. Из-за отсутствия достаточной информации весьма сложно прийти к заключению относительно того, насколько широко он используется в других целях, например, в текстильных изделиях, электротехнической и электронной продукции, строительных материалах, автотранспортных средствах, железнодорожном подвижном составе и самолетах, упаковочных материалах, растворах для бурения нефтяных скважин и резиновых изделиях. Хотя в настоящем документе и рассматриваются некоторые показательные примеры, по многим регионам мира подробная информация об использовании этого вещества отсутствует.

В основном пента-БДЭ попадает в воздух в результате выделений из продукции в процессе ее использования в силу испарения данного вещества и его переноса вместе с пылью. Пента-БДЭ может выделяться также в результате такой деятельности по рециркуляции и демонтажу, как демонтаж автотранспортных средств, зданий и строений. Источником выбросов могут также являться установки по рециркуляции электронных отходов и установки по дроблению лома. В процессе сжигания изделий, содержащих п-пента-БДЭ, не исключено образование таких потенциально токсичных продуктов, как бромированные дибензо-р-диоксины и фураны.

Пента-БДЭ попадает в воздух, воду и почву, но в конечном итоге сосредотачивается преимущественно в почве. По трем упомянутым природным средам он распределяется следующим образом: почва >>> вода > воздух. Ряд исследований с использованием осадочных кернов указывают на то, что пента-БДЭ характеризуется высокой стойкостью в морских отложениях, все еще присутствует в них спустя 30 лет после попадания туда. В окружающей среде пента-БДЭ в основном сорбируется на твердых частицах; лишь небольшое его количество переносится в газообразном состоянии или растворяется в воде, но в течение длительных периодов такой перенос может привести к очень широкому распространению пента-БДЭ в окружающей среде, особенно в арктических регионах. О наличии этого вещества в окружающей среде Арктики наглядно свидетельствуют результаты нескольких исследований по мониторингу воздуха и биоты.

В силу высокой стойкости пента-БДЭ в воздухе его перенос на большие расстояния - как и в случае столь многих других веществ, характеризующихся достаточно высокой степенью летучести, стойкости и способности к биоаккумуляции - происходит в основном через атмосферу. Как показывают экологические исследования и исследования с использованием моделирования, такой перенос происходит в направлении полюсов скачками - через серию этапов осаждения/испарения; однако известно, что перенос твердых частиц тоже имеет важное значение. Возможен также соответствующий перенос на большие расстояния через воду и с мигрирующими животными.

Ряд исследований свидетельствует о том, что содержащийся в почве и отложениях пента-БДЭ является биологически доступным, попадает в пищевую цепь и проходит этапы биоаккумуляции и биоусиления в трофических сетях, достигая в конечном итоге высоких уровней содержания у крупных хищников.

Пента-БДЭ широко распространен в окружающей среде всего мира. В разном количестве компоненты п-пента-БДЭ обнаружены в организме людей во всех охваченных Организацией Объединенных Наций регионах. Большинство аналитических исследований соответствующих тенденций свидетельствуют о стремительном повышении концентраций пента-БДЭ в окружающей среде и в организме людей с начала 1970-х годов до середины или конца 1990-х годов, достигших в конце 1990-х годов неизменного уровня в одних регионах, но продолжающих увеличиваться в других. В Северной Америке и Арктике соответствующие уровни все еще возрастают. Это сказывается на уязвимых экосистемах и видах, в том числе на ряде видов, находящихся под угрозой исчезновения, уровни у отдельных особей исчезающих видов достаточно высоки, чтобы вызывать определенную обеспокоенность. Токсикологические исследования свидетельствуют о репродуктивной токсичности, нейрогенетической токсичности и воздействии на тиреоидные гормоны у водных организмов и у млекопитающих. Очевидна возможность токсического воздействия данного вещества на дикую флору и фауну, в том числе на млекопитающих.

Возможное воздействие на людей происходит через пищу, а также в процессе использования определенной продукции и контактов с воздухом и пылью закрытых помещений. От матерей пента-БДЭ передается к эмбрионам и младенцам, вскармливаемым грудью. Согласно подготовленной в Канаде оценке коэффициентов риска наибольшему риску подвержены виды, находящиеся на высокой ступени в пищевых цепях. Информация о последствиях краткосрочного и долгосрочного воздействия на людей отсутствует, хотя нельзя не предположить, что к уязвимым группам можно отнести беременных женщин, а также детей в дородовой и ранний послеродовой период. Значительно более высокий уровень обнаруживается в целом у людей из Северной Америки. Установлено, что повышенному воздействию подвержено около 5 процентов всего населения. Это, в сочетании с оценками долгого периода полураспада соединений из группы пента-БДЭ в организме людей, вызывает обеспокоенность относительно долгосрочных последствий для человеческого здоровья.

Судя по информации в настоящей характеристике рисков, пента-БДЭ в силу свойств входящих в его состав компонентов может в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния и установленной токсичности для целого ряда видов животных приводить к столь серьезным неблагоприятным последствиям для здоровья людей и для окружающей среды, что это обуславливает необходимость принятия соответствующих мер на глобальном уровне.

1. Введение

Стокгольмская конвенция представляет собой международный договор, призванный обеспечить охрану здоровья человека и окружающей среды от стойких органических загрязнителей (СОЗ), 12 из которых в настоящее время охвачены Конвенцией. СОЗ – это химические вещества, которые остаются неизменными в окружающей среде в течение длительных периодов, получают широкое распространение, накапливаются в живых организмах и могут причинять вред человеку и окружающей среде. В январе 2005 года Норвегия, являющаяся одной из Сторон Стокгольмской конвенции, представила предложение включить в приложение А к Стокгольмской конвенции пентабромдифениловый эфир, и КРСОЗ согласился с тем, что промышленный продукт под названием "пентабромдифениловый эфир" ("пента-БДЭ"), фактически представляющий собой смесь из нескольких соединений, о которых говорилось выше, удовлетворяет критериям отбора приложения D к Конвенции.

1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества

Промышленный пентабромдифениловый эфир (п-пента-БДЭ) обозначает смеси соединений из группы бромдифениловых эфиров, основными компонентами, входящими в состав которых, являются 2,2', 4,4'-тетрабромдифениловый эфир (БДЭ-47 КАС № 40088-47-9) и 2,2', 4,4',5-пентабромдифениловый эфир (БДЭ-99 КАС № 32534-81-9); на них приходится наибольшая концентрация по весу относительно других компонентов, входящих в состав соответствующей смеси.

Для ПБДЭ используется такая же система нумерации, как и в отношении полихлорированных дифенилов (ПХД) (Ballschmiter *et al.*, 1993).

В качестве родового названия полибромдифенилового эфира, охватывающего все соединения семейства бромированных дифениловых эфиров, используется акроним ПБДЭ. Иногда он сокращается до БДЭ.

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

На своем первом совещании, состоявшемся в ноябре 2005 года в Женеве, Комитет проанализировал информацию, полученную в рамках приложения D (UNEP/POPS/POPRC.1/10), и пришел к заключению о том, что п-пента-БДЭ отвечает соответствующим критериям отбора (решение КРСОЗ-1/3).

1.3 Источники данных

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

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

1.4 Статус химического вещества в рамках других международных конвенций

1.4.1 Конвенция ОСПАР

Конвенция о защите морской среды Северо-Восточной Атлантики (Конвенция ОСПАР) является руководящим документом для международного сотрудничества в области защиты морской среды в Северо-Восточной Атлантике. Конвенция ОСПАР была подписана в Париже в 1992 году и вступила в силу 25 марта 1998 года. В состав Комиссии ОСПАР входят представители правительств 17 Договаривающихся Сторон и Европейской комиссии, представляющей Европейское сообщество. В 1998 году Комиссия ОСПАР включила ПБДЭ в свой "Перечень химических веществ, требующих безотлагательных действий". Справочный документ Комиссии ОСПАР по ПБДЭ был рассмотрен Швецией в 2001 году. В следующий раз всесторонний обзор этого документа планируется провести не ранее 2008 года. На четвертой Конференции по Северному морю было принято решение прекратить использование бромированных антипиренов к 2020 году.

1.4.2 Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния

Цель деятельности Европейской экономической комиссии Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН) – устойчивое экономическое развитие ее 55 стран-членов. Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния была подписана в 1979 году в Женеве правительствами 34 государств и Европейским сообществом. Согласно этой Конвенции, Стороны обязуются ограничивать и, насколько это возможно, постепенно сокращать и предотвращать загрязнение воздуха, в том числе трансграничное загрязнение воздуха на большие расстояния. Она вступила в силу в 1983 году, и к ней добавлено восемь отдельных протоколов. В настоящее время Сторонами Конвенции являются 50 стран. Протокол по стойким органическим загрязнителям (СОЗ) был принят 24 июня 1998 года в Орхусе (Дания). Он охватывает список из 16 веществ, которые выделены на основании согласованных критериев отбора с целью полного запрещения, ликвидации на более позднем этапе или ограниченного использования. В 2004 году Норвегия предложила включить п-пента-БДЭ в число СОЗ, охватываемых Конвенцией. В декабре 2005 года Исполнительным органом Конвенции был рассмотрен вопрос о том, соответствует ли это вещество критериям отбора СОЗ, определенным в его решении 1998/2. Его члены обратились к Целевой группе ЕЭК ООН по СОЗ с запросом продолжить рассмотрение и дальнейшее изучение стратегий рационального использования данного вещества.

1.4.3 Роттердамская конвенция

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

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

1.4.4 Другие соответствующие международные форумы

Арктический совет представляет собой межправительственный форум высокого уровня, который служит механизмом для решения общих проблем и задач, стоящих перед правительствами и народами стран Арктики. Государствами-членами являются Дания (включая Гренландию и Фарерские Острова), Исландия, Канада, Норвегия, Россия, Соединенные Штаты Америки, Финляндия и Швеция. Статус постоянных участников Арктического совета имеют шесть международных организаций, представляющих общины многих коренных народов Арктики.

Под эгидой Арктического совета ведется активная деятельность по мониторингу и оценке загрязнения в Арктике (Программа мониторинга и оценки для Арктики, АМАП). Эта работа имеет важное значение в деле выявления рисков загрязнения, их воздействия на экосистемы Арктики и в плане оценки эффективности международных соглашений о борьбе с загрязнением, таких как Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ). АМАП показывает, что пента-БДЭ является одним из значительных загрязнителей Арктики.

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

2. Сводная информация по характеристике рисков

2.1 Источники

2.1.1 Производство и использование

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

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

	Америка	Европа	Азия	Остальной мир	Всего
1999 год	8 290	210	-	-	8 500
2001 год	7 100	150	150	100	7 500

Соответствующие показатели потребления необходимо рассматривать в контексте общемирового спроса на полибромированные антипирены всех видов, который существенно превышает спрос на п-пента-БДЭ. Так, общемировой спрос на ПБДЭ в 1999 году составлял 204 325 тонн, в 2001 году – 203 740 тонн, в 2002 году – 237 727 тонн и в 2003 году – 223 482 тонны (НЭФБ, 2006 год).

П-пента-БДЭ производится в ЕС, Израиле, США и Японии (Peltola *et al.*, 2001, и van der Goon *et al.*, 2005). С 2001 года в ряде стран принимаются меры по регулированию использования п-пента-БДЭ или обеспечению прекращения его использования на добровольной основе.

В ЕС прежнего состава (15) производство этого вещества было прекращено в 1997 году (ЕС, 2000 г.). Во второй половине 1990-х годов его использование в ЕС (15) сокращалось и в 2000 году, согласно оценкам, составило 300 метрических тонн (исключительно в целях производства полиуретана) (ЕС, 2000 г.). В 2004 году использование пента-БДЭ в ЕС (25) было запрещено. С 1 июля 2006 года его прекратили использовать при производстве электрических и электронных приборов.

В Соединенных Штатах Америки в июне 2006 года Агентство по охране окружающей среды (АООС) США издало важное новое правило об использовании тетра-окта-БДЭ и любых сочетаний соответствующих химических веществ, получаемых в результате той или иной химической реакции; в соответствии с этим правилом до начала производства или импорта в целях какого-либо использования соответствующие лица обязаны уведомлять об этом АООС. С 2008 года п-пента-БДЭ будет запрещен в штате Калифорния. Единственный в США изготовитель этого вещества добровольно прекратил его производство, но его использование, возможно, будет продолжаться и прекратится только тогда, когда будут полностью исчерпаны соответствующие складские запасы. Китай лишь в 1999 году взял патент на использование п-пента-БДЭ для производства смеси ПБДЭ, которая отличается от традиционного сочетания из пяти компонентов, однако использование данного вещества в этой стране сворачивается. Согласно оценкам, остаточное производство в Китае составляет менее 100 метрических тонн в год и будет прекращено в 2007 году после введения запрета на использование данного вещества в этой стране.

Один из основных производителей брома в Израиле - "Израел кемикалс энд индастриал продактс" (Israel Chemicals and Industrial Products), ранее - "Дэд си бромин груп" (the Dead Sea Bromine Group) - публично заявил на своем веб-сайте, что его продукция не содержит пента-БДЭ. Это свидетельствует об учете данным производителем запрета, установленного в ЕС, который является важным рынком для сбыта антипиренов этой компании.

В Японии п-пента-БДЭ в настоящее время не производится. Он был на добровольной основе снят с японского рынка в 1990 году (Kajiwara *et al.*, 2004). Потенциальными «очагами» выброса пента-БДЭ в морскую среду являются некоторые развивающиеся страны, расположенные в районе Восточно-Китайского моря (Ueno *et al.*, 2004). Многие промышленные производители компьютеров, телевизоров и других бытовых электроприборов расположены в прибрежных районах развивающихся стран Азии (Ueno *et al.*, 2004). Судя по некоторым данным, в азиатском регионе прекращают использовать п-пента-БДЭ при производстве новой электротехнической и электронной продукции, хотя его использование в этой области всегда уступало широкому использованию при производстве пенополиуретанов. Однако о масштабах этой тенденции говорить сложно. Пришедшие в негодность электроприборы, использовавшиеся в развитых странах, вывозятся в развивающиеся страны Азии, в частности, в Индию, Китай и Пакистан. Эти отходы перерабатываются с целью извлечения ценных металлов (Ueno *et al.*, 2004), и дальнейшая торговля такими материалами может остаться источником выбросов пента-БДЭ. В развивающихся странах Азиатско-Тихоокеанского региона и южного полушария никаких ограничительных мер пока не принимается.

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

Как показали результаты обзора использования в 2000 году в промышленности Канады отдельных веществ, включенных в Национальный перечень веществ, ПБДЭ в Канаде не производились, но приблизительно 1300 тонн п-пента-БДЭ (для добавления в готовую продукцию) было ввезено в страну из-за границы (Environment Canada, 2003). Судя по представленным количественным данным, на п-пента-БДЭ приходился

наибольший объем импортированных ПБДЭ, а на втором месте находился промышленный продукт - декабромдифениловый эфир. В 2000 году было импортировано очень небольшое количество октабромдифенилового эфира. Указанные объемы не включают количество, импортированное в составе готовых изделий. В 2004 году было предложено включить пента-БДЭ в действующий в Канаде Список веществ, подлежащих полной фактической ликвидации.

В 2004 году единственный в США производитель п-пента-БДЭ на добровольной основе прекратил его производство. В одном лишь 2001 году в мире было произведено почти 70 000 метрических тонн ПБДЭ, почти половина из которых использовалась в продукции, продаваемой в США и Канаде. До того, как в США было прекращено производство п-пента-БДЭ, большая часть производимых во всем мире смесей п-пента-БДЭ использовалась в Северной Америке (>97 процентов). В конце 2004 года в США смеси п-пента-БДЭ содержались в составе приблизительно 7,5 процента всего ежегодно производимого в этой стране эластичного пенополиуретана (более 2,1 млрд. фунтов) (Washington State, 2005).

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

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

- производство электрических и электронных приборов – компьютеров, бытовой электроники, офисного оборудования, бытовых приборов и других изделий, имеющих интегральные схемы на основе слоистых пластмасс, пластмассовые наружные корпуса и внутренние пластмассовые детали, например, мелкосерийные компоненты ящиков для инструментов из жесткого полиуретанового эластомера;
- транспорт и транспортные средства – автомобили, железнодорожный подвижной состав, самолеты и суда с внутренней отделкой из тканей и пластмасс и содержащееся в них электрооборудование;
- производство стройматериалов – пенных наполнителей, изоляционных плит, пеноизоляции, труб, панелей для стен и пола, пластмассовых листовых покрытий, смол и т. Д.;
- изготовление мебели – мягкой мебели, мебельной обшивки, матрасов, эластичных компонентов из вспененных материалов;
- текстильное производство – шторы, ковры, основание для ковров из вспененного материала, палатки, непромокаемые куртки, рабочая и защитная одежда;
- упаковка – упаковочные материалы на основе пенополиуретана.

Основной сферой применения является производство пенополиуретана, на долю которого с 1999 года приходится 95-98 процентов п-пента-БДЭ (Hale *et al.*, 2002). В составе этого пеноматериала может содержаться от 10 до 18 процентов смесей п-пента-БДЭ. Пенополиуретан используется главным образом при изготовлении мебели и обивочных материалов для отделки жилых помещений, а также в автомобильной и авиационной промышленности. Он входит также в состав жестких полиуретановых эластомеров, из которых изготавливают ящики для инструментов, эпоксидных и феноло-альдегидных смол, используемых в электрических и электронных приборах, и строительных материалов. Уже на протяжении нескольких лет в этих сферах применения предпочтение отдается продукту более высокой степени бромирования – дека-БДЭ. В незначительных количествах п-пента-БДЭ входит также в состав тканей, красок, лаков, изделий из резины (конвейерных лент, облицовочных материалов и панелей для пола) и буровых растворов. Весовое содержание в этой продукции составляет от 5 до 30 процентов. До начала 1990-х годов п-пента-БДЭ использовался в Азии при производстве плат интегральных схем – обычно на основе слоистых пластмасс типа FR2 (феноло-альдегидные смолы). Пластмасса FR2 используется в бытовой электронике (телевизорах, радиоприемниках, видеоманитофонах), автомобильной электронике, крупной бытовой технике (например, стиральных машинах, кухонных приборах). В начале 1990-х годов в ЕС 60 процентов всего объема п-пента-БДЭ использовалось при обработке тканей, однако теперь такое применение запрещено.

Как показали национальные аналитические исследования потока веществ в регионе ЕЭК, п-пента-БДЭ используется в качестве антипиреновой добавки к тканям (Danish EPA, 1999). Производители мебельных тканей заявили, что, согласно результатам анализа потоков веществ в Норвегии, сообщенным в 2003 году, содержание пента-БДЭ в тканях составляет 0,45 процента. В отношении тканей, используемых в публичном секторе, на транспорте и в секторе предприятий, действуют строгие правила, касающиеся пожарной безопасности, однако соответствующие правила в отношении тканей бытового назначения менее последовательны.

Судя по информации, полученной от производителей брома, использование п-пента-БДЭ в качестве гидравлической жидкости (в составе соответствующей смеси) при бурении нефтяных скважин и в горнодобывающей промышленности было прекращено 10-20 лет назад.

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

2.1.2 Общемировой спрос на бромированные антипирены в будущем

Согласно прогнозам одной из консалтинговых компаний по рыночному анализу, общемировой спрос на антипирены будет ежегодно возрастать на 4,4 процента, а в 2009 году его объем достигнет 2,1 млн. метрических тонны стоимостью в 4,3 млрд. долл. США. Этот рост будет происходить в основном за счет развивающихся стран Азии (особенно Китая), Латинской Америки и Восточной Европы. Сильное повышение спроса прогнозируется в отношении большинства антипиренов. В мире в целом наибольшим спросом будут пользоваться бромистые соединения, главным образом вследствие быстрого экономического роста в Китае. Наиболее стремительными темпами будет расти использование в электротехнической и электронной промышленности. Более высокостойкая продукция будет и далее приходить на смену менее безопасным в экологическом отношении соединениям, особенно в Западной Европе, а в Китае хлорсодержащие соединения станут вытесняться бромистыми, фосфатными и другими антипиренами (Fredonia Group, 2005).

После резкого падения спроса в 2001 году он будет продолжать восстанавливаться в электротехнической и электронной промышленности. Рост спроса на антипирены в этой сфере применения будет наиболее высоким. По мере того, как электронные интегральные схемы будут уменьшаться в размерах, а все более компактные электронные изделия станут подвергаться воздействию более высоких температур, потребность в антипиренах будет возрастать. На втором месте в мире по темпам роста будут рынки строительных материалов, однако в Китае второе место будет занимать производство автотранспортных средств, а третье – текстильная промышленность; обе отрасли в этой стране стремительно развиваются. В широком круге продукции пластмасса будет и далее использоваться для замены таких других материалов, как металл и стекло, в целях снижения как стоимости, так и веса, а также для обеспечения возможностей усовершенствования дизайна и налаживания более гибкого производства. Использование пластмасс уже широко распространено и возрастает в таких областях, как транспорт, строительные материалы и электроника. Во многих сферах применения пластмассы должны быть огнестойкими, и поэтому при их производстве используется около 75 процентов всех антипиренов (Fredonia Group, 2005).

Степень строгости экологических ограничений различается по регионам. В Западной Европе, Японии и в меньшей степени - в Северной Америке такие ограничения содержат особенно строгие положения в отношении роста использования хлорированных соединений. Запрет на использование некоторых бромированных антипиренов в Западной Европе едва ли получит существенное распространение в других регионах мира, но он будет подталкивать разработку альтернативных вариантов для использования в электрическом и электронном оборудовании, которое будет поступать в продажу на мировом рынке. В 2005 году десятки компаний из стран Азии, Европы и США объявили о том, что ими разработано или разрабатывается электрическое и электронное оборудование, не содержащее п-пента-БДЭ. В Азии 51 процент производителей электронного оборудования уже выпускают продукцию, которая согласуется с введенным в ЕС запретом на пента-БДЭ, а 42 процента соответствующих предприятий намерены перейти на производство такой продукции с 1 июля 2006 года. Официальные представители компаний по производству электронного оборудования и промышленные консультанты предполагают, что ввиду трудности разделения потоков продукции этим требованиям к концу 2005 года будет отвечать большая часть электронного оборудования, продаваемого на мировом рынке (International Environment Reporter, 2006).

2.1.3 Выбросы в окружающую среду в процессе производства

Пента-БДЭ попадает в окружающую среду во время его производства, при изготовлении соответствующих изделий, в процессе их использования и после их удаления в виде отходов. Наряду с налаживанием производственного процесса, не вызывающего выбросов, важно также учитывать загрязнение, имеющее место во время использования продуктов, а также после их удаления. Выделение пента-БДЭ в основном носит характер рассредоточенного загрязнения в процессе эксплуатации содержащих п-пента-БДЭ изделий, и после истечения срока их службы, а также небольшого по своим масштабам точечного загрязнения, источником которого является система удаления отходов, связанных с конечной продукцией.

Пента-БДЭ синтезируют путем бромирования дифенилового эфира элементарным бромом в присутствии порошкообразного железного катализатора Фридела-Крафта. По сообщениям производителей пента-БДЭ, в результате этого процесса он попадает в окружающую среду в основном с отфильтрованными отходами и отбракованными материалами, удаляемыми на свалку. Сточные воды также могут выделять пента-БДЭ, если в них попадают использованные промывные растворы (Peltola *et al.*, 2001).

Согласно подготовленной ЕС оценке рисков по пента-БДЭ, предполагается, что при производстве полиуретанов его выделение происходит до начала процесса пенообразования, когда используют добавки (сброс в воду) и в процессе отверждения (выделение в атмосферу). Выбросы в атмосферу могут происходить при производстве пенопродуктов на этапе отверждения, в течение которого пенопродукты при высокой температуре выдерживаются на протяжении многих часов, в зависимости от масштабов производственного комплекса. Выделение в атмосферу на этой стадии составляет порядка 1 кг/т пента-БДЭ, однако считается, что некоторая часть пента-БДЭ в летучем состоянии конденсируется в производственном помещении и в конечном итоге попадает в сточные воды. По оценке рисков ЕС, из каждой тонны используемого при производстве пенополиуретана п-пента-БДЭ в сточные воды попадает 0,6 кг пента-БДЭ, а 0,5 кг выделяется в атмосферу.

Таблица 2.2. Общемировые объемы производства и использования п-пента-БДЭ при производстве пенополиуретана, а также оценка связанных с этим выбросов в 2000 году (при содержании в пеноматериалах 10-18 процентов пента-БДЭ)

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

Серьезным источником выбросов считается использование таких жидких антипиреновых добавок, как п-пента-БДЭ, при производстве пенополимеров. Согласно оценкам, в процессе смешивания в сточные воды попадает приблизительно 0,01 процента (т. е. 100 г/т) сырья. Существует также вероятность выбросов вследствие испарения на этапе отверждения, о которой говорилось выше, поскольку вспененный материал в течение нескольких часов выдерживают до температуры 160°C. Wong *et al.* (2001) изучали характеристики атмосферного распределения БДЭ-47, -99 и -153 и пришли к заключению, что тетра- и пентабромированные соединения переходят в газообразное состояние при повышенных температурах воздуха. Следовательно, низкое значение давления паров ПБДЭ говорит о его минимальном испарении при нормальных температурах воздуха, однако при более высоких температурах, достигаемых в процессе отверждения, существует вероятность выбросов в атмосферу (European Communities, 2001). Согласно оценкам исследования, проведенного Европейскими сообществами (2001), общий объем выбросов пента-БДЭ составляет приблизительно 0,11 процента, около половины из которых попадает в атмосферу, а другая половина – в сточные воды.

2.1.4 Выбросы в окружающую среду в процессе использования продукта

П-пента-БДЭ используется исключительно в качестве физической присадки, добавляемой к основному полимеру, в связи с чем он может мигрировать в матрице твердого вещества и испаряться с поверхности изделий в течение их жизненного цикла (ЕС, 2000). Согласно подготовленной ЕС оценке рисков, предполагается, что в течение ожидаемого десятилетнего срока службы изделий ежегодно в результате испарения выделяется приблизительно 3,9 процента содержащегося в них пента-БДЭ, однако все соединения этой группы различаются по своим миграционным свойствам и коэффициентам летучести. Исходя из количеств, приведенных в таблице 2.2, и нормы потерь на уровне 3,9 процента, можно предположить, что ежегодно таким образом в окружающую среду попадает от 585 до 1053 тонн пента-БДЭ.

Wilford *et al.* (2003) провели эксперименты в контролируемой камере, в ходе которых они пропускали воздух через образцы обработанных п-пента-БДЭ пенопродуктов, в которых содержалось 12 процентов ПБДЭ в весовом соотношении. Было установлено, что испарение ПБДЭ из пенополиуретана достигает значимых уровней. Совокупные уровни выхода ПБДЭ из камеры составляли в среднем 500 нг/м³/г пенопродукта. Для БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 (соответственно, 4,5 и 5 атомов брома) показатели потерь составляли, соответственно - 360, 85 и 30 нг/м³/г пенопродукта. Температуры в процессе забора проб составляли в среднем от 30 до 34°C.

С учетом использования п-пента-БДЭ в таких предметах бытового назначения, как мебель, ковровые покрытия и электроприборы, проведен ряд исследований для изучения воздействия находящейся в воздухе закрытых помещений пыли, содержащей пента-БДЭ (Shoeb *et al.*, 2004, Wilford *et al.*, 2005). Исследователи из США (Stapleton *et al.*, 2005) сообщают о результатах исследования, проведенного в 2004 году в Вашингтоне, округ Колумбия, и его пригородах, а также в одном из домов в Чарлстоне, шт. Южная Каролина. Концентрации

ПБДЭ в домашней пыли в 16 охваченных исследованием домах составляли от 780 нг/г до 30 100 нг/г сухой массы. Преобладающая часть обнаруженных соединений относилась к группе п-пента-БДЭ и дека-БДЭ. Согласно оценкам, в организм детей младшего возраста (от 1 до 4 лет) ежедневно попадает 120 – 6000 нг ПБДЭ. В пяти домах была также проанализирована волокнистая пыль из сушильных машин для белья, в которых концентрации ПБДЭ составляли 480 – 3080 нг/г сухой массы. Соответствующие уровни воздействия выше отмечаемых в Европе; исследователи объясняют это тем обстоятельством, что большинство рынков для п-пента-БДЭ находится в Соединенных Штатах.

Изложенная в предыдущем абзаце информация указывает на то, что пента-БДЭ может испаряться из продуктов, в которых он содержится, а также в течение всего их жизненного цикла и в процессе рециркуляции или после удаления, однако в основном это химическое вещество попадает в окружающую среду с частицами, на которых оно абсорбируется или адсорбируется. Выделяемые какой-либо продукцией антипирены будут, скорее всего, адсорбироваться к частицам, которые могут прилипнуть к внутренним поверхностям бытовых приборов или на других поверхностях в среде закрытых помещений, либо могут распространяться за пределы среды закрытых помещений во время их проветривания. В среде промышленных предприятий, где ведется разборка оборудования, уровни воздействия бывают намного выше (Danish EPA, 1999). Выделение происходит также в силу атмосферных факторов, изнашивания, выщелачивания и испарения по истечении срока их службы в ходе операций по удалению или рециркуляции (например, разборки, измельчения или другого обращения с отходами, перевозки и хранения). По оценкам, в регионе ЕС ежегодные выбросы из полиуретановой продукции в течение жизненного цикла соответствующих продуктов распределялись по различным природным средам следующим образом: почва – 75 процентов, атмосфера – 0,1 процента и поверхностные воды – 24,9 процента (EU, 2000).

Добавление п-пента-БДЭ к материалам, используемым в антикоррозийном покрытии днищ автомобилей, кровельных материалах, покрытии рулонного материала, покрытии для тканей, кабелях, проводах и профилях, а также подошвах для обуви, может приводить к медленному выделению этого вещества в окружающую среду. Согласно оценке рисков ЕС, коэффициенты выброса в таких случаях за срок эксплуатации соответствующих продуктов составляют порядка 2-10 процентов, причем более высокий коэффициент характеризует такие виды использования, предполагающие высокую степень износа, как антикоррозийное покрытие днищ автомобилей и подошвы для обуви. Считается, что еще 2 процента выделяется в ходе операций по удалению. С учетом всего этого в регионе ЕС, согласно оценкам, ежегодно в почву попадает 15,86 тонны, в поверхностные воды – 5,26 тонны, в атмосферу – 0,021 тонны. В соответствующей литературе не было найдено никаких фактических измерений, с которыми можно было бы сравнить эти оценки.

Nale *et al.* (2002) наглядно показали, что под воздействием прямого солнечного света и типичных для лета в Вирджинии условий с температурой до 30-35°C и влажностью не менее 80 процентов пенополиуретаны, обработанные огнезащитным составом, в течение четырех недель становятся хрупкими, и в них появляются признаки распада. Авторы утверждают, что образующиеся в результате этого мелкие частицы пеноматериала низкой плотности могут легко переноситься ливневыми стоками или воздушными потоками. Такие процессы разложения могут стать причиной воздействия на организмы путем вдыхания или проглатывания частиц пеноматериала вместе с содержащимся в них пента-БДЭ.

2.1.5 Выделение из отходов, содержащих п-пента-БДЭ

Отходы могут образовываться в результате производства п-пента-БДЭ, процессов изготовления содержащих п-пента-БДЭ материалов, а также обработки и удаления содержащей пента-БДЭ продукции по окончании срока ее службы.

Производители п-пента-БДЭ заявляют, что в ходе производства главным источником выбросов являлись отфильтрованные отходы и отбракованные материалы, однако они образуются в пренебрежительно малых или незначительных количествах. Как правило, отходы удаляются на свалку (ЕС, 2000), хотя отмечается, что отходы, содержащие более 0,25 процента пента-БДЭ, классифицируются как "опасные отходы".

После отверждения и охлаждения блоки пенополиуретана обычно приходится нарезать на части требуемого размера, хотя для некоторых целей этот материал заливается в формы желаемой конфигурации, и поэтому резать его не требуется. Часть антипирена при этом теряется с обрезками пенопродукта. Обрезки пенопродуктов часто перерабатывают в основание для ковровых покрытий, особенно в США. Заслуживает внимания тот факт, что страны ЕС ежегодно экспортируют в США около 40 000 тонн обрезков пенопродуктов для использования в этих целях (ЕС, 2000). Кроме того, эти обрезки перемалываются и используются в качестве наполнителя в ряде таких сфер применения, как сиденья автомобилей, или добавляются в чистый полиол при производстве плиточных пеноматериалов. Не исключено также, что часть обрезков пенопродуктов будет удаляться на свалку или даже сжигаться.

При производстве плат интегральных схем значительная часть слоистой пластмассы обрезается и удаляется как твердые отходы. Однако в большинстве стран п-пента-БДЭ в этих целях больше не используется. Об отходах, образующихся в других сферах применения п-пента-БДЭ, например, при его использовании в электрических и электронных приборах, имеется лишь ограниченная информация. Хотя некоторые такие приборы перерабатываются ввиду содержащегося в них металла, многие из них попадают в печи для сжигания бытового мусора; этот исход зачастую ожидает неметаллические компоненты отходов данной группы. С декабря 2006 года в ЕС пластмассы, содержащие бромированные антипирены, должны отделяться от таких отходов до утилизации и рециркуляции.

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

Перемещение частиц пенопласта, содержащего пента-БДЭ, в пределах свалки, может стать механизмом переноса бромированных материалов в филтрат или грунтовые воды. В настоящее время оценить степень значимости таких процессов невозможно. Однако с учетом физико-химических свойств этого вещества представляется маловероятным, чтобы со свалок вымывалось значительное количество пента-БДЭ, поскольку он обладает низкой растворимостью в воде, высоким коэффициентом распределения октанола/воды и сильно адсорбируется почвой (ЕС, 2000). В ходе проведенных в Норвегии скрининговых исследований в филтрате свалок обнаружены довольно высокие уровни содержания пента-БДЭ (Fjeld *et al.*, 2003, Fjeld *et al.*, 2004, Fjeld *et al.*, 2005). Согласно оценкам, в ЕС ежегодно ликвидируемые объемы пента-БДЭ, которые удаляются на свалки или сжигаются, составляют приблизительно 1036 тонн пента-БДЭ (EU, 2000).

В рамках проекта, осуществлявшегося в Нидерландах, была проведена оценка выбросов пента-БДЭ в регионе ЕМЕП, которые распределялись между источниками следующим образом: 0,33 т/год - в результате промышленного сгорания и процессов, 9,45 т/год - в результате использования растворителей и иных продуктов, 0,05 т/год - в результате сжигания отходов (van der Gon *et al.*, 2005).

При рабочих температурах печей для сжигания бытового мусора почти все антипирены уничтожаются, однако, как показывает опыт с другими органическими соединениями, в следовых количествах они могут сохраняться и после прохождения камеры сгорания (Danish EPA, 1999). В результате исследований материала, поступающего на установки для сжигания твердых бытовых отходов, установлено, что содержание пента-БДЭ в газообразном и взвешенном состоянии в воздухе вблизи соответствующих установок превышает фоновый уровень (Agrell *et al.*, 2004, Law, 2005, ter Schure *et al.*, 2004b). В процессе сжигания изделий, содержащих п-пента-БДЭ, могут образовываться и, возможно, попадать в окружающую среду потенциально токсичные продукты типа бромированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов (Danish EPA, 1999, Ebert and Bahadir, 2003, Weber and Kuch, 2003, Birnbaum and Staskel, 2004).

Анализ разобранных плат интегральных схем FR2 в электроломе показал, что на долю пента-БДЭ приходится около 35 процентов используемых ПБДЭ; при этом в целях соответствующей оценки было сделано допущение, что 25 процентов слоистой пластмассы FR2 в более старых приборах обработано с использованием п-пента-БДЭ (Swiss agency, 2002). Prevedouros *et al.* (2004) провели оценку производства, потребления и атмосферных выбросов пента-БДЭ в Европе за период с 1970 по 2000 годы на основе опубликованных данных. Согласно этому исследованию, в период 2000-2005 годов потоки пента-БДЭ в отслуживших свой срок электрических и электронных приборах в Европе составляли от 17 до 60 метрических тонн в год. Однако в результате экспериментального исследования таких потоков, проведенного в Швейцарии на современном заводе по рециркуляции, были получены более высокие значения, чем ожидалось на основе изучения соответствующей литературы. Это могло бы означать, что в литературе дана заниженная оценка содержания ПБДЭ в таких приборах; в исследовании признается, что компании редко предоставляют всю информацию, которая необходима для получения точных оценок (Swiss agency, 2002). В том же исследовании сообщены результаты анализа потоков для жизненных циклов пента-, окта- и дека-БДЭ, а также тетрабромбисфенола А (ТББФА). Наибольшая доля приходится на отходы электротехнического и электронного оборудования, в которых содержание соответствующих веществ выше, чем в остатках от разделки автотранспортных средств и строительных отходах. В пластмассе автомобилей, произведенных в 1980 году, содержание пента-БДЭ (без учета его содержания в электрических и электронных компонентах) составляло 0,089 г/кг, тогда как пластмасса в автомобилях, произведенных в 1998 году, содержала 0,044 г/кг. В начале этого периода почти все ненасыщенные полиуретановые смолы обрабатывались бромированными антипиренами, главным образом

дека-БДЭ и ТББФА, но также и пента-БДЭ. В железнодорожных транспортных средствах, произведенных в 1980 году, соответствующее содержание было еще более высоким – до 50 г пента-БДЭ на 1 кг смол.

Согласно оценкам, содержание пента-БДЭ в приборах составляет в среднем 34 мг/кг, причем наиболее высокая концентрация – 125 мг/кг – отмечается в пластмассовых деталях (Morf *et al.*, 2005). На заводах с фильтрацией отходящих газов значительная доля пента-БДЭ обнаруживается в собираемой фракции (Morf *et al.*, 2005). С другой стороны, на предприятиях, не оснащенных такой эффективной системой борьбы с загрязнением воздуха, как на современном предприятии, ставшем объектом исследования, значительные потоки пента-БДЭ вместе с пылью могут попадать в окружающую среду. К такому заключению пришли Wang *et al.* (2005), которые обнаружили соответствующие уровни содержания пента-БДЭ в почве и отложениях, собранных вблизи открытого комплекса по удалению и рециркуляции электронных отходов, расположенного в г. Гуяю провинции Гуандун (Китай).

Швейцарское исследование показало, что 5 процентов пенополиуретанов, произведенных в 1990 году, использовались в строительной отрасли, а содержание п-пента-БДЭ в них достигало 220 г/кг. Около 10-20 процентов термопластичных панелей, используемых в строительстве, обрабатывались бромированными антипиренами в весовом соотношении на уровнях 1,3–5 процентов (Danish EPA), но информации о содержании п-пента-БДЭ не имеется. Некоторые поливинилхлоридные панели также обрабатывались с использованием п-пента-БДЭ, как правило, на уровне 49 г/кг. Можно предположить, что пента-БДЭ выделяется в процессе разборки, но информация о степени таких выбросов отсутствует.

2.2 Экологическая "судьба"

2.2.1 Стойкость

В соответствующей литературе расчетные значения полураспада ПБДЭ в различных природных средах встречаются редко. Опубликованные оценки полураспада обобщены в таблице 2.3.

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

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

Отмечается, что следует с осторожностью подходить к оценкам периода полураспада, полученным с помощью этой программы, теперь называемой "EPI Suite" (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>). Эта программа предназначена для использования только в целях химического скрининга и, возможно, не подходит для анализа веществ в плане установления глобального контроля над ними. С учетом интереса, проявляемого к этому вопросу, не исключено, что будут опубликованы данные новых исследований, касающиеся периодов полураспада, но представляется, что ситуация, характеризуемая имеющимися сейчас данными, вряд ли существенно изменится. Скорее всего, в дальнейшем будет также разъяснена природа продуктов разложения ПБДЭ, что позволит рассмотреть вопрос об их токсичности.

Что касается биоразложения, то программа BOWIN предсказывает "трудноразложимость" тетра-, пента- и гекса-БДЭ. Согласно оценкам программы EPIWIN, расчетные периоды полураспада пента-БДЭ составляют 600 суток в аэробных отложениях, 150 суток - в почве и 150 суток - в воде (Palm, 2001). Эта оценка степени стойкости подкрепляется тем обстоятельством, что за 29 суток в рамках контрольного испытания ОЭСР 301В на предмет биоразложения пента-БДЭ никакого разложения (типа формирования CO₂) не наблюдалось (Schaefer and Haberlein, 1997).

Schaefer и Flagg (2001) провели 32-недельное исследование анаэробного разложения с использованием смеси меченого и немеченого по ¹⁴C БДЭ-47 (тетра-БДЭ), содержащегося в отложениях. В результате выяснилось, что улавливается менее 1 процента всех радиоактивных веществ в виде ¹⁴CO₂ и ¹⁴CH₄, т. е. по сути процесса минерализации не происходило. В целом исследование показало, что уровни разложения не являются статистически значимыми; вместе с тем результаты анализа методом ВЭЖХ с радиометрическим детектированием свидетельствуют о том, что в 32-недельных пробах происходило образование определенных продуктов. В 26 из 42 проанализированных проб было выявлено от 1 до 3 таких пиков. В настоящее время ведется работа по идентификации соответствующих продуктов. Существует вероятность того, что в анаэробных условиях БДЭ-47 подвержен очень медленному разложению.

Несколько исследований с использованием осадочных кернов показывают, что соединения из группы пента-БДЭ, попавшие в морские отложения в Европе в начале 1970-х годов, все еще присутствуют в них в значительных объемах, что указывает на высокую стойкость в отложениях (Covaci *et al.*, 2002a, Nylund *et al.*, 1992, Zegers *et al.*, 2000, Zegers *et al.*, 2003). Промышленное производство и использование соответствующих веществ в Европе стало разворачиваться в начале 1970-х годов, а в более недавние годы отмечается определенное сокращение. Это отражено в характеристиках осадочного керна, в котором данные вещества до указанной даты отсутствуют, а впоследствии уровни их содержания увеличиваются и в более недавние годы выравниваются. В самых недавних исследованиях (Zegers *et al.*, 2003) изучались осадочные керны из Норвегии, Нидерландов и Германии. Концентрация ПБДЭ, нормированная к общему содержанию органического углерода, составляла порядка 10-20 мг/г всего углерода.

2.2.2 Биоаккумуляция

2.2.2.1 Изучение процессов биоаккумуляции и биоусиления в местных пищевых сетях

Несколько исследований посвящено вопросу о способности пента-БДЭ к биоаккумуляции и биоусилению. Результаты этих исследований свидетельствуют об увеличении концентрации в биоте по мере повышения трофического уровня в пелагических и арктических пищевых сетях. Рассчитанные коэффициенты биоконцентрации (КБК), коэффициенты биоаккумуляции (КБА) и коэффициенты биоусиления (КБУ) указывают на способность пента-БДЭ к биоаккумуляции и биоусилению. Рассчитанные значения, опубликованные в соответствующей литературе, обобщены в таблице 2.4. Коэффициент распределения октанола/воды ($\log K_{ow}$) для пента-БДЭ, согласно этим исследованиям, составляет 6,5 – 7,4. В последующем тексте рассматриваются более недавние исследования.

Таблица 2.4. Расчетные коэффициенты биоаккумуляции (КБА) и коэффициенты биоусиления (КБУ) для одного из пента-БДЭ (БДЭ-99), согласно опубликованным экологическим исследованиям пелагических и арктических пищевых сетей. Данные рассчитаны с использованием средних концентраций в липидной массе, за исключением исследования Sørmo et al. (2006), по которому указанные в скобках значения представляют собой КБУ, рассчитанные на основе средних концентраций во всем организме.

Переменные	Организмы	Районы	Значения	Источники
КБА	<i>Dreissena polymorpha</i>	Озеро Меларен, Швеция	1,8	Lithner et al., 2003
КБУ	Яйца чистика/сельдь	Балтийское море	17	Sellström, 1996
	Серый тюлень/сельдь	Балтийское море	4,3	Sellström, 1996
	Лосось/шпрот	Балтийское море	10	Burreau et al., 1999
	Лосось/шпрот	Балтийское море	5,9	Burreau et al., 2000
	Атлантический лосось/мелкая сельдь	Северное море в Атлантике	3,8	Burreau et al., 2000
	Сетной планктон/бентические организмы	Озеро Онтарио, Канада	7,1	Alaee et al., 2002
	Бентические организмы /кормовая рыба	Озеро Онтарио, Канада	0,8	Alaee et al., 2002
	<i>T. libellula</i> /веслоногие ракообразные	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,65 (1,3)	Sørmo et al., 2006
	<i>G.wilkitzkii</i> /веслоногие ракообразные	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	47,6 (19,0)	Sørmo et al., 2006
	Сайка/веслоногие ракообразные	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	2,1 (1,6)	Sørmo et al., 2006
	Сайка/ <i>T. inermis</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	1,9 (1,2)	Sørmo et al., 2006
	Сайка / <i>T. libellula</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	3,4 (1,3)	Sørmo et al., 2006
	Сайка / <i>G.wilkitzkii</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,04 (0,1)	Sørmo et al., 2006
	Кольчатая нерпа/ <i>T. inermis</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	26,8 (54,5)	Sørmo et al., 2006
	Кольчатая нерпа / <i>T. libellula</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	43,1 (60,0)	Sørmo et al., 2006
	Кольчатая нерпа / <i>G.wilkitzkii</i>	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,6 (3,9)	Sørmo et al., 2006
	Кольчатая нерпа/сайка	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	13,7 (56,6)	Sørmo et al., 2006
	Белый медведь/кольчатая нерпа	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	0,3 (0,29)	Sørmo et al., 2006
	Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	3,4	Muir et al., 2006
	Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	11	Muir et al., 2006
Белый медведь/кольчатая нерпа	Арктическая зона Канады	8,0	Muir et al., 2006	
Белый медведь/кольчатая нерпа	Гренландия	1,0	Muir et al., 2006	
Белый медведь/кольчатая нерпа	Архипелаг Шпицберген, арктическая зона Норвегии	5,9	Muir et al., 2006	

В рамках более широкого исследования, проведенного в пределах и вокруг городской черты Стокгольма, Швеция, было проанализировано также содержание ПБДЭ в речных дрейссенах (*Dreissena polymorpha*) (Lithner et al., 2003). Дрейссены были собраны из исходного места и перемещены в корзинах в другие места ниже по течению: в озере Меларен, Сальтшёне, и в нескольких мелких озерах. Потоки пресной воды из озера Меларен проходят через середину Стокгольма, а затем через Сальтшён попадают в солоноватое Балтийское море. Было обнаружено пять соединений из группы ПБДЭ (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154). В структуре соединений из этой группы преобладали БДЭ-47 и БДЭ-99 (соответственно - четыре и пять атомов брома), причем она была схожей с п-пента-БДЭ. Коэффициенты биоаккумуляции (КБА) для различных рассматриваемых соединений определялись с использованием данных по массе взвешенных частиц (МВЧ), собранной в седиментационных ловушках в 1998-99 годах на тех же участках в Риддарфьярдене и Сальтшёне (Broman et al., 2001). Предполагалось, что концентрации в МВЧ отражают концентрации в воде. КБА рассчитывались на основе концентраций в липидной массе дрейссен и концентраций органического углерода в МВЧ.

По сравнению с другими соединениями (ПХД, ДДТ, ГХБ), у БДЭ отмечались самые высокие КБА - в диапазоне от 1 до 2. КБА (= уровень содержания в дрейссенах/уровень содержания в МВЧ) для пента-БДЭ составлял 1,8.

В пелагической пищевой сети озера Онтарио концентрации БДЭ-47 и БДЭ-99 повышаются одновременно с повышением трофического уровня (Alaee *et al.*, 2002). В рамках проведенного исследования были определены концентрации ПБДЭ в архивированных пробах планктона, *Mysis* и *Diporeia*, сероспинки, корюшки, подкаменщика и озерного гольца, которые были собраны в 1993 году. Исследовалась также трофодинамика ПБДЭ в пелагической пищевой сети озера Онтарио. Пелагическая пищевая сеть этого озера состоит из трех трофических уровней. Озерный голец (*Salvelinus namaycush*) – один из видов крупных хищников в озере Онтарио, питающийся кормовой рыбой, в том числе сероспинкой (*Alosa pseudoharengus*), американской корюшкой (*Osmerus mordax*) и слизистым подкаменщиком (*Cottus cognatus*); в свою очередь, эти рыбы питаются видами *Mysis* и *Diporeia*, которые питаются фитопланктоном, а также зоопланктоном, пробы которого взяты как сетной планктон. Концентрации увеличивались по мере каждого повышения уровня в пищевой цепи. Исключением из этой тенденции явился показатель биоусиления БДЭ-99 от бентических организмов до кормовой рыбы, который составлял 0,8. Это служит указанием на распад БДЭ-99. По сути, характеристики ПБДЭ в планктоне, а также в *Mysis* и *Diporeia* напоминали состав п-пента-БДЭ; это указывает на то, что БДЭ-99 биоаккумулируется в беспозвоночных и начинает преобразовываться в процессе обмена веществ у кормовой рыбы.

Дальнейшие исследования обмена веществ, сопряженного с гидродеброминированием, обсуждаются в разделе 2.3.5.

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

Недавнее исследование арктической пищевой цепи показывает такие же результаты (Sørmo *et al.*, 2006), как и исследование Alaee. Уровни концентрации ПБДЭ исследовались в морской пищевой цепи Арктики, включавшей четыре вида беспозвоночных, сайку (*Boreogadus saida*), кольцевых нерп (*Pusa hispida*) и белых медведей (*Ursus maritimus*). Наиболее часто встречающиеся ПБДЭ (БДЭ-47 и БДЭ-99) были обнаружены в заметных концентрациях даже в зоопланктоне - на самом низком трофическом уровне, изучавшемся в этом исследовании. Биоусиление большинства рассматривавшихся ПБДЭ происходило в зависимости от трофического уровня в пищевой цепи. Заметное исключение было отмечено на наивысшем трофическом уровне – у белых медведей, у которых по сравнению с их главной добычей - кольцевыми нерпами было найдено повышение уровней концентрации только БДЭ-153; это указывает на то, что в организме белых медведей большинство ПБДЭ, по-видимому, могут преобразовываться в процессе обмена веществ и биологически разлагаться. По мнению авторов, это отклонение в "судьбе" ПБДЭ может быть связано с более высокой, чем у других видов, интенсивностью окислительно-детоксикационных процессов в организме белых медведей. Темпы абсорбции и деброминирования бывают более важными для уровней биоаккумуляции ПБДЭ в зоопланктоне, сайке и кольцевых нерпах. Биоусиления БДЭ-99 от пелагического зоопланктона к сайке не отмечалось – возможно, вследствие метаболического преобразования БДЭ-99 в кишечнике или тканях рыб. Что касается пелагического зоопланктона, то от глубоководных веслоногих рачков к *T. libellula* также не происходило повышения концентраций. Для оценки коэффициентов биоусиления (КБУ) использовались показатели концентрации ПБДЭ, рассчитанной по массе липидов (КМЛ), и показатели концентрации, рассчитанной по массе всего тела (КМТ). Показатели концентрации по массе всего тела позволяют получить наиболее реалистичные КБУ, поскольку выведение КБУ из КМЛ, по-видимому, осложняется большим разномом значений содержания липидов в тканях изучавшихся видов. Проведенное исследование показывает, что концентрации пента-БДЭ достигают измеримой величины даже на более низких трофических уровнях (беспозвоночные и рыбы) в Арктике и что происходит его биоусиление в пищевой цепи белых медведей.

Полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) были обнаружены в пробах жировой ткани взрослых и молодых женских особей белого медведя в период 1999 – 2002 годов в субпопуляциях в арктической зоне Канады, на востоке Гренландии и на Шпицбергене, а также у мужских и женских особей в период с 1994 по 2002 годы на северо-западе Аляски (Muir *et al.*, 2006). Во всех пробах постоянно встречалось только четыре соединения из этой группы (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153). Преобладающим соединением из группы ПБДЭ был БДЭ-47, на долю которого приходилось от 65 процентов до 82 процентов ΣПБДЭ. Возраст не являлся существенным ковариантом для отдельных ПБДЭ или ΣПБДЭ. В пробах из арктической зоны Канады обычно обнаруживались более высокие доли содержания БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153, чем в пробах со

Шпицбергена или из района берегов Аляски в Беринговом и Чукотском морях. Биоусиление всех четырех основных соединений из группы ПБДЭ наблюдалось от кольцевых нерп к белым медведям. КБУ белого медведя/нерпы были относительно последовательными, несмотря на большое расстояние между участками. Исключение составляли КБУ для БДЭ-99, БДЭ-100 и БДЭ-153 в восточной Гренландии, где КБУ были ниже, чем на всех других участках. Это может свидетельствовать о различиях в процессе преобразования ПБДЭ в морской пищевой сети, включающей белых медведей, или о различиях в самой пищевой сети. Межвидовые различия степени биоаккумуляции и биотрансформации ПБДЭ отмечены у рыб, что может являться причиной разного содержания соединений этой группы у питающихся рыбой млекопитающих и охотящихся на них хищников.

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

Matscheko *et al.* (2002) изучали процессы аккумуляции семи ПБДЭ, восьми ПХД и полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/Ф) у земляных червей, собранных в почвах Швеции весной и осенью 2000 года. В качестве участков отбора проб были выбраны сельскохозяйственные угодья, обрабатываемые осадком сточных вод, и поля, заливаемые рекой, в отложениях которой, как было известно, содержатся соответствующие вещества. В качестве контрольных участков использовали почвы в сельских и городских районах без известных источников рассматриваемых веществ, кроме фоновых. Земляных червей (в основном *Lumbricus terrestris*, *Lumbricus spp.*, *Aporrectodea caliginosa*, *A. rosea* и *Allolobophora chlorrotica*) собирали со всех полевых участков, выдерживали в течение 24 часов без пищи для очистки содержимого кишечника, а затем анализировали на предмет присутствия исследуемых веществ. Коэффициенты почвенно-биотической аккумуляции (КПБА) рассчитывались как отношение концентрации соответствующих веществ в липидах червей к их концентрации в органическом веществе почв. КПБА для БДЭ-47, БДЭ-66, БДЭ-99 и БДЭ-100 находились в диапазоне от 1 до 10. Они были сопоставимы с коэффициентами, определенными для ПХД, но выше коэффициентов для ПХДД/Ф. КПБА, превышающие 10, были установлены на одном сельскохозяйственном участке, где для БДЭ-99, -47 и -100 расчетные коэффициенты составили, соответственно, 11, 18 и 34. Собранные данные по БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183 не использовались, поскольку в контрольных пробах земляных червей уровень их содержания был сочтен недопустимо высоким.

2.2.2.2 Результаты мониторинга, свидетельствующие о биоаккумуляции

Широкий круг исследований указывает на вызывающие беспокойство концентрации в организме крупных хищников. Высокие уровни концентрации у крупных хищников обычно свидетельствуют о возможностях биоаккумуляции того или иного соединения в пищевой цепи крупных хищников.

Несколько исследований (Jaspers *et al.*, 2004, Herzke *et al.*, 2005, Lindberg *et al.*, 2004, D`Silva *et al.*, 2004, Law *et al.*, 2005, Sinkkonen *et al.*, 2004, Sellström *et al.*, 2003) указывают на то, что пента-БДЭ широко распространен в Европе у таких крупных хищных птиц, как сапсан (*Falco peregrine*), дербник (*Falco columbarius*), тетеревиный (Accipiter gentiles), беркут (*Aquila chrysaetos*) и сарыч (*Buteo buteo*). Высокие уровни концентрации обнаружены в яйцах таких крупных хищников, как орлан-белохвост, сапсан, скопа и беркут (Herzke *et al.*, 2005, Lindberg *et al.*, 2004). Высокие уровни обнаружены также у европейской морской свиньи (*Phocoena phocoena*) (Thron *et al.*, 2004, и Covaci *et al.*, 2002).

В Арктике высокие уровни концентрации п-пента-БДЭ обнаруживаются у таких крупных хищных птиц и млекопитающих, как большая полярная чайка (*Larus hyperboreus*), белый медведь (*Ursus maritimus*), кольцевая нерпа (*Phoca hispida*) и белуха (*Delphinapterus leucas*) (Verrault *et al.*, 2005, Verrault *et al.*, 2004, Norström *et al.*, 2002, Herzke *et al.*, 2003, Vorkamp *et al.*, 2004a и b, Wolkers *et al.*, 2004, Thron *et al.*, 2004, Thomas *et al.*, 2005, Ikonomou *et al.*, 2002).

2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния

2.2.3.1 Экологические исследования по проблеме переноса и распределения

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

Strandberg *et al.* (2001) представили результаты анализа проб воздуха, забор которых был произведен в 1997-1999 годах в районе Великих озер в Северной Америке. ПБДЭ - в основном БДЭ-47 и БДЭ-99 - были

обнаружены во всех пробах из четырех мест, а различия на протяжении времени были незначительными. Уровни концентрации ПБДЭ находились в диапазоне от 5 пг/м^3 вблизи Верхнего озера до около 52 пг/м^3 в Чикаго. При температурах во время забора проб, составлявших $20 \pm 3^\circ\text{C}$, приблизительно 80 процентов тетрабромированных соединений находились в газообразном состоянии, но 70 процентов гексабромированных соединений были связаны с частицами.

Результаты по дальней северной части Тихого океана охватывали твердые частицы, собранные в июле – сентябре 2003 года в районах от залива Бохайвань в Желтом море до высоких широт Арктики ($37^\circ - 80^\circ$ с. ш.) (Xin-Ming Wang *et al.*, 2005). Преобладающими соединениями были БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100 (все присутствуют в промышленной смеси из пяти соединений) и БДЭ-209, причем от средних широт к высоким уровни концентрации снижались, что, возможно (по мнению авторов), было следствием разбавления, осаждения и разложения ПБДЭ во время переноса на большие расстояния. Общие уровни концентрации ПБДЭ находились в диапазоне от 2,25 до 198,9 пг/м^3 , а среднее значение составляло 58,3 пг/м^3 . Источником ПБДЭ считается Североамериканский континент, откуда они выделяются в арктическую "холодную ловушку".

В рамках любой оценки рассеивания пента-БДЭ в окружающей среде основное внимание необходимо уделять переносу на большие расстояния, особенно в арктические районы, однако появляется также все больше данных о рассеивании этого вещества и связанных с ним соединений в пределах отдельных регионов. Как показал забор проб воздуха на юге провинции Онтарио весной 2000 года до раскрытия почек, уровни концентрации ПБДЭ составляли 88-1250 пг/м^3 , причем преобладали более легкие соединения (БДЭ-17, -28 и -47) (Gouin *et al.*, 2002). Затем уровни концентрации снизились до 10-20 пг/м^3 . Исследователи объясняют такое изменение тем, что сначала повышенные уровни концентрации были обусловлены выделениями из зимнего снежного покрова, а затем они снизились в результате возможного поглощения появляющейся листвой. В ходе других исследований в провинции Онтарио (Hamer *et al.*, 2002) было установлено, что уровни концентрации всего ПБДЭ в воздухе находятся в диапазоне от 3,4 до 46 пг/м^3 . В более поздней работе (Butt *et al.*, 2004) на предмет содержания в них ПБДЭ были проанализированы слои органической пленки на внутренней и внешней поверхности окон домов в южной части провинции Онтарио. В содержании ПБДЭ преобладал БДЭ-209, входящий в состав декабромированных смесей, однако имелось и значительное количество соединений, выводимых из п-пента-БДЭ. Методом обратного расчисления было установлено, что совокупные концентрации ПБДЭ на открытом воздухе составляют 4,8 пг/м^3 , а в воздухе помещений – 42,1 пг/м^3 .

Jaward *et al.* (2004a) на протяжении шести недель в 2002 году с помощью полупроницаемых мембранных устройств (ППМУ) изучали в общей сложности 71 пробу воздуха, полученных методом пассивного забора, на предмет выявления восьми соединений из группы БДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-49, БДЭ-75, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154) в отдаленных/сельских/городских районах в 22 странах Европы. БДЭ были обнаружены приблизительно в 50 процентов проб, а эквивалентные концентрации Σ БДЭ в воздухе, рассчитанные на основе данных пассивного сбора проб, находились в диапазоне от 0,5 до 250 пг/м^3 . Самые высокие концентрации приходились на Соединенное Королевство, которое уже давно производит ПБДЭ, а также является одним из крупнейших потребителей смесей, в состав которых входит ПБДЭ, поскольку в этой стране действуют строгие нормы противопожарной безопасности. Очевидно, что Соединенное Королевство является одним из региональных источников БДЭ для атмосферы в Европе, в то время как уровни концентрации, достигающие Европы с Запада (через Атлантический океан), являются низкими. Высокие значения были отмечены также в городских центрах континентальной Европы - например, пробы из Афин, Билтховена (Нидерланды), Женевы, Милана и Севильи. В отдаленных/фоновых районах, особенно в Исландии, Ирландии, Норвегии и Швеции, имели место необнаруживаемые/очень низкие значения; в Восточной Европе соответствующие значения также были, как правило, низкими. На долю БДЭ-47 и БДЭ-99 приходилось приблизительно 75 процентов Σ БДЭ, что схоже с их содержанием в п-пента-БДЭ "Бромкал 70-5ДЭ".

В США в течение 2002-2003 годов с интервалом в каждые 12 суток использовались крупнообъемные пробоотборники для изучения концентраций ПБДЭ в газообразном состоянии и в виде частиц на пяти участках (городские, пригородные, сельскохозяйственные и отдаленные районы) на территории от Среднего Запада до Мексиканского залива (Hoh and Hites 2005). Средний уровень концентраций всех ПБДЭ на участке в Чикаго составлял 100 ± 35 пг/м^3 , что где-то в 3-6 раз выше, чем на других участках и значительно выше результатов измерений, произведенных в 1997-1999 годах (Strandberg *et al.*, 2001). Средний уровень концентрации пента-БДЭ на участке в Чикаго составлял 31 пг/м^3 , что где-то в 2-4 раза превышает значения по другим участкам.

Результаты моделирования фугитивности свидетельствуют о том, что ПБДЭ будут в основном распределяться между органическим углеродом в почве и отложениях, а их стойкость будет в значительной мере определяться темпами разложения в этих средах (хотя они не вполне изучены). В воздухе и в воде сохраняется только небольшая доля ПБДЭ. Если это так, то можно предположить, что данные соединения обладают ограниченной способностью к переносу в атмосфере на большие расстояния (ПАБР) (Prevedouros *et al.*, 2004a, Gouin and Hamer, 2003). Это согласуется с такими свойствами пента-БДЭ, как близость к углероду, низкая растворимость

в воде (1,0мкг/л) и низкое давление пара ($7,6 \times 10^{-6}$ Па). Однако Gouin и Harner (2003) полагают, что благодаря своим физико-химическим свойствам ПБДЭ могут быть задействованы в активном поверхностно-воздушном обмене в результате сезонных и суточных колебаний температуры. Впоследствии это может привести к развитию способности ПБДЭ к ПАБР через серию скачкообразных процессов осаждения/испарения, называемых также эффектом "кузнечика". Это предположение подкрепляется данными экологических исследований. Lee *et al.* (2004) измеряли концентрации БДЭ в атмосфере на двух участках в сельских/поселковых районах Англии и одном отдаленном участке на западном побережье Ирландии - соответственно, в 2001 и 2000 годах. Уровни концентрации СБДЭ в Мейс-Хед, Ирландия, составляли от 0,22 до 5,0 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении в 2,6 $\text{нг}/\text{м}^3$ и определялись главным образом адвекцией. Уровни концентрации СБДЭ в Хайзелриге (Северо-Западная Англия) составляли от 2,8 – 37 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении в 12 $\text{нг}/\text{м}^3$, а в Чилтоне (Юго-Западная Англия) они составляли от 3,4 до 33 $\text{нг}/\text{м}^3$ при среднем значении в 11 $\text{нг}/\text{м}^3$. Характеристики данного соединения были в среднем схожи с характеристиками п-пента-БДЭ. В летний период на двух участках в Англии значительное влияние на концентрации ПБДЭ оказывала температура; это указывает на то, что процессы обмена «земля/воздух» играют немаловажную роль в определении уровней концентрации в атмосфере.

Концентрации ПБДЭ определялись в пробах почвы, собранных на одной широте в Соединенном Королевстве и Норвегии на отдаленных/сельских в лесных (как хвойных, так и лиственных) и лесопастбищных угодьях (Hassanin *et al.*, 2004). Концентрации по СБДЭ составляли от 65 до 12 000 $\text{нг}/\text{кг}$ сухой массы. В усредненной структуре соединений из группы БДЭ в почвах преобладали такие соединения из этой группы, как БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153 и БДЭ-154, которые являются основными составляющими п-пента-БДЭ. Это было истолковано как свидетельство того, что перенос этих соединений из материалов, обработанных данным промышленным продуктом, из источников в воздух и затем в почву происходит в целом со схожей интенсивностью, а процессы, имеющие место либо при переносе в атмосфере, либо в самих почвах, мало влияют на разложение соответствующих соединений. Были получены данные, свидетельствующие о широтном расслоении соединений из группы БДЭ, при котором по мере перемещения на север (и все большего удаления от исходных районов) относительные объемы БДЭ-47 и более легких соединений из этой группы увеличиваются, тогда как доля БДЭ-99 и более тяжелых соединений уменьшается. На графиках концентрации соединений из группы БДЭ относительно процентного содержания в органическом веществе почв различные соединения из этой группы имели разную крутизну кривой. Кривые таких более легких соединений из данной группы, как БДЭ-47, обычно бывали более крутыми, указывая на то, что они претерпели определенный воздушно-поверхностный обмен ("скачки"), в то время как кривые таких более тяжелых соединений из этой группы, как БДЭ-153, были близки к нулю, указывая на то, что они более эффективно удерживаются почвой после осаждения. В рамках проведенного в Японии исследования были выявлены сезонные колебания в расслоении ПБДЭ между газообразным и взвешенным состояниями. Доля ПБДЭ во взвешенном состоянии в пробах, собранных зимой, была выше, чем в пробах, собранных летом (Hayakawa *et al.*, 2004). Предполагается, что в силу своей низкой летучести, низкой растворимости и высокой степени близости к углеродным соединениям пента-БДЭ переносится в окружающей среде по большей части в абсорбированном частицами виде. Результаты экологических исследований указывают на то, что ПБДЭ прикрепляются к переносимым по воздуху частицам и подвержены влажному осаждению (ter Schure *et al.*, 2004a, ter Schure and Larsson, 2002). Дальнейший перенос зависит от "судьбы" соответствующих частиц. "Судьба" после осаждения на землю зависит от степени ветровой эрозии, которая может носить сезонный характер. "Судьба" после осаждения в море зависит от таких океанографических процессов, как расслоение воды и перенос течением в поверхностных слоях.

Ter Schure *et al.* (2004a) в течение десятидневного периода осенью 2001 года собирали образцы воздушных и атмосферных отложений в больших объемах на острове Готска-Сандён в самом Балтийском море. Этот участок был выбран для отбора проб с учетом его центрального положения в Балтийском море и отсутствия местных точечных источников загрязнения. Было выявлено десять соединений из группы ПБДЭ (БДЭ-17, БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-85, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-183 и БДЭ-209). Срединная концентрация СБДЭ (СБДЭ – это сумма концентраций соединений из данной группы, выявленных в рамках каждого исследования) составляла 8,6 $\text{нг}/\text{м}^3$, а соответствующие БДЭ были по большей части связаны с частицами. Сравнение с уровнями ПХД в атмосфере указывало на то, что по мере снижения концентраций ПХД в воздухе Балтики приток БДЭ путем атмосферного осаждения в самом Балтийском море сейчас почти в 40 раз превышает приток ПХД.

В течение двухнедельного периода в 2000 году проводилось выявление БДЭ в осадках, выпадающих на юге Швеции (ter Schure and Larsson, 2002). В процессе отбора проб фракции связанных частицами и "растворенных" веществ были разделены, и было установлено, что в связанном частицами состоянии находится 65 ± 18 процентов СБДЭ. Средняя взвешенная по объему концентрация СБДЭ (девять соединений из соответствующей группы) в дожде составляла 209 $\text{нг}/\text{л}$, а общий коэффициент осаждения составлял 2 ± 1 нг СБДЭ/ $\text{м}^2/\text{день}$. В обеих фракциях соединений из данной группы во всем объеме отложений преобладал

БДЭ-209, за которым следовали БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-183, входящие в состав всех трех промышленных смесей ПБДЭ. Авторы установили, что связанные частицами БДЭ легко удаляются в ходе кратковременных осадков, а вымывание частиц является важным механизмом влажного осаждения БДЭ.

В рамках ЕМЕП (Совместная программа мониторинга и оценки переноса загрязнителей воздуха на большие расстояния в Европе) проведена типовая оценка способности пента-БДЭ к трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и его стойкости (ПБРС). Было сочтено, что значения ПБРС в большой степени зависят от таких процессов в окружающей среде, как разложение, осаждение, разделение на газообразную/взвешенную среды и газообмен с подстилающей поверхностью. Было установлено, что основным процессом удаления из атмосферы двух соединений из данной группы - БДЭ-47 и БДЭ-99 - является осаждение на землю и в морскую воду: в случае БДЭ-47 - 78 процентов на землю и 15 процентов в море, а в случае БДЭ-99 - 77 процентов на землю и 21 процент в море. Разложению подвергалось только 7 процентов БДЭ-47 и 2 процента БДЭ-99. Расчетный период полураспада в воздухе для БДЭ-47 составлял 7 суток, а для БДЭ-99 - 11 суток. Что касается пространственного распределения БДЭ-47, то, согласно полученным результатам, оно охватывает Арктику, Европу, Средиземное море и Северную Африку. БДЭ-99 распространяется на более значительные расстояния и охватывает Арктику, Атлантический океан, Азию и Африку. Для обоих соединений из данной группы были рассчитаны расстояния переноса (РП): для БДЭ-47 РП составляло 2300 км, а для БДЭ-99 - 2800 км (ЕМЕР 2004).

Wania и Dugani (2003) изучали возможности переноса ПБДЭ на большие расстояния с использованием ряда моделей - TaPL3-2.10, ELPOS-1.1.1, Chemrange-2 и Globo-POP-1.1 - и с учетом различных физико-химических свойств - например, растворимость в воде, давление пара, $\log K_{ow}$, $\log K_{oa}$, $\log K_{aw}$, а также оценочных периодов полураспада в различных средах. Было установлено, что все модели дают сопоставимые результаты: тетрабромдифениловый эфир обладает наибольшей способностью к атмосферному переносу, а декабромдифениловый эфир - наименьшей. Исследователи рассчитали типичные расстояния переноса (ТПП), составляющее от 1113 до 2483 км для тетрабромированных соединений из данной группы, от 608 до 1349 км для пентабромированных соединений, от 525 до 854 км для гексабромированных соединений и от 480 до 735 км для декабромированных соединений. ТПП определялось как расстояние, после прохождения которого данным объемом воздуха из него в результате процессов разложения или осаждения удаляется $1/e$ (приблизительно 63 процента) соответствующего химического вещества (Gouin and Mackay 2002).

Согласно результатам проведенной в ЕС оценки рисков (ЕС, 2000), основная часть выбросов в конечном итоге оказывается в почве. Можно предположить, что из почвы пента-БДЭ перемещается главным образом посредством вымывания водой вместе с взвешенными твердыми частицами или посредством ветровой эрозии, если таковая происходит. Небольшая часть может испаряться из почвы, особенно в теплое время года, что можно, вероятно, считать одним из альтернативных механизмов переноса в дополнение к описанным в соответствующей литературе процессам испарения и адвективного переноса паров. Несмотря на низкую растворимость пента-БДЭ в воде, он обнаружен в озерах и морях, а также может переноситься с водой в растворимом и взвешенном состояниях (Peltola *et al.*, 2001). Встречаемость этого вещества в организме мигрирующих птиц и рыб указывает на возможность его переноса в результате миграции животных, но главным образом он, по-видимому, переносится через атмосферу.

2.2.3.2 Уровни концентрации в отдаленных районах

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

Имеется несколько исследований, свидетельствующих о встречаемости пента-БДЭ и в отдаленных районах Европы (Vives *et al.*, 2004, Hassanin *et al.*, 2004 и Zenegg *et al.*, 2003). Уровни концентрации в отдаленных регионах считаются признаком переноса на большие расстояния.

Пента БДЭ (как общий показатель БДЭ) обнаружен в воздухе канадской и российской зон Арктики в концентрациях на уровне до 28 ng/m^3 (Alaee *et al.*, 2002). Strandberg *et al.*, (2001) сообщали об уровнях концентрации всего ПБДЭ (БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-190 и БДЭ-209) в воздухе в районе Великих озер в период 1997-1999 годов. Средние уровни концентрации, рассчитанные на основе четырех проб, отобранных на каждом из четырех участков, составляли от $4,4 \text{ ng/m}^3$ вблизи Верхнего озера в 1997 году до 77 ng/m^3 в Чикаго в 1998 году. Средние уровни концентрации всех ПБДЭ в воздухе (1997, 1998 и 1999 годы) на участках отбора проб находились в диапазоне от $5,5$ до 52 ng/m^3 . Согласно этому исследованию, на долю тетра- и пентабромированных соединений из данной группы приходилось приблизительно 90 процентов всей массы ПБДЭ. При $20 \pm 3^\circ\text{C}$ около 80 процентов тетрабромированных соединений из этой

группы и 55-65 процентов пентабромированных соединений находились в парообразном состоянии, тогда как около 70 процентов гексабромированных соединений из соответствующей группы были сопряжены со взвешенным состоянием.

Более масштабное исследование было проведено для определения содержания БДЭ в форели (три вида) на 11 высокогорных озерах в Европе (на высоте от 566 до 2485 м) (Vives *et al.*, 2004). Эти озера были отобраны ввиду их удаленности от местных источников выброса загрязнителей, и считалось, что единственным источником БДЭ для данных озер являются результаты атмосферного переноса и осаждения. Основными выявленными соединениями из соответствующей группы (из 39 обнаруженных) были БДЭ-47 и БДЭ-99, после которых следовали БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-28, причем эти соединения были найдены во всех проанализированных пробах. Наиболее высокие уровни концентрации ΣБДЭ в мышечных тканях и печени рыб были обнаружены в озере Лохнагар, Шотландия - соответственно, 1,2 и 11 мкг/кг сырого веса (177 и 366 мкг/кг на липидной основе). Никаких корреляций между встречаемостью соединений из данной группы и высотой, широтой или температурой не наблюдалось, и авторы пришли к заключению о том, что процесс распределения БДЭ в окружающей среде еще не достиг устойчивого состояния.

2.3 Воздействие

2.3.1 Уровни

Пента-БДЭ широко распространен в окружающей среде всего мира. В результате наблюдений получено большое количество данных, отражающих выявленный уровень содержания этого вещества у морских и наземных птиц, морских и наземных млекопитающих, в отложениях, почве, морепродуктах и рыбе. Глобальное исследование содержания пента-БДЭ в полосатом тунце (*Katsuwonus pelamis*), проведенное Ueno *et al.* (2004), свидетельствует о широко распространенной встречаемости данного вещества в открытом море различных регионов в мире. Общий обзор соответствующих уровней, выявленных в разных частях мира, приводится в таблице 2.5.

Загрязнение окружающей среды и биоты в отдаленных регионах может создавать угрозу уязвимым видам и экосистемам. В Арктике пента-БДЭ вместе с другими вызывающими беспокойство загрязнителями обнаруживается в высоких концентрациях у крупных хищных птиц и млекопитающих (Verreault *et al.*, 2005, Verreault *et al.*, 2004, Norström *et al.*, 2002, Herzke *et al.*, 2003, Vorkamp *et al.*, 2004a и b, Wolkers *et al.*, 2004, Thron *et al.*, 2004, Thomas *et al.*, 2004, Ikomotou *et al.*, 2002), что свидетельствует о серьезном воздействии на пищевые сети Арктики. Wolkers *et al.*, (2004) обнаружили концентрации пента-БДЭ в Арктике у белух (*Delphinapterus leucas*) – вида, находящегося под охраной Конвенции о мигрирующих видах (Боннская конвенция). Концентрации ΣБДЭ (геометрическое среднее; 22 соединения из данной группы) составляли 234,161 и 29 мкг/кг у молодых, взрослых мужских и взрослых женских особей белухи.

По существу, высокие уровни содержания пента-БДЭ обнаружены у нескольких видов, включая вызывающие беспокойство популяции, охраняемые Боннской конвенцией. Ряд исследований (Jaspers *et al.*, 2004, Herzke *et al.*, 2005, Lindberg *et al.*, 2004, D' Silva *et al.*, 2004, Law *et al.*, 2005, Sinkkonen *et al.*, 2004, Sellström *et al.*, 2003, Kannan *et al.*, 2005, Ramu *et al.*, 2005 и Wolkers *et al.*, 2004) указывают на то, что пента-БДЭ широко распространен у сапсанов (*Falco peregrine*), дербников (*Falco columbarius*), тетереватников (*Accipiter gentiles*), беркутов (*Aquila chrysaetos*), сарычей (*Buteo buteo*), белух (*Delphinapterus leucas*), ирвадийских дельфинов (*Orcaella brevirostris*) и китайских белых дельфинов (*Sousa chinensis*), все из которых охраняются Боннской конвенцией. Высокие уровни ПБДЭ также обнаружены в Швеции в яйцах сапсана (Lindberg *et al.*, 2004), причем в отдельных случаях концентрации ΣБДЭ достигали 39 000 мкг/кг⁻¹ липидной массы – это один из самых высоких уровней концентрации, наблюдавшихся до сих пор в живой природе.

В рамках Боннской конвенции охраняются популяции морской свиньи (*Phocoena phocoena*) в Северном и Балтийском морях. В этих популяциях в результате исследований обнаружен высокий уровень концентраций (Thron *et al.*, 2004 и Covaci *et al.*, 2002). Thron *et al.* (2004) установили, что у животных с плохим состоянием организма (сравнительно более тонкий слой подкожного сала) уровни концентрации намного выше, чем у других особей. С возрастом снижение уровней концентрации наблюдалось только у женских особей, что указывает на выведение веществ путем переноса от матерей к потомству.

Морские свиньи, наряду с сапсанами и дербниками, также входят в перечень строго охраняемых (находящихся под угрозой исчезновения) видов в Конвенции об охране дикой фауны и флоры и природных сред обитания в Европе (Бернская конвенция). В перечень находящихся под угрозой исчезновения видов в Бернской конвенции включен орлан-белохвост. Вызывающие беспокойство уровни концентрации обнаружены как у отдельных особей, так и в яйцах (Herzke *et al.*, 2005). В перечень охраняемых (уязвимых) видов входят белуха и ирвадийский дельфин. Высокие уровни концентрации обнаружены у беломорского дельфина (*Lagenorhynchus albirostris*) – еще одного вида, находящегося под угрозой исчезновения. Стороны этой Конвенции обязуются

принимать соответствующие меры для обеспечения сохранения находящихся под угрозой исчезновения и уязвимых видов, а также сред их обитания.

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

Страна/регион	Организм/ природная среда	Уровни пента-БДЭ	Источники	Примечания
Европа	Атмосфера: газообразное состояние	10-120 пг/м ³	Jaward <i>et al.</i> , 2004	22 страны
Япония	Атмосфера: взвешенное состояние; газообразное состояние	0,05-0,9 пг/м ³ 0,05-19' пг/м ³	Hayakawa <i>et al.</i> , 2004	Замер произведен летом
Швеция	Отложения	<0,7-51,4 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> , 2002	Реки у точечного источника
Соединенное Королевство	Почва	78 – 3200 пг/г СМ	Hassanin <i>et al.</i> , 2004	
Западная Европа	Отложения	<0,2-6,9 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> , 2002	Эстуарии
Япония, Осака	Отложения	9-28 нг/г СМ	Palm <i>et al.</i> , 2002	
Северная часть Тихого океана	Полосатый тунец	0,18-2,1 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> , 2005	
Япония	Полосатый тунец	1,1-1,7 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> , 2005	Открытое море
Восточно-Китайское море	Полосатый тунец	2,4-4,7 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> , 2005	
Филиппины	Полосатый тунец	2,1 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> , 2005	Открытое море
Бразилия	Полосатый тунец	1,9 нг/г ЛМ	Ueno <i>et al.</i> , 2005	Открытое море
Канада	Атлантический томкод	77 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	
Озеро Чилика, Индия	Иравадийский дельфин	0,12-0,78 нг/г ЛМ	Kannan <i>et al.</i> , 2005	Вид, находящийся под угрозой исчезновения
Гонконг, Китай	Китайский белый дельфин	33,6-720 нг/г ЛМ	Ramu <i>et al.</i> , 2005	Прибрежные воды 12% ΣПБДЭ
Соединенное Королевство	Беломордый дельфин	1480 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	Вид, находящийся под угрозой исчезновения
Гонконг, Китай	Бесперые морские свиньи	27,6-117,6 нг/г ЛМ	Ramu <i>et al.</i> , 2005	Прибрежные воды 12% ΣПБДЭ
Япония	Северный морской котик	2,64-4,56 нг/г ЛМ	Kajiwara <i>et al.</i> , 2004	Тихоокеанское побережье 12% ΣПБДЭ
Архипелаг Шпицберген, Арктическая зона Норвегии	Белый медведь	0,7-4,7 нг/г ЛМ	Gabrielsen <i>et al.</i> , 2004	
Арктическая зона Канады	Белый медведь	1,04-11,3 нг/г ЛМ	Muir <i>et al.</i> , 2006	
Бьёрне, Арктическая зона Норвегии	Большие полярные чайки	0-7,9 нг/г ЛМ	Herzke <i>et al.</i> , 2003	
Норвегия	Орлан-белохвост	6-184 нг/г ЛМ	Herzke <i>et al.</i> , 2005	В яйцах. Вид, находящийся под угрозой исчезновения
Швеция	Сапсаны	110-9200 нг/г ЛМ	Lindberg <i>et al.</i> , 2004	Вид, находящийся под угрозой исчезновения
Австралия	Бесклювый дельфин	4,8 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	
Канада	Белуха	108 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	Уязвимый вид

Страна/регион	Организм/ природная среда	Уровни пента-БДЭ	Источники	Примечания
Нидерланды	Двустворчатые моллюски	0,3-11 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	Морские+пресные воды
Швеция	Лягушки	5,6 нг/г ЛМ	De Wit <i>et al.</i> , 2004	
Канада	Зоопланктон	0,46 нг/г ЛМ	Law <i>et al.</i> , 2003	

2.3.2 Тенденции

Большинство аналитических исследований тенденций говорит о повышении концентрации ПБДЭ в окружающей среде и у людей с начала 1970-х годов; приблизительно в середине 1990-х годов они достигли пикового уровня при стабилизации или последующем выравнивании в Европе (Covaci *et al.*, 2002, Fångström *et al.*, 2005, Thomsen *et al.*, 2005, и Knudsen *et al.*, 2005), но продолжали повышаться в Арктике (Vorkamp *et al.*, 2005, АМАР, 2002 и АМАР, 2005). Согласно результатам исследований, пента-БДЭ следуют той же тенденции, что и ΣПБДЭ. Такое повышение отмечено также в Северной Америке - в воздухе, почве и отложениях, а также в дикой флоре и фауне, но недостаточность имеющихся данных не позволяет прояснить тенденции, касающиеся народонаселения.

Что касается Азиатско-Тихоокеанского региона, то проведенное на тихоокеанском побережье Японии исследование северных морских котиков показывает повышение содержания ПБДЭ в их организме приблизительно в 150 раз за период с 1972 по 1994 годы, а затем соответствующие уровни снизились приблизительно до 50 процентов в 1998 году (Kajiwaga *et al.*, 2004). Было высказано предположение о том, что снижение уровней ПБДЭ обусловлено добровольным отказом от использования п-пента-БДЭ в Японии в 1990 году. Уровни БДЭ-99 характеризовались той же динамикой, что и ΣПБДЭ.

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

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

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

Заметное увеличение содержание ПБДЭ в тканях было отмечено также в пробах подкожного сала, взятых у обыкновенных тюленей в заливе Сан-Франциско в период с 1989 по 1998 годы (She *et al.*, 2002). За этот

короткий период общее содержание ПБДЭ (всех БДЭ: – 47, -99, -100, -153 и -154) возросло с 88 мкг/кг липидов до максимальной отметки на уровне 8325 мкг/кг липидов. Stern and Ikononou (2000) на протяжении периода 1982-1997 годов изучали уровни содержания ПБДЭ в подкожном сале мужских особей белухи в юго-восточной части моря Баффина и установили, что уровень содержания всех ПБДЭ (от трибромированных до гексабромированных соединений) существенно возрос. В 1982 году общая средняя концентрации ПБДЭ составляла около 2 мкг/кг липидов, а в 1997 году она достигла максимальной отметки на уровне около 15 мкг/кг липидов. Преобладающим соединением был БДЭ-47, средняя концентрация которого в 1997 году составляла приблизительно 10 мкг/кг липидов. В устье реки Святого Лаврентия в подкожном сале белух, пробы которого брались в 1997-1999 годах, общее содержание остаточных ПБДЭ (концентрация по отдельным соединениям не представлялась) составляло 466 (± 230) мкг/кг в весовом соотношении к подкожному салу взрослых мужских особей и 655 (± 457) мкг/кг в весовом соотношении к подкожному салу взрослых женских особей. Эти значения приблизительно в 20 раз превышали уровень содержания в пробах, взятых у белух в 1988-1990 годах (Lebeuf *et al.*, 2001).

Prevedouros *et al.* (2004) представили результаты работы по моделированию в отношении продукта п-пента-БДЭ с использованием европейского варианта мультимедийной модели экологической "судьбы" BETR. Для прогнозирования будущих тенденций изменения концентраций в атмосфере модель использовалась в полном динамическом режиме применительно к периоду 1970-2010 годов. Согласно прогнозу, уровень концентрации в атмосфере должен был достичь максимального значения приблизительно в 1997 году, а затем снижаться, причем общая продолжительность периода «полуисчезновения» составляла бы 4,8 года. Результаты имитационного моделирования в устойчивом состоянии в целом хорошо согласуются с данными измерений по БДЭ-47 и БДЭ-99. В то же время представленные выше эмпирические данные по Северной Америке указывают на неуклонный рост концентраций по крайней мере до 2000 года; таким образом, хотя результаты моделирования достаточно хорошо согласуются с некоторыми европейскими данными, они не соответствуют данным по Северной Америке.

Три датированных осадочных керн из разных мест Западной Европы были проанализированы на предмет содержания 14 соединений из группы БДЭ (Zegers *et al.*, 2003). Анализ кернов из Драмменфьёрда (Норвегия), западной части Ваддензее (Нидерланды) и озера Возерин (Германия) показал динамический характер распределения БДЭ с момента начала производства составов ПБДЭ. Удалось вычлнить два из трех промышленных составов. Состав из пяти соединений явно присутствует с начала 1970-х годов. Это согласуется с данными о промышленном производстве данного состава. В кернах из Нидерландов и Германии концентрация соединений из группы БДЭ, связанных с п-пента-БДЭ, выравнивалась в наиболее недавних слоях (1995 и 1997 годы), тогда как в керне из Драмменфьёрда она все еще возрастала и в 1999 году. Отсутствие всех соединений БДЭ в более старых (более глубоких) слоях всех трех кернов, равно как и в нескольких слоях глины из Киммериджа, Соединенное Королевство, возраст которых составляет от 100 до 150 млн. лет, говорит о том, что эти соединения БДЭ не имеют естественного происхождения.

Проведенный в Японии в 1980 и 1995 годах анализ воздействия полихлордифенилов и ПБДЭ на человека свидетельствует о том, что уровни воздействия ПБДЭ за двадцатилетний период существенно возросли, хотя разница между регионами была значительной. Основную часть соединений, обнаруженных в сыворотке, составляли БДЭ-47 и БДЭ-99. Большинство показателей общего содержания ПБДЭ более чем удвоилось, а в одном из районов возросло в 20 раз, составив в 1995 году значения в диапазоне от 0,6 до 41,4 нг/г липидов (Koizumi *et al.* 2006).

2.3.3 Биологическая доступность

В результате экологических исследований биологической доступности установлен факт поглощения пента-БДЭ организмами, живущими в почве (Matscheko *et al.*, 2002), отложениях (Magnusson *et al.*, 2003) и водной среде (Lithner *et al.*, 2003, Voorspoels *et al.*, 2003, Marsch *et al.*, 2004, Kierkegaard *et al.*, 2004, Sinkkonen *et al.*, 2004), что указывает на очевидность попадания пента-БДЭ в пищевые сети. Отмечены последующие процессы биоаккумуляции и биоусиления этого соединения, которые рассмотрены в разделе 2.2.2.

Был проведен анализ почвы, подверженной разнообразному воздействию ПБДЭ, на предмет присутствия БДЭ-47, БДЭ-66, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183 (Matscheko *et al.*, 2002). Были проанализированы также земляные черви, собранные на всех участках отбора проб почвы. В структуре соединений из группы БДЭ во всех пробах почв преобладали БДЭ-47 и БДЭ-99. Анализ аккумуляции соединений в земляных червях с обследуемых участков позволил установить прямую связь между уровнями концентрации в почве и уровнями концентрации в червях. Коэффициенты почвенно-биотической аккумуляции (КПБА) соединений БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 были равны приблизительно 5 (органическое вещество/липиды). Таким образом, земляные черви, живущие в загрязненной почве, аккумулируют БДЭ в своих тканях, и, поскольку они образуют основу наземной пищевой цепи для многих организмов, это прокладывает путь к аккумуляции БДЭ в организмах более высоких трофических уровней.

Западная часть устья Шельды оказывается под воздействием целого ряда таких предполагаемых источников ПБДЭ, как завод по производству бромированных антипиренов, гавань Антверпена и текстильная фабрика, расположенная выше по течению. Уровни концентрации в пробах биоты из устья этой реки, в том числе у крабов, креветок, морских звезд, бентических рыб (таких, как лиманда, бычок, камбала и морской язык) и тресковых рыб (таких, как французская тресочка и мерланг) были сопоставлены с уровнями концентрации в пробах, взятых в бельгийских водах Северного моря за пределами устья реки (Voorspoels *et al.*, 2003). Было обнаружено восемь соединений из группы БДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154, БДЭ-183 и БДЭ-209). Превышение уровней концентрации в пробах, отобранных в устье, по сравнению с пробами, отобранными в бельгийских водах Северного моря, достигало 30-кратного уровня, возрастая по мере приближения к Антверпену. Уровни концентрации в Северном море находились в диапазоне от 0,02 до 1,5 мкг/кг сырого веса в бентических беспозвоночных и бычках, от 0,06 до 0,94 мкг/кг сырого веса в мышечных тканях рыб и от 0,84 до 128 мкг/кг сырого веса в печени рыб. Этот диапазон в пробах, взятых в устье, составлял, соответственно, от 0,2 до 30, от 0,08 до 6,9 и от 15 до 984 мкг/кг сырого веса. Было установлено, что соотношение БДЭ-99/БДЭ-100 в значительной степени зависит от места и вида, что, возможно, объясняется различиями в процессе обмена веществ. Величина этого соотношения (4:1) у креветок была очень схожа с соотношением в составе продукта «Бромкал» и в отложениях устья, а также схожа с соотношением, обнаруженным у креветок как в Северном море, так и в устье, давая основание полагать, что эти соединения являются биологически легкодоступными и что у креветок отсутствует способность перерабатывать оба эти соединения в процессе обмена веществ. В пересчете на липидную массу концентрации БДЭ-47 находились в диапазоне от 3 до 108 мкг/кг массы липидов в пробах из Северного моря и в диапазоне от 8 до 1550 мкг/кг массы липидов в пробах из устья. БДЭ-47 был преобладающим соединением во всех пробах, и на его долю приходилось от 43 до 75 процентов ΣБДЭ.

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

2.3.4 Воздействие на человека

Исследования, оценки и обзоры, упоминаемые в настоящем разделе, свидетельствуют о том, что основными источниками воздействия на человека являются продукты питания, а также находящаяся в воздухе закрытых помещений пыль в жилищах и на рабочих местах вследствие содержания соответствующих веществ в таких изделиях, как мебель и электронные устройства. Основными пищевыми источниками пента-БДЭ для людей являются рыба и сельскохозяйственная продукция, а для грудных детей – материнское молоко. Одним из главных источников является жирная рыба из загрязненных районов (Sjödin *et al.*, 2003). Пента-БДЭ обнаружен в различных продуктах питания (VKM 2005, Burniston *et al.*, 2003 и Vocio *et al.*, 2003), а также в пыли закрытых помещений (Shoeib *et al.*, 2004 и Wilford *et al.*, 2005). Об уровнях содержания в пищевых продуктах в США сообщали Schecter *et al.* (2004), Schecter *et al.* (2006) и Huwe *et al.* (2005). В ЕС и США проведено несколько оценок степени опасности, в рамках которых изучалось воздействие на человека (VCCSER, 2003, COT, 2004, VKM, 2005). Было сделано заключение, что имеющейся информации о существующей опасности и степени воздействия недостаточно для получения полноценной характеристики соответствующих рисков.

Установлено, что около 5 процентов отдельных лиц во всем населении подвергаются повышенному воздействию (Thomsen *et al.*, 2005 b). Это, наряду с оценками периода полураспада соединений из группы п-пента-БДЭ в организме людей, вызывает беспокойство относительно долгосрочных последствий для здоровья человека. Согласно оценкам, периоды полураспада соединений из данной группы в организме людей составляют 1040 дней (БДЭ-99) и 573 дня (БДЭ-100) (Geyer *et al.*, 2004).

Домашняя пыль бывает значительным источником п-пента-БДЭ, если он содержится в мебели, коврах или бытовых приборах. Эта проблема рассмотрена в разделе 2.1.1. Остается неясным, какой из источников является наиболее существенным, и возможен широкий разброс соответствующих значений в зависимости от образа жизни и рациона питания.

В ряде исследований пента-БДЭ был обнаружен в осадке сточных вод (Matscheko *et al.*, 2002, Fabrellas *et al.*, 2004, Motche and Tanner 2004 and Sjödin *et al.*, 2003, Hale 2002). Осадок сточных вод считается одним из основных мест оседания ПБДЭ. Обработка сельскохозяйственных земель осадком сточных вод является одной из причин обнаружения пента-БДЭ в пищевых продуктах. Этим можно объяснить обнаружение заметных уровней содержания в овощах и корнеплодах в ходе экспериментальных исследований. Содержащие ПБДЭ

рыбопродукты и корнеплоды могут быть источником воздействия на домашних животных, например, на кур и свиней, которые могут являться источником ПБДЭ, попадающих в пищевые мясopодукты.

Как показало глобальное исследование, проведенное канадскими учеными, пента-БДЭ часто обнаруживается в материнском молоке у населения во всем мире (Ryan, 2004). Имеются данные о его содержании в сыворотке крови человека и материнском молоке в США, Канаде, Мексике, Японии, странах ЕС, Арктическом регионе и Скандинавских странах. Мета-анализ, проведенный Hites (2004) с использованием опубликованных данных за период до середины 2003 года, показал, что в США уровни содержания в сыворотке и молоке значительно выше, чем в Европе: ~35 нг/г против ~2 нг/г липидов, причем они возрастали вдвое каждые 4-6 лет. Наиболее часто встречающимися соединениями были БДЭ-47 и БДЭ-99. Значительно более высокие уровни обнаружены в целом у людей из Северной Америки. Установлено, что около 5 процентов всего населения подвергается повышенному воздействию. Таким образом, это, наряду с оценками периода полураспада соединений из группы пента-БДЭ в организме людей, вызывает обеспокоенность относительно долгосрочных последствий для здоровья человека (Thomsen *et al.*, 2005 b).

Повышение уровней содержания наблюдалось с 1980-х годов до 2000-х годов в пробах материнского молока, взятых в Швеции, а также в пробах крови, взятых в Германии и Норвегии (Sjödin *et al.*, 2003). В рамках недавно проведенного в Швеции исследования (Fängström *et al.*, 2005) была проведена оценка тенденций изменения содержания полибромированных дифениловых эфиров (ПБДЭ) в материнском молоке в районе Стокгольма. Собранные пробы охватывали период с 1980 по 2004 годы, причем больше всего проб имелось за последние десять лет. Уровни концентрации БДЭ-47, БДЭ-99 и БДЭ-100 достигли максимальной отметки в середине 1990-х годов и в настоящее время явно идут на снижение. Тем не менее, они по-прежнему значительно выше, чем в 1980 году.

Цель недавнего исследования в Норвегии состояла в том, чтобы дополнить и продолжить одно из предыдущих исследований динамики изменения концентрации ПБДЭ в пробах сыворотки, отобранных в Норвегии (Thomsen *et al.*, 2005 a), а также провести общий обзор воздействия ПБДЭ на организм среди всего населения за период с 1977 по 2004 годы. Динамические тенденции изменения содержания всех семи ПБДЭ (БДЭ-28, БДЭ-47, БДЭ-99, БДЭ-100, БДЭ-153, БДЭ-154 и БДЭ-183) в пробах сыворотки, собранных в рамках данного исследования, тесно согласуются с уровнями, обнаруженными теми же авторами в ходе предыдущего исследования. В целом в аналогичные периоды времени уровни содержания в материнском молоке были, по-видимому, несколько ниже, чем в сыворотке, однако наблюдается одна и та же общая тенденция. Это подтверждает предположение о том, что в период с 1977 приблизительно по 1997 год связанная с ПБДЭ нагрузка на организм в этих регионах резко возросла, однако в настоящее время, судя по некоторым данным, она стабилизировалась или даже снижается. Это согласуется с наблюдавшимися тенденциями изменения содержания в материнском молоке в Швеции, являющимися показателем положения в Европе, но может не соответствовать уровням содержания в Северной Америке. Ранее было установлено, что уровень содержания ПБДЭ в совокупности проб сыворотки у детей в возрасте до четырех лет приблизительно в два раза выше, чем в совокупности проб сыворотки у пожилых людей. Этот вывод подтверждается результатами исследования, проведенного в Норвегии. Тем не менее в 2002 году уровень содержания ПБДЭ у детей в возрасте от 5 до 14 лет был выше, чем у среднего взрослого человека.

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

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

Руан (2004) в результате исследования данных по Канаде обнаружил значительный разброс индивидуальных уровней содержания среди населения в целом. Разброс значений превышал три порядка, причем некоторые значения были очень высокими. В рамках его исследования (2004) обнаружено повышение уровней в арктической зоне Канады. Эта же тенденция наблюдалась в отношении изменения содержания в материнском молоке на Фарерских островах (Fängström *et al.*, 2004).

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

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

Данные	Страна/регион	Уровни	Источник	Год	Примечания
кровь	Нидерланды	0,8	Weiss <i>et al.</i> , 2004	не известен	
кровь	Норвегия	1,0	Thomsen <i>et al.</i> , 2004	1999	
кровь	Мексика	2,0	López <i>et al.</i> , 2004	2003	Городское население
кровь	Австралия	2,3	Harden <i>et al.</i> , 2004	2003	
молоко	Германия	0,2	Harden <i>et al.</i> , 2004	2000	
молоко	Швеция	0,3	Fängström <i>et al.</i> , 2005	2003	Городское население
молоко	Мексика	0,6	López <i>et al.</i> , 2004	2003	Сельское население
молоко	Швеция	0,5	López <i>et al.</i> , 2004	2003	Сельское население
молоко	Соединенное Королевство	0,9	Harden <i>et al.</i> , 2004	?	Срединное значение
молоко	Фарерские острова	1,0	Fängström <i>et al.</i> , 2004	1999	Сельское население
молоко	Австралия	1,9	Harden <i>et al.</i> , 2005	2002/2003	
молоко	Канада	4	Ryan <i>et al.</i> , 2002	2002	Сельское население
молоко	США	28	Päpke <i>et al.</i> , 2001	2000	Городское население

Хотя результаты производственных исследований в меньшей степени отвечают задачам настоящего документа, чем экологические данные, они свидетельствуют о том, с какой легкостью ПБДЭ поглощаются организмом людей. В Швеции установлено, что профессиональному риску воздействия ПБДЭ подвержены работники, занимающиеся рециркуляцией электронного оборудования (Sjodin *et al.*, 1999), а также технические работники, отвечающие за ремонт и обслуживание компьютеров (Jacobsson *et al.*, 2002), причем содержание ПБДЭ обнаружено в почве и отложениях вблизи соответствующих предприятий (Wang *et al.*, 2005). Кроме того, воздействию пента-БДЭ могут подвергаться рабочие предприятий по производству п-пента-БДЭ или пенополиуретана и содержащего его электронного оборудования. Вопросу такого воздействия посвящено множество опубликованных работ.

2.3.5 Дебромирование

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

источником которых бывают реакции деброминирования, должны привести к прояснению роли деброминирования в определении окончательного состава соединений из группы ПБДЭ в окружающей среде.

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

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

2.4 Оценка опасности по критическим параметрам

Имеющиеся данные указывают на то, что основные соединения в составе п-пента-БДЭ (БДЭ-47 и БДЭ-99) бывают более токсичными и в большей степени способны к биоаккумуляции, чем другие соединения из группы ПБДЭ. Хотя токсикология ПБДЭ не вполне изучена, некоторые исследования свидетельствуют о том, что пента-БДЭ обладает репродуктивной токсичностью и нейрогенетической токсичностью, а также оказывает воздействие на тиреоидные гормоны. Нейротоксическое воздействие ПБДЭ схоже с воздействием, отмечаемым в случае ПХД, и поэтому дети, подвергающиеся воздействию ПБДЭ, бывают предрасположены к возникновению едва различимых, но измеримых проблем в развитии. Предполагается, что ПБДЭ нарушают функционирование эндокринной системы, однако результатов исследований в этой области почти не имеется (Siddiqi *et al.*, 2003).

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

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

2.4.1 Экоотоксичность

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

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

В Канаде удалось провести анализ коэффициентов риска по каждому соединению на основе известного или потенциального воздействия в сочетании с известными или потенциальными неблагоприятными последствиями. В простейшей форме коэффициент риска можно выразить следующим уравнением:

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

при этом принято использовать умеренные значения, с тем чтобы величина, характеризующая самые серьезные случаи, была более выразительной.

Оценка воздействия проводилась на участках, расположенных вблизи от источника выбросов, в том числе в районах, в которые попадают городские сточные воды (потребители дикой флоры и фауны), и вниз по течению

от объекта по переработке полимеров (бентические организмы). К критическим значениям токсичности применялись 100-1000-кратные поправочные коэффициенты, с тем чтобы отразить экстраполяцию из лабораторных в полевые условия, различия чувствительности в пределах одного вида и между видами, а также в силу того, что соединения характеризуются способностью к биоаккумуляции и стойкостью.

Значение коэффициентов рисков >1 означает вероятность или возможность наступления неблагоприятных последствий, тогда как значения <1 предполагают отсутствие опасности для соответствующих организмов. Полученные в Канаде результаты, приводимые в таблице 3.1, частично основаны на эмпирических данных по Канаде и частично - на замещающих данных из источников в Швеции и США.

Таблица 3.1. Значения коэффициента рисков по пента-БДЭ (Environment Canada 2006, Canadian Wildlife Table 8)

Промышленный продукт	Пелагические организмы	Бентические организмы	Почвенные организмы	Потребители дикой природы и фауны
п-пента-БДЭ	4×10^{-3}	45,2	0,13-0,26	149

Эти значения отражают биоаккумуляцию пента-БДЭ, вследствие которой организмы, занимающие более высокую ступень в пищевой цепи, подвергаются большему риску.

2.4.2 Воздействие на млекопитающих

В обзорной статье Darnerud (2003), посвященной токсическому воздействию бромированных антипиренов, на основании целого ряда опубликованных первоисточников сделан вывод о том, что воздействие ПБДЭ вызывает неблагоприятные последствия в экспериментальных моделях *in vivo*, и в зависимости от вида продукта наблюдаются различные последствия, имеющие место при разном уровне доз. Как правило, продукты п-пента-БДЭ оказывают воздействие даже в низких дозировках. Воздействие пента-БДЭ приводит к критическим последствиям для нейроповеденческого развития и, хотя и в несколько меньшей степени, для тиреоидных гормонов у потомства (соответственно, от 0,6 до 0,8 и от 6 до 10 мг/кг массы тела) (Darnerud, 2003). Следует отметить, что некоторые данные, приведенные в таблице 2.7, ниже этих уровней. Более недавняя информация, особенно по Северной Америке, имеется у Birnbaum and Staskal (2004).

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

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

В результате оценки опасности, проведенной Комитетом по продовольственной безопасности Норвегии (VKM, 2005), было сообщено о следующих токсических последствиях воздействия БДЭ-99 или состава п-пента-БДЭ: нейротоксичность, нарушение нейроповеденческого развития, поражение системы тиреоидных гормонов и гистопатологические изменения в щитовидной железе и печени.

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

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

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

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

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

Talsness *et al.* (2005) оценивали воздействие экологически значимых концентраций (низкие дозы) БДЭ-99 на репродуктивную систему женских особей крыс. В яичниках потомства F1 наблюдались ультраструктурные изменения, сопоставимые с морфологическими изменениями митохондрий. Статистически значимых

изменений в количестве овариальных фолликул не наблюдалось. Когда воздействие имело место на ранних стадиях развития с интенсивностью 300 мкг БДЭ-99/ кг массы тела, у потомства (F2) от двух разных самок (F1) наблюдались внешние и скелетные аномалии. Воздействие БДЭ-99 вызвало изменения в репродуктивной системе женских особей поколения F1, которые проявлялись во взрослом состоянии.

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

2.4.3 Токсичность для человека

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

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

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

3. Обобщение информации

3.1 Итоговое резюме

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

В условиях отсутствия контроля за производством отмечено резкое повышение уровней содержания в организме человека и других видов и в окружающей среде, причем этот рост наблюдается не только вблизи мест производства и использования, но и в отдаленных районах. В США, где п-пента-БДЭ до недавних пор широко использовался и где он по-прежнему присутствует в таких материалах, как пенополиуретан, входящих в состав потребительских товаров, происходит аккумуляция этого вещества в тканях человека.

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

Серьезную обеспокоенность вызывают результаты токсикологических исследований, свидетельствующие о том, что содержание пента-БДЭ в тканях животных в небольших количествах, сопоставимых с количествами, обнаруживаемыми в организме людей, приводит к нейрологическим последствиям для развития. Вопрос о таком воздействии на организм внимательно изучается.

Недавно Министерство охраны окружающей среды Канады (2006) подготовило оценку воздействия ПБДЭ на окружающую среду, воспользовавшись критическими исследованиями и фактическими материалами, подкрепляющими вывод о том, что попадающие в окружающую среду вещества промышленного происхождения вызывают или могут вызывать непосредственные или долгосрочные пагубные последствия для окружающей среды и ее биоразнообразия.

4. Заключение

Пентабромдифениловый эфир (п-пента-БДЭ) представляет собой синтетическую смесь антропогенного происхождения, не имеющую известной естественной встречаемости. Поэтому можно прийти к заключению о том, что присутствие компонентов ПФОС в окружающей среде является результатом антропогенной деятельности. Присутствие данного вещества в таких отдаленных от мест производства и выбросов районах, как регион Арктики, можно объяснить его переносом на большие расстояния. Пента-БДЭ медленно разлагается в окружающей среде и способен к биоаккумуляции и биоусилению в организме млекопитающих и рыбоядных птиц.

Позапное прекращение производства и применения п-пента-БДЭ приводит к сокращению его нынешнего использования, однако многие используемые материалы, например, пенополиуретаны и пластмассы в электронном оборудовании, содержат пента-БДЭ, который медленно выделяется в окружающую среду. Это выделение будет ускориваться по мере истечения срока службы таких материалов, особенно в ходе операций по рекуперации и рециркуляции.

В Европе уровни содержания пента-БДЭ в крови человека и материнском молоке, равно как и у других видов в окружающей среде, снижаются, но они продолжают повышаться в Северной Америке и регионе Арктики.

Исходя из информации в настоящей характеристике рисков, п-пента-БДЭ в силу свойств его компонентов может в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния и доказанной токсичности для целого ряда видов животных вызывать столь серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека и для окружающей среды, что это обуславливает необходимость принятия соответствующих мер на глобальном уровне.

Литература

- Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant. I: atmospheric concentrations. *Atmos. Environ.* 38: 5139-3148.
- Alaee, M., Luross, M.J., Whittle, M.D. and Sergeant D.B. 2002. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohalogen Compounds* 57: 427-430.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. and Bergman, Å. 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of releases. *Env. Int.* 29: 683-689.
- AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. Arctic monitoring and assessment program, Oslo 2004.
- AMAP 2005. Fact sheet: Brominated flame retardants in the Arctic. <http://www.amap.no>
- Ballschmiter, K., Mennel, A. and Buyten, J. 1993. Long-chain Alkyl Polysiloxanes as Non-Polar Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346: 396-402.
- Birnbaum, L., Staskal, D.F. and Diliberto, J.J. 2003. Health effects of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environ. Int.* 29: 855-860.
- Birnbaum, L. And Staskal, D.F. 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspectives.* 112: 9-17.
- Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixidó, A. and Casas C. 2003.
- J. Agric. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *Food Chem.* 51: 3191 - 3195; (Article) DOI: 10.1021/jf0340916
- Branchi, I., Alleva, E. and Costa, L.G. 2002. Effects of perinatal exposure to a polybrominated diphenyl ether (PBDE-99) on mouse neurobehavioral development. *Neurotoxicology* 23:375-84.
- Broman, D., Balk, L., Zebühr, Y. and Warman K. 2001. Miljöövervakning i Stockholmskommun Saltsjön och Mälaren . KEMI Slutrapport: Provtagningsåren 96/97, 97/98 och 98/99. Laboratoriet för akvatisk ekotoxikologi, ITM, Stockholms universitet samt Miljölaboratoriet i Nyköping.
- BSEF, Brominated Science and Environmental Forum. 2001. Major brominated flame retardants volume estimates. Total market demand by region 2001. 21 January 2003. www.bsef.com.
- BSEF 2006. Информация, представленная НЭФБ в июле 2006 года. Показатели за 2004 и 2005 годы будут опубликованы позднее..
- Burniston, D.A., Symons, R.K., Croft, M., Trout, M. and Korth, W. 2003. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Australian pig fat. *Organohalogen Compounds, Volumes 60-65 (Dioxin 2003)* Boston, MA.
- Burreau, S., Broman, D. and Zebühr Y. 1999. Biomagnification quantification of PBDEs in fish using stable nitrogen isotopes. *Organohalogen Compounds* 40: 363 - 366.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Ishaq, R. and Broman D., 2000. Comparison of biomagnification of PBDEs in food chains from the Baltic Sea and the Northern Atlantic Sea. *Organohalogen Compounds* 47: 253-255.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D. and Ishaq, R. 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studies in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55: 1043-1052.
- Butt, C.M., Diamond, M.L., Truong, J., Ikonou, M.G. and ter Schure, A. 2004. A Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario as Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films. *Environ. Sci. Technol.* 38: 724-731.
- Carlson, G.P. 1980. Induction of xenobiotic metabolism in rats by brominated diphenyl ethers administered for 90 days. *Toxicol. Lett.* 6:207-12.
- Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J. and Pritzl, G. 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47: 631-638.

CITI. 2000. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo. Цитируется по: Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative, Commission of the European Communities, 2000.

Committee on toxicity of chemicals in food consumer products and the environment. COT statement on brominated flame retardants in fish from Skerne-Tees rivers system. 2004.

<http://www.food.gov.k/multimedia/pdfs/bfrstatement.pdf>

Covaci, A., Gheorghe, A., Steen Redeker, E., Blust, R. and Schepens, P. 2002a. Distribution of organochlorine and organobromine pollutants in two sediment cores from the Scheldt estuary (Belgium). *Organohalogen Compounds* 57: 239-242.

Covaci, A., Van de Vijver, K., DeCoen, W., Das, K., Bouquegneau, J.M., Blust, R. and Schepens, P. 2002b. Determination of organohalogenated contaminants in liver of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded on the Belgian North Sea coast. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1157-1165.

Danish EPA. 1999. Brominated flame retardants. Substance flow analysis and assessment of alternatives.

Darnerud, P.O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. *Environ. Int.* 29: 841-853.

Darnerud, P.O., Aune, M., Atuma, S., Becker, W., Bjerselius, R., Cnattingius, S. and Glynn, A. 2002. Time trend of polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in breast milk from Uppsala, Sweden, 1996-2001. *Organohalogen Compd.* 58: 233-236.

de Wit, C., Alaee, M. and Muir, D. 2004. Brominated flame retardants in the Arctic – an overview of spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds* 66: 3764-3769.

D'Silva, K., Thompson, H., Fernandes, A. and Duff, M. 2004. PBDEs in Heron Adipose Tissue and Eggs from the United Kingdom. Abstract. BFR 2004.

Ebert, J. and Bahadir, M. 2003. Formation of PBDD/F from flame retarded plastic materials under thermal stress. *Environ. Int.* 29: 711-716.

EMEP. 2004. New substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on POPs. Information note 10/2004.

Environment Canada. 2006. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). January 2006.

Eriksson, P., Jakobsson, E. and Fredriksson, A. 2001. Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environmental Health Perspectives* 109: 903-8.

EU. 2000. Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative (Pentabromodiphenyl Ether). CAS Number: 32534-81-9, EINECS Number: 251-084-2. Final Report of August 2000, Commission of the European Communities. Rapporteur: United Kingdom.

Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E. and Barceló, D. 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in Spanish sewage sludges: important contribution of deca-BDE. *Organohalogen Compounds.* 66: 3755-3760.

Fängström, B., Strid, A., Athanassiadis, I., Grandjean, P., Wiehe, P. and Bergman Å. 2004. A retrospective study of PBDEs in human milk from the Faroe Islands. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.

Fängström, B., Strid, A. and Bergman, Å. 2005. Rapport til Naturvårdsverket för projektet "Analys av polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCDD) i human mjölk från Stockholm – en tidstrend studie. (Dnr 721-2653-05Mm) Stockholm 2005-11-23.

Fjeld E., Mariussen, M., Strand-Andersen, M., Hjerpset, M. og Schlabach M. 2003. Bioakkumulering og fordeling av polybromerte difenyletere i norske innsjøer. NFRs program for forurensninger: kilder, spredning, effekter og tiltak (ProFO). Foredrag, forskerseminar 15. okt. 2003, Olavsgård hotell.

Fjeld, E., Schlabach, M., Berge, J.A., Eggen, T., Snilsberg, P., Källberg, G., Rognerud, S., Enge, E.K., Borgen, A. and Gundersen, H. 2004. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter – bromerte flammehemmere, klorerte paraffiner, bisfenol A og triclosan (Screening of selected new organic contaminants – brominated flame retardants, chlorinated paraffins, bisphenol-A and triclosan). NIVA-rapport 4809-2004, Oslo. (SFT: TA-2006). 106 sider.

Fjeld, E. et al. 2005. Screening of selected new organic contaminants 2004. Brominated flame retardants, perfluorated alkylated substances, irgarol, diuron, BHT and dicofol. NIVA-report 5011-2005, Oslo, pp. 97.

- Fredonia Group. 2005. Specialty Plastic Additives to 2009. Study # 1961. Платный доступ возможен на сайте: www.fredonia.ecnext.com (дата посещения – июль 2006 года).
- Gabrielsen, G.W., Knudsen, L.B., Verreault, J., Push, K., Muir, D.C. and Letcher, J. 2004. Halogenated organic contaminants and metabolites in blood and adipose tissues of polar bears (*Ursus maritimus*) from Svalbard. SFT-report 915/2004. www.sft.no
- Geyer, H.J., Schramm, K.W., Darnerud, P.O., Aune, M., Henkelmann, B., Lenoir, D., Schmid, P. and McDonald, T.A., 2004. Terminal elimination half-lives of the brominated flame retardants TBBPA, HBCD and lower brominated PBDEs in humans. *Organohalogen compounds* 66:3820-3825.
- Gouin, T., Thomas, G.O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D. and Jones, K.C. 2002. Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorobiphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1426-1434.
- Gouin, T. and Harner, T. 2003. Modelling the Environmental Fate of the PBDEs. *Environment International*. 29:717-724.
- Great Lakes Chemical Corporation (1984). 90-day dietary study in rats with pentabromodiphenyl oxide (DE-71). Final report. 1984. Report No.: Project No. WIL-12011, WIL Research Laboratories, Inc.
- Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P. and Mainor, M. 2002. Potential role of fire-retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere*. 46: 729-735.
- Hall, A.J., Kalantzi, O.I. and Thomas, G.O. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in grey seals during their first year of life – are they thyroid hormone endocrine disrupters? *Environmental Pollution* 126: 29-37.
- Harden, F.A., Toms, L.M.L., Ryan, J.J. and Mueller, J. F. 2004. Determination of the levels of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in pooled blood sera obtained from Australians aged 31-45 years. In: *Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants*, June 6-9 2004, Toronto, Canada: 59-62
- Harden, F., Müller, J. and Toms, L. 2005, Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Australian Population: Levels in Human Milk, Environment Protection and Heritage Council of Australia and New Zealand http://www.ephc.gov.au/pdf/EPHC/OCP_PBDE_human_milk_jan%202005.pdf
- Harner, T., Ikononou, M., Shoeib, M., Stern, G. and Diamond, M. 2002. Passive air sampling results for polybrominated diphenyl ethers along an urban-rural transect. 4th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, Canada centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, pp. 51-54.
- Harrad, S. and Hunter, S. 2004. Spatial Variation in Atmospheric Levels of PBDEs in Passive Air Samples on an Urban-Rural Transect. *Organohalogen Compounds*. 66: 3786-3792.
- Harrad, S., Wijesekara, R., Hunter, S., Halliwell, C. and Baker, R. 2004. Preliminary Assessment of UK Human Dietary and Inhalation Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2345-2350.
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 38: 738-745.
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I. and Sakai S. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57: 343-356.
- He, J., Robrock, K.R. and Alvarez-Cohen, L. 2006. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Environ. Sci. Technol.* 40: 4429-4434.
- Herzke, D., Gabrielsen, G.W., Evenset, A. and Burkow, I.C. 2003. Polychlorinated camphenes (toxaphenes), polybrominated diphenylethers and other halogenated organic pollutants in Glaucous Gull (*Ularus hyperboreus*) from Svalbard and Bjørnøya (Bear Island). *Environmental Pollution* 121: 293-300.
- Herzke, D., Berger, U., Kallenborn, R., Nygård, T. and Vetter, W. 2005. Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. *Chemosphere* 61: 441-449.
- Hites, R.A. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38: 945-956.
- Hoh, E. and Hites, R.A. 2005. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7794-7802.
- Huwe, J.K. and Larsen, G.L. 2005. Polychlorinated Dioxins, Furans, and Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in a U.S. Meat Market Basket and Estimates of Dietary Intake. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5606-5611.

- Ikonomou, M.G., Raine, S. and Adisson, R.F. 2002. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic From 1981-2000. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1886-1892.
- International Environment Reporter. 2006. Платный доступ к материалам – на сайте: www.bna.com.
- Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagnar, L. and Bergman, A. 2002. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. *Chemosphere* 46: 709-716.
- Jaspers, V., Covaci, A., Maervoet, J., Dauwe, T., Schepens, P. and M. 2004. Brominated flame retardants in Belgian little owl (*Athene noctua*) eggs. *Organohalogen Compounds* 66: 3856-3860.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 34-41.
- Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P., and Rodan, B.D. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue from New York. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5177-5182.
- Kajiwara, N., Ueno, D., Takahashi, A., Baba, N. and Tanabe, S. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Archived Northern Fur Seals Samples From The Pacific Coast of Japan, 1972-1998. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3804-3809.
- Kannan, K., Ramu, K., Kajiwara, N., Sinha, R.K. and Tanabe, S. 2005. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in Irrawaddy dolphins from India. *Arch. Environ. Contamination* 49: 415-420.
- Källqvist, T., Grung, M. and Tollefsen, K-E. Chronic toxicity of 2,4,2',4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* (принято к публикации).
- Kierkegaard, A., Bignert, A., Sellström, U., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. and de Wit, C.A. 2004a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environmental Pollution* 130: 187-198.
- Knudsen, L. B., Gabrielse, G. W., Verreault, J., Barrett, R., Skåre, J.U., Polder, A. and Lie, E. 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SFT-report 942/2005.
- Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, N., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T. and Ikeda, M. 2006. Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environmental Res.* Принято к публикации в декабре 2004 года, готовилось к печати на момент посещения сайта по адресу: www.elsevier.com/locate/envres в июне 2006 года.
- Kuriyama, S.N., Talsness, C.E., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Developmental exposure to low dose PBDE-99: effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring. *Environmental Health Perspectives* 113(2):149-54.
- Law, R. J., Alaee, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P. and Stern, G.A. 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and brominated flame retardants in wildlife. *Environment International* 29: 757-770.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and de Wit, C.A. 2005. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in European and Greenland Environments. *Chemosphere* 64: 187-208.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in the Atmosphere of Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 699-706.
- Lindberg, P., Sellström, U., Häggberg, L. and de Wit, C.A. 2004. Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 38: 93-96.
- Lithner, G., Holm, K. and Ekström, C. 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM Rapport 108, 87 pp., Institute of Applied Environmental Research (ITM), Stockholm University, Stockholm, Sweden, ISBN 91-631-3758-5 (на шведском языке).
- López, D., Athanasiadou, M. and Athanassiadis, I. 2004. A preliminary study on PBDEs and HBCD in blood and milk from Mexican women. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Magnusson, K., Agrenius, S. and Ekelund, R. 2003. Distribution of a tetrabrominated diphenyl ether and its metabolites in soft-bottom sediment and macrofauna species. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255: 155-170.

- Marsch, G., Athanasiadou, M., Bergman, Å. and Asplund, L. 2004. Identification of Hydroxylated and Methoxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) Blood. *Environ. Sci. Technol.* 38: 10-18.
- Matcheko, N., Tysklind, M., de Wit, C., Bergek, S., Andersson, R. and Sellström, U. 2002. Application of sewage sludge to arable land – soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earth worms. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2515-2525.
- Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J.G., van der Burg, B. and Brouwer, A. 2001. *In vitro* estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 109(4): 399-407.
- Moche, W. and Thanner, G. 2004. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR2004, Toronto, Canada, June 6-9 2004. pp. 167-170.
- Morf, L.S., Tremp, J., Huber, Y., Stengele, M. and Zenegg, M. 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flow in a recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8691-8699.
- Muir, D.C.G., Backus, S., Derocher, A.E., Dietz, R., Evans, T.J., Gabrielsen, G.W., Nagy, J., Norström, R.J., Sonne, C., Stirling, I., Taylor, M.K. and Letcher, R. J. 2006. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland, and Svalbard. *Environ. Sci. Technol.* 40: 449-455.
- Norström, R.J., Simon, M., Moisey, J., Wakeford, B. and Weseloh, D.V.C. 2002. Geographical Distribution (2000) and Temporal Trends (1981-2000) of Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs from Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K. and Sellström, U. 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediments and sewage sludge. *Chemosphere*, 24: 1721-1730.
- Päpke, O., Bergman, Å., Fürst, P., Meironyté, G.D., and Herrmann, T. 2001. Determination of PBDEs in human milk from the United States - comparison of results from three laboratories. *Organohalogen Compounds.* 52: 197-200.
- Palm, A. 2001. The Environmental Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in the centre of Stockholm – Assessment of Using a Multimedia Fugacity Model. Master of Science Thesis, Umeå Universitat.
- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalf, C. and Alaee, M. 2002. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the PBDEs. *Environ. Poll.* 117: 195-213.
- Peltola, J. and Yla-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. TemaNord 2001, vol. 579. Copenhagen: Nordic Council of Ministres; ISBN 92-893-0690-4: 78 pp.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004a. European-Scale Modelling of Concentrations and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Pentabromodiphenyl Ether Product. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5993-6001.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004b. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Europe Between 1970 and 2000. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3224-3231.
- Ramu, K., Kajiwara, N., Tanabe, S., Lam, P.K.S. and Jefferson, T.A. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Marine Poll. Bull.* 51: 669-676.
- Reistad, T., Mariussen, E. and Fonnum, F. 2002. The effects of polybrominated flame retardants on cell death and free radical formation in cerebellar granule cells. *Organohalogen Compd* 57: 391-394.
- Reistad, T. and Mariussen, E. 2005. A commercial mixture of the brominated flame retardant pentabrominated diphenyl ether (DE-71) induces respiratory burst in human neutrophil granulocytes *in vitro*. *Toxicol. Sci.* 87: 57-65.
- Ryan, J.J., Patry, B., Mills, P. and Beaudoin G. 2002. Recent trends in levels of brominated diphenyl ethers (BDEs) in human milks from Canada. *Organohalogen Compounds.* 58: 173-176.
- Ryan, J.J. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk; occurrence worldwide. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Sand, S., von Rosen, D., Eriksson, P., Fredriksson, A., Viberg, H., Victorin, K. and Filipsson, A.F. 2004. Dose-response modeling and benchmark calculations from spontaneous behaviour data on mice neonatally exposed to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether. *Toxicol. Sci.* 81: 491-501.

- Schechter, A., Pöpke, O., Tung, K-C., Staskal, D. and Birnbaum, L. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers Contamination of United States Food. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5306-5311.
- Schechter, A., Pöpke, O., Harris, T.R., Tung, K-C., Musumba, A., Olson, J. and Birnbaum, L. 2006. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded market basket Survey of United States (US) Food and Estimated PBDE Intake by Age and Gender. *Environ. Health Perspectives*. Doi:10.1289/ehp.9121 (просмотрено через Интернет в предварительной редакции 13 июля 2006 года).
- ter Schure, A.F.H. and Larsson, P. 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). *Atmos. Environ.* 36: 4015-4022.
- ter Schure, A.F.H., Larsson, P., Agrell, C., and Boon, J.P. 2004a. Atmospheric Transport of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls to the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1282-1287.
- ter Schure, A.F.H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant. II: atmospheric deposition. *Atmos. Environ.* 38: 5149-5155.
- Sellström, U. 1996. PBDEs in the Swedish environment. Licentiate Thesis, Institute of Applied Research, Stockholm University.
- Sellström, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Häggberg, L., de Wit, C.A., Olsson, M. and Jansson, B. 2003. Temporal Trend Studies on Tetra- and Pentabrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs From the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Shoeb, M., Harner, T., Ikonou, M. and Kannan, K. 2004. Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1313-1320.
- Siddiqi, M.A., Laessig, R.H. and Reed, K.D. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants – old diseases. *Clin Med Res.* 1(4):281-90.
- Sinkkonen, S., Rantalainen, A.-L., Paasivirta, J. and Lahtiperä, M. 2004. Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments. *Chemosphere* 56: 767-775.
- Sjödin, A., Patterson, D.G. and Bergman Å. 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Int.* 29: 829-839.
- Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E. and Bergman, A. 1999. Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ. Health perspectives* 107: 643-648.
- Stapleton, H.M., Letcher, R.J. and Baker, J.E. 2004. Debrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.* 38: 1054-1061.
- Stapleton, H.M., Dodder, N.G., Offenberger, J.H., Schantz, M.M. and Wise, S.A. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint. *Environ. Sci. Technol.* 39: 925-931.
- Stoker, T.E., Laws, S.C., Crofton, K.M., Hedge, J.M., Ferrell, J.M. and Cooper, R.L. 2004. Assessment of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture, in the EDSP male and female pubertal protocols. *Toxicol Sci.* 78(1): 144-55.
- Stoker, T.E., Cooper, R.L., Lambright, C.S., Wilson, V.S., Furr, J. and Gray, L.E. 2005. *In vivo* and *in vitro* anti-androgenic effects of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207(1): 78-88.
- Strandberg, B., Dodder, N.G., Basu, I. and Hites, R.A. 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1078-1083.
- Swiss Agency for the Environment. 2002. Environmentally hazardous substances: Selected polybrominated flame retardants, PBDE and TBBPA – Substance flow analysis. Environmental series No. 338.
- Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Bæk, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Pettersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E. and Skaare, J.U. 2006. Biomagnification of brominated flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Принято к публикации в издании: *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Talsness, C.E., Shakibaei, M., Kuriyama, S.N., Grande, S.W., Sterner-Kock, A., Schnitker, P., de Souza, C., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Ultrastructural changes observed in rat ovaries following *in utero* and lactational exposure to low doses of a polybrominated flame retardant. *Toxicol. Lett.* 157(3):189-202.

- Thomas, G.O., Moss, S.E.W., Asplund, L. and Hall, A.J. 2005. Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals (*Halichoerus grypus*). *Environ. Pollut.* 133: 581-6.
- Thomsen, C., Frøshaug, M., Becher, G., Kvaem, H.E, Knutsen, H., Alexander, J., Bergsten, C. and Meltzer, H.M. 2004. PBDEs in serum from persons with varying consumption of fish and game. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Thomsen, C., Liane, V., Frøshaug, M. and Becher, G. 2005a. Levels of brominated flame retardants in human samples from Norway through three decades. *Organohalogen Compounds.* 67: 658-661.
- Thomsen, C., Frøshaug, M., Broadwell, S.L., Becher, G. and Eggesbø, M. 2005b. Levels of brominated flame retardants in milk from the Norwegian Human Milk Study: HUMIS. *Organohalogen Compounds.* 67: 509-512.
- Thron, K.U., Bruhn, R. and McLachlan, M.S. 2004. The influence of age, sex, body-condition, and region on the levels of PBDEs and toxaphene in harbour porpoises from European waters. *Fresenius Environ. Bull.* 13: 146-155.
- Timme-Laragy, A.R., Levin, E.D. and Di Giulio, R.T. 2006. Developmental and behavioural effects of embryonic exposure to the polybrominated diphenyl ether mixture DE-71 in the killfish (*Fundulus heteroclitus*). *Chemosphere* 62: 1097-1104.
- Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K. and Tanabe, S. 2004. Global Pollution Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2312-2316.
- Van der Goon, D., van het Bolscher, M., Visschedijk, A.J.H. and Zandveld, P.Y.J. 2005. Study to the effectiveness of the UNECE persistent organic pollutants protocol and cost of possible additional measures. Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP protocol. TNO-report 2005/194.
- VCCEP. 2003. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program. 2003. Tier 1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated With Exposure to the Commercial Pentabromodiphenyl Ether Product, prepared for Great Lakes Chemical Corporation.
- VCCEP. 2005. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program (VCCEP), Summary of Tier 1 Hazard Assessment, document 25 August 2005, просмотрено в июле 2006 года.
<http://www.epa.gov.chemrtk/vccep/pubs/finalpenoct.pdf>.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Letcher, R.I., Muir, D.C.G., and Chu, S. 2004. New and established organohalogen contaminants and their metabolites in plasma and eggs of glaucous gulls from Bear Island. SPFO-Report: 914/2004.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Chu, S., Muir, D.C.G., Andersen, M., Hamaed, A. and Letcher, R.I.. 2005. Flame Retardants and Methoxylated and Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Norwegian Arctic Top Predators: Glaucous Gulls and Polar Bears. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6021-6028.
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2002. Neonatal exposure to the brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether causes altered susceptibility in the cholinergic transmitter system in the adult mouse. *Toxicol. Sci.* 67: 104-7
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2004. Investigation of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicol. Sci.* 81: 344-53.
- VKM 2005. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (Norwegian Scientific Committee for food safety.) Utalelse fra faggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisinerester i matkjeden. Risikovurdering av PBDE. 04/504.
- Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillamón, M., Barceló, D. and Rosseland, B.O. 2004. Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2338-2344.
- Voorspoels, S., Covaci, A. and Schepens, P. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, Profiles and Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4348-4357.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H., Glasius, M. and Riget, F.R. 2004a. Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cepphus grylle*) from Greenland – levels, compound patterns and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 111-121.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H. and Riget, F.R. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine compounds in biota from the marine environment of East Greenland. *Sci. Total Environ.* 331: 143-155.

- Vorkamp, K., Thomsen, M., Falk, K., Leslie, H., Møller, S. and Sørensen, P.B. 2005. Temporal Development of Brominated Flame Retardants in Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from South Greenland (1986-2003). *Environ. Sci. Technol* 39: 8199-8206.
- Vulykh, N., Dutchak, S., Mantseva, E. and Shatalov, V. 2004. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. New Substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP MSC-E Information Note 10/2004. Metrological Synthesizing Centre-East.
- Wang, D., Cai, Z., Jiang, G., Leung, A., Wong, M.H. and Wong, W.K. 2005. Determination of polybrominated diphenylethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere* 60: 810-816.
- Washington State Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Chemical Action Plan: Draft Final Plan, December 1, 2005.
- Weber, R. and Kuch, B. 2003. relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ. Int.* 29: 699-710.
- Weiss, J., Meijer, L., Sauer, P., Lindeholm, L., Athanasiadis, I. and Bergman, Å. 2004. PBDE and HBCDD levels in blood from Dutch mothers and infants. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Wilford, B.H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J. and Jones, K.C. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada: Implications for Sources and Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39(18): 7027-7035.
- Wolkers, H., van Bavel, B., Derocher, A.E., Wiig, Ø., Kovacs, K.M., Lydersen, C. and Lindström, G. 2004. Congener-Specific Accumulation and Food Chain Transfer of Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Arctic Food Chains. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1667-1674.
- Xin-Ming Wang, Ding, X., Mai, B-X., Xie, Z-Q., Xiang, C-H., Sun, L-G., Sheng, G-Y., Fu, J-M. and Zeng, E.Y. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Airborne Particulates Collected During a Research Expedition from the Bohair Sea to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7803-7809.
- Zegers, B.N., Lewis, W.E. and Boon, J.P. 2000. Levels of Some Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Dated Sediment Cores. *Organohalogen Compounds*, 47: 229-232.
- Zegers, B.N., Lewis, W.A., Booij, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., de Boer, J. and Boon, J.P. 2003. Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3803-3807.
- Zennegg, M., Kohler, M., Gerecke, A.C. and Schmid, P. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* 51: 545-553.
- Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J. and Crofton, K.M. 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 61: 76-82.
- Zhou, T., Taylor, M.M., De Vito, M.J. and Crofton, K.M. 2002. Developmental exposure to brominated diphenyl ethers results in thyroid hormone disruption. *Toxicol. Sci.* 66: 105-116.