

**SC**

UNEP/POPS/POPRC.5/10/Add.2



**Стокгольмская конвенция  
о стойких органических  
загрязнителях**

Distr.: General  
13 December 2009

Russian  
Original: English

**Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей**  
**Пятое совещание**  
Женева, 12-16 октября 2009 года

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

**Добавление**

**Характеристика рисков по эндосульфану**

На своем пятом совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей принял характеристику рисков по эндосульфану на основе проекта, изложенного в документе UNEP/POPS/POPRC.5/3. Текст характеристики рисков с внесенными в него изменениями приводится ниже. Он не проходил официального редактирования.

# **ЭНДОСУЛЬФАН**

## **ХАРАКТЕРИСТИКА РИСКОВ**

Принята Комитетом по рассмотрению стойких органических  
загрязнителей на его пятом совещании

**Октябрь 2009 года**

## Приложение

### Содержание

Установочное резюме .....	4
1. Введение .....	5
1.1 Идентификационные данные химического вещества .....	5
1.2 Заключение Комитета по рассмотрению в отношении информации в соответствии с приложением D .....	6
1.3 Источники данных .....	6
1.4 Статус данного химического вещества в соответствии с международными конвенциями .....	6
2. Резюме информации, имеющей отношение к характеристике рисков .....	7
2.1 Источники .....	7
2.1.1 Производство, торговля, запасы .....	7
2.1.2 Виды применения .....	7
2.1.3 Выбросы в окружающую среду .....	8
2.2 Экологическая судьба .....	9
2.2.1 Стойкость .....	9
2.2.2 Биоаккумуляция .....	10
2.2.3 Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния .....	13
2.3 Воздействие .....	14
2.3.1 Данные мониторинга окружающей среды .....	14
2.4 Оценка опасности для конечных объектов, вызывающих обеспокоенность .....	18
3. Обобщение информации .....	21
4. Заключение .....	24
5. Литература .....	25

## Установочное резюме

Эндосульфан представляет собой синтетическое хлорорганическое соединение, состоящее из двух изомеров ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Он широко применяется в сельском хозяйстве в качестве инсектицида. Технический эндосульфан представляет собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров в пропорции 2:1.

Эндосульфан появился на рынке в середине 1950-х годов, однако сейчас он запрещен по меньшей мере в 60 странах, при этом в прежних видах применения вводятся замены, а его производство сокращается. Тем не менее, эндосульфан по-прежнему используется в различных регионах мира.

Аэробная трансформация эндосульфана происходит путем окисления в биологической среде. Основным образующимся метаболитом является сульфат эндосульфана. Это соединение медленно распадается на более полярные метаболиты – диол эндосульфана, лактон эндосульфана, эфир эндосульфана. Совокупный средний период полураспада  $DT_{50}$ , замеренный в ходе лабораторных исследований  $\alpha$  и  $\beta$  эндосульфана и сульфата эндосульфана, был выбран в качестве надлежащего параметра определения стойкости; как правило, он составляет от 28 до 391 дня. В водном пространстве эндосульфан устойчив к фотолизу; быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH; при этом он не подвержен быстрой биодеградации. В водных/осадочных средах был продемонстрирован  $DT_{50} > 120$  дней. Скорость деградации эндосульфана в атмосфере не определена, однако предполагается, что период полураспада превышает пороговое значение в 2 дня.

Потенциал биоконцентрации эндосульфана в водных организмах подтвержден экспериментальными данными. Подтвержденные значения коэффициента биоконцентрации (КБК) варьируются от 1000 до 3000 для рыбы, от 12 до 600 для водных беспозвоночных и до 3278 для водорослей. Таким образом, представленные значения КБК не превышают критерия в 5000, а замеренный показатель  $\log Kow$  составляет 4,7, что ниже критерия 5. Тем не менее, *замеренные в организмах арктических животных КБА и КБУ свидетельствуют* о том, что для эндосульфана характерен высокий потенциал *биоаккумуляции и* биомагнификации. Кроме того, эндосульфан был обнаружен в жировой ткани и крови животных в Арктике и Антарктике. Эндосульфан также был обнаружен в ворвани малых полосатиков и печени глупышей. Таким образом, имеются достаточные доказательства того, что эндосульфан поступает в пищевые цепочки, подвергается биоаккумуляции и имеет потенциал биомагнификации в пищевых сетях.

Потенциал переноса эндосульфана на большие расстояния (ПБР) был подтвержден тремя основными источниками информации: анализом свойств эндосульфана, применением моделей ПБР и обзором существующих данных мониторинга в удаленных областях.

ПБР был подтвержден ввиду присутствия эндосульфана в воздухе и биоте удаленных областей. В ходе большинства исследований замерялись количества  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана, а в некоторых случаях сульфата эндосульфана. Количество прочих метаболитов эндосульфана подсчитывается редко. Было подтверждено присутствие эндосульфана в удаленных областях, находящихся вдалеке от областей интенсивного применения, в частности в Арктике и Антарктике. Потенциал ПБР представляется связанным, по большей части, с *испаряемостью с последующим* переносом в атмосфере; также наблюдалось отложение на большой высоте в горных областях.

Токсичность и экотоксичность эндосульфана хорошо задокументирована. Эндосульфан обладает высокой токсичностью для людей и большинства таксонов животных, демонстрируя как острые, так и хронические эффекты при относительно низких уровнях воздействия. Острое летально отравление у людей и отчетливые последствия для окружающей среды наблюдались в водных и наземных сообществах при стандартных условиях, когда не соблюдались меры по смягчению риска. Несколько стран пришли к выводу, что эндосульфан обуславливает неприемлемые риски или причиняет неприемлемый ущерб здоровью человека и окружающей среде, и запретили и серьезно ограничили его применение. Однако информация о его генотоксичности и его способности вызывать эндокринные нарушения не является полностью достоверной. В заключение, роль других метаболитов эндосульфана, отличных от сульфата эндосульфана, рассматривалась не так внимательно. Лактон эндосульфана имеет те же значения хронической концентрации, не ведущей к видимым эффектам, что и исходные изомеры эндосульфана. *Оценка свойств СОЗ, характерных для эндосульфана, включая сульфат эндосульфана, подтверждает обеспокоенность относительно воздействия эндосульфана и его основного метаболита; следует также отметить, что другие метаболиты, образующиеся в результате преобразований как в окружающей среде, так и биоте, сохраняют химическую структуру, а в некоторых случаях обладают значительной токсичностью.*

*Исходя из его неотъемлемых свойств и с учетом широкого распространения эндосульфана в экологических нишах и биоте в удаленных областях, а также с учетом неопределенности, связанной с недостаточностью понимания роли метаболитов, которые сохраняют химическую структуру эндосульфана, делается вывод о том, что эндосульфан в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния, вероятно, приводит к значительным отрицательным последствиям для здоровья*

человека и окружающей среды на здоровье человека и окружающую среду, и меры на глобальном уровне являются обоснованными.]

## 1. Введение

Эндосульфан представляет собой синтетическое хлорорганическое соединение. Он широко используется в сельском хозяйстве в качестве инсектицида. Он присутствует на рынке с середины 1950-х годов и по-прежнему содержится в пестицидной продукции в некоторых странах в различных регионах мира. Техническая информация о его (эко)токсичности, экологической судьбе, остатках в пище и кормах, экологических концентрациях и т.д. широко представлена в различных источниках по всему миру. В последнее десятилетие были опубликованы различные обзоры, касающиеся каждого аспекта, относящегося к нашей окружающей среде.

### 1.1 Идентификационные данные химического вещества

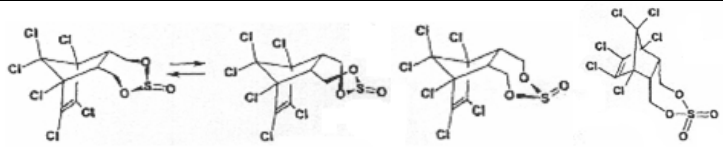
#### Наименования и регистрационные номера

Общепринятое наименование ИЮПАК Кемикл абстракт	<u>Эндосульфан</u> 6,7,8,9,10,10-гексахлоро-1,5,5а,6,9,9а-гексагидро-6,9-метано-2,4,3-бензодиоксатиепин-3-оксид 6,9-метано-2,4,3-бензодиоксатиепин-6,7,8,9,10,10-гексахлоро-1,5,5а,6,9,9- гексагидро-3-оксид	
Регистрационные номера КАС	альфа- ( $\alpha$ ) эндосульфан бета- ( $\beta$ ) эндосульфан технический эндосульфан * сульфат эндосульфана: * стереохимически неспецифицированный	959-98-8 33213-65-9 115-29-7 1031-07-8
Торговое наименование	Тиодан®, тионекс, эндосан, фармоз, эндосульфан, каллисульфан	

\* технический эндосульфан представляет собой смесь от 2:1 до 7:3  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров.

Технический эндосульфан представляет собой диастереоизомерную смесь двух биологически активных изомеров ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) в соотношении приблизительно от 2:1 до 7:3 с включениями и продуктами деградации. Технический продукт должен содержать, по меньшей мере, 94 процента эндосульфана, согласно спецификациям Продовольственной и сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций (спецификация ФАО 89/ТС/S), с содержанием 64-67 процентов  $\alpha$ -изомера и 29-32 процента  $\beta$ -изомера.  $\alpha$ -изомер асимметричен и существует в двух кресловидных формах с закруткой, в то время как форма  $\beta$ -изомера является симметричной.  $\beta$ -изомер легко преобразуется в  $\alpha$ -эндосульфан, обратного преобразования не происходит (INIA, 1999).

#### Структура

Молекулярная формула	$C_9H_6Cl_6O_3S$	$C_9H_6Cl_6O_4S$
Молекулярная масса	406,96 г·моль <sup>-1</sup>	422,96 г·моль <sup>-1</sup>
Структурные формулы изомеров и основной продукт трансформации		
	$\alpha$ -эндосульфан	$\beta$ -эндосульфан сульфат эндосульфана

**Физико-химические свойства изомеров эндосульфана и сульфата эндосульфана**

	<b><math>\alpha</math>-изомер</b>	<b><math>\beta</math>-изомер</b>	<b>Технические смешанные изомеры</b>	<b>Сульфат</b>
Температура плавления, °C	109,2	213.3	70-124	181 - 201
Растворимость в воде, рН 5, при 25°C, мг/л	0,33	0,32	0,05-0,99 Рекомендуемое значение: 0,5	0,22
Давление пара, Па, при 25°C	1,05 E-03	1,38 E-04	2,27E-5 – 1,3E-3 Рекомендуемое значение: 1,3E-3	2,3 E-05
Константа закона Генри Па м <sup>3</sup> /моль, при 20°C	1,1	0,2	1,09-13,2, рекомендуемое значение: 1,06	0,041
Логарифмический коэффициент разделения октанол-вода (Log Kow) при рН 5,1	4,7	4,7	3,6	3,77
Константа диссоциации	Н.д. (нет кислотных протонов)	Н.д. (нет кислотных протонов)	Н.д. (нет кислотных протонов)	Н.д. (нет кислотных протонов)

**1.2 Заключение Комитета по рассмотрению в отношении информации в соответствии с приложением D**

Комитет оценил информацию, касающуюся приложения D, на своем четвертом совещании, состоявшемся в Женеве 13-17 октября 2008 года, и постановил, что "он удовлетворен тем, что были выполнены критерии отбора по эндосульфану" и пришел к выводу о том, что "эндосульфан удовлетворяет критериям отбора, приведенным в приложении D".

**1.3 Источники данных**

Основным источником информации для подготовки настоящей характеристики рисков стало содержащееся в документе UNEP/POPS/POPRC.4/14 предложение, представленное Европейским сообществом и его государствами-членами, являющимися Сторонами Конвенции, а также дополнительная информация, представленная для оценки в отношении приложения D. В частности:

- INIA 1999-2004. Монография, подготовленная в контексте включения следующего активного вещества в приложение I к Директиве Совета 91/414/ЕЕС Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.), включая добавления.

Кроме того, следующие стороны и наблюдатели ответили на запрос от октября 2008 года о представлении информации, указанный в приложении E к Конвенции: Австралия, Албания, Бахрейн, Болгария, Гана, Гондурас, Египет, Канада, Китай, Конго (ДРК), Коста-Рика, Литва, Маврикий, Мали, Мексика, Нигерия, Новая Зеландия, Норвегия, Румыния, Словакия, Соединенные Штаты Америки, Того, Хорватия, Чешская Республика, Швейцария, Эквадор, Япония, "Мактешим-Аган Индастриз" (МАИ), "Кроплайф", Индийский совет по химическим веществам (ИСХВ), Международная сеть по действиям в области пестицидов и Международная сеть по уничтожению СОЗ. Более подробное резюме представленной информации содержится в отдельном неофициальном документе "Резюме данных, представленных Сторонами и наблюдателями, в отношении информации, указанной в приложении E к Конвенции".

**1.4 Статус данного химического вещества в соответствии с международными конвенциями**

Эндосульфан подпадает под действие ряда нормативов и планов действий:

- В марте 2007 года Комитет по рассмотрению химических веществ Роттердамской конвенции о процедуре предварительного обоснованного согласия (ПОС) в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле постановил направить

конференции сторон Конвенции (КСК) рекомендацию о включении эндосульфана в приложение III. Приложение III представляет собой список химических веществ, которые подпадают под процедуру ПОС. Включение в приложение III производится на основании двух уведомлений из разных регионов о принятии нормативов, запрещающих или строго ограничивающих применение, исходя из тех причин, касающихся здоровья или окружающей среды, которые, как было установлено, соответствуют критериям, перечисленным в приложении II к Конвенции. В 2008 году КСК не смогла прийти к консенсусу о включении эндосульфана и постановила далее рассмотреть проект решения на следующей КСК. В то же время КРХВ проводил рассмотрение дальнейших уведомлений, касающихся эндосульфана.

- В ходе региональной оценки стойких токсичных веществ 2002 года эндосульфан включен в перечень из двадцати одного высокоприоритетного вещества, которые выявлены ЮНЕП и ФГОС (Программой Организации Объединенных Наций по окружающей среде и Фондом глобальной окружающей среды). В этих докладах учитывались объем использования, концентрации в окружающей среде и последствия для людей и окружающей среды, обусловленные воздействием этого вещества.
- Сахелианский комитет по пестицидам (СКП) запретил все формулы, содержащие эндосульфан. СКП – это структура, отвечающая за утверждение пестицидов для государств-членов КИЛСС (Буркина-Фасо, Гамбия, Гвинея-Биссау, Кабо-Верде, Мавритания, Мали, Нигер, Сенегал и Чад). Для прекращения применения существующих запасов эндосульфана установлен крайний срок 31 декабря 2008 года.
- ЕЭК ООН (Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций) включила эндосульфан в приложение II к проекту Протокола о регистрах выбросов и переноса загрязнителей к Орхусской конвенции о доступе к информации, участии общественности в принятии решений и доступе к правосудию по вопросам, касающимся окружающей среды.
- Целевая группа ЕЭК ООН в июне 2009 года сделала вывод о том, что эндосульфан должен рассматриваться как СОЗ. ЕЭКООН (2009 год).
- Комиссия ОСПАР включила эндосульфан в Перечень химических веществ, требующих безотлагательных действий (обновленный вариант 2002 года).
- На третьей Конференции по Северному морю (приложение 1А к Гаагской декларации) эндосульфан был внесен в перечень веществ, требующих безотлагательных действий.

## 2. Резюме информации, имеющей отношение к характеристике рисков

### 2.1 Источники

#### 2.1.1 Производство, торговля, запасы

Эндосульфан синтезируется в ходе следующих этапов: присоединение в ходе реакции Дильса-Альдера гексахлороциклопентадиена и цис-бутен-1,4-диола к ксилену. В результате реакции этого цис-диола с хлористым тиоилом образуется конечный продукт.

Эндосульфан был разработан в начале 1950-х годов. В 1984 году мировое производство эндосульфана оценивалось в 10 000 тонн в год. Считается, что текущий объем производства значительно превышает объемы 1984 года. Индия считается крупнейшим мировым производителем (9900 тонн в год) (правительство Индии 2001-2007 годы) и экспортером (4104 тонны в 2007-08 годах в 31 страну (правительство Индии)); за ней следуют Германия (приблизительно 4000 тонн в год); производство было остановлено в 2007 году, однако экспорт может продолжаться до конца 2010 года); Китай (2400 тонн), Израиль, Бразилия и Южная Корея.

#### 2.1.2 Виды применения

Эндосульфан представляет собой инсектицид, используемый для борьбы с грызунами, сосущими и сверлящими насекомыми, включая тлю, трипсов, жучков, питающихся листвой гусениц, клещей, сверлильщиков, совку, коробочного червя, клопа, белокрылку, цикадку, улиток в рисе-сырце, земляных червей в дерне и мух цеце.

Эндосульфан используется для защиты очень широкого ряда культур. Основные культуры, на которых он применяется, включают сою, хлопок, рис и чай. Другие культуры включают овощи, фрукты, орехи, ягоды, виноград, злаки, бобовые, кукурузу, масличные растения, картофель, кофе, грибы, оливы, хмель, сорго, табак и

какао. Он используется на декоративных и лесных деревьях, а в прошлом служил также в качестве защитного средства для древесины в промышленных и бытовых условиях.

Недавно, в 2006 году, АООС США одобрило и зарегистрировало использование эндосульфана в качестве ветеринарного инсектицида для борьбы с эктопаразитами в говядине и у молочного скота. Он используется в ушных бирках для скота.

Использование эндосульфана в настоящее время запрещено по меньшей мере в 60 странах<sup>1</sup>, при этом бывшие области применения заменяются менее опасными продуктами и методами. Более детальная информация о текущих видах применения, в соответствии с представленной странами информацией, приводится в отдельном неофициальном документе "Резюме данных, представленных Сторонами и наблюдателями, в отношении информации, указанной в приложении Е к Конвенции".

К другим странам, в которых используется эндосульфан, относятся Австралия, Аргентина, Бразилия, Венесуэла, Гана, Гватемала, Замбия, Зимбабве, Израиль, Индия, Иран, Камерун, Канада, Кения, Коста-Рика, Мадагаскар, Мали, Мексика, Мозамбик, Пакистан, Парагвай, Судан, США, Сьерра-Леоне, Танзания, Уганда, Чили, Южная Африка, Южная Корея.

В течение нескольких последних лет эндосульфан широко применяется в Индии.

### 2.1.3 Выбросы в окружающую среду

В результате применения эндосульфана в качестве инсектицида эндосульфан выбрасывается в окружающую среду. Природные источники этого соединения неизвестны. Кроме того, возможны выбросы местного масштаба в воздух, в сточные воды и поверхностные воды в результате операций по производству и разработке формулы.

Глобальное применение и выбросы эндосульфана, а также соотношение между глобальными выбросами и концентрацией эндосульфана в воздухе в канадской Арктике были описаны в докладе Ли и Макдональда (2005). Общее глобальное применение эндосульфана для защиты культурных растений оценивается в 338 000 тонн. Среднее годовое применение эндосульфана в мире оценивается в 10 500 тонн в 1980-1989 годах и 12 800 тонн в 1990-1999 годах. Общая тенденция общего глобального применения эндосульфана отличается повышением объема использования, начиная с года, когда он был применен впервые, и по меньшей мере до конца 1990-х годов. Показатели последнего периода, обновленные после недавнего запрещения – по крайней мере в 60 странах, недоступны. Индия является крупнейшим в мире потребителем эндосульфана – ее общий объем применения в 1958-2000 годах составил 113 000 тонн. Общий объем глобальных выбросов эндосульфана также постоянно возрастал, начиная с года первого применения этого пестицида; в настоящее время оценочный общий объем выбросов составляет примерно 150 000 тонн. Согласно последним данным по использованию и выбросам эндосульфана в Китае, общий объем использования эндосульфана в период 1994-2004 годов составил 24 000 тонн, а общий объем выбросов эндосульфана – 1100 тонн (Jia et al. 2009a, 2009b). С 1998 по 2004 год объем использования составлял около 2700 тонн/г, а выбросов – 1250 т/г; в период до 1998 года эти показатели были ниже.

Временная тенденция концентраций  $\alpha$ -эндосульфана в воздухе, замеренных в Алерте, Канада, в период с 1987 года по 1997 год (Li and MacDonald (2005)), сформированная на основе нескольких источников (Patton et al., 1989, Halsall et al., 1998 и Hung et al., 2002), показывает, что это один из немногих хлорорганических пестицидов, концентрации которого в воздухе Арктики оставались стабильными или слегка увеличивались в период 1987-1997 годов. Данные о выбросах  $\alpha$ -эндосульфана свидетельствуют о высокой вариабельности, однако, в целом, демонстрируют тенденцию к возрастанию по меньшей мере до конца 1990-х годов. Данные проб арктического воздуха в Канаде также свидетельствуют о высокой вариабельности, при этом лишь немногие из имеющихся данных не соответствуют данным о выбросах, что позволяет предположить, что атмосфера является важной средой переноса. В последнее время долгосрочные тенденции содержания эндосульфана в арктическом воздухе, полученные с использованием метода цифровой фильтрации – статистической модели временных рядов, которая позволяет выделить сезонные колебания для определения

<sup>1</sup> Австрия, Бахрейн, Белиз, Бельгия, Бенин, Болгария, Буркина-Фасо, Венгрия, Гамбия, Гвинея-Биссау, Германия, Греция, Дания, Египет, Индонезия, Иордания, Ирландия, Испания, Италия, Кабо-Верде, Камбоджа, Катар, Кипр, Колумбия, Кот-д'Ивуар, Кувейт, Латвия, Литва, Лихтенштейн, Люксембург, Маврикий, Мавритания, Малайзия, Мали, Мальта, Нигер, Нигерия, Нидерланды, Новая Зеландия, Норвегия, Объединенные Арабские Эмираты, Оман, Польша, Португалия, Румыния, Саудовская Аравия, Сенегал, Сент-Люсия, Сингапур, Сирия, Словакия, Словения, Соединенное Королевство, Финляндия, Франция, Хорватия, Чад, Чешская Республика, Швейцария, Швеция, Шри-Ланка, Эстония.



основной тенденции, не указывают на снижение за период 1993-2006 годов, в отличие от других органохлорных пестицидов (например,  $\gamma$ -ГХГ и p,p'-ДДТ) (Hung et al., 2009)

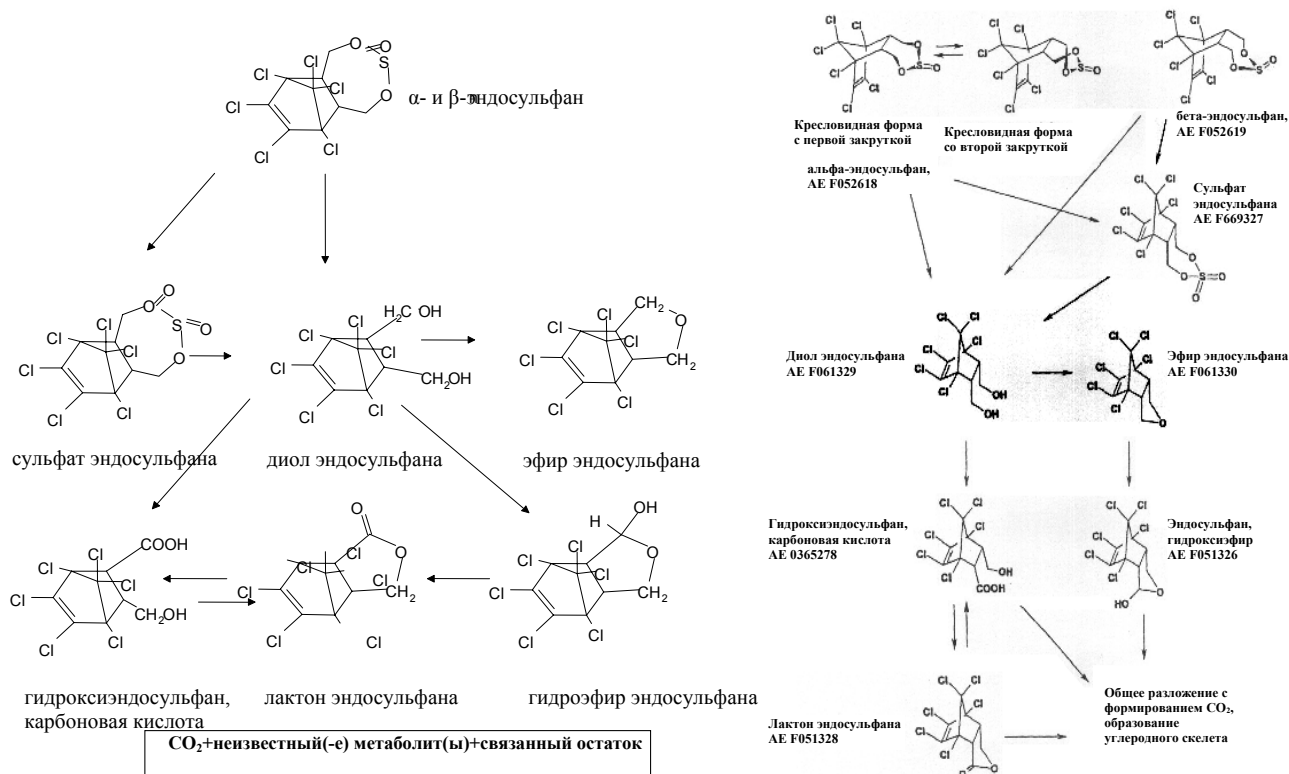
## 2.2 Экологическая судьба

### 2.2.1 Стойкость

Аэробное преобразование эндосульфана происходит путем окисления в биологической среде. Основным образующимся метаболитом является сульфат эндосульфана. Это соединение медленно разлагается на более полярные метаболиты – диол эндосульфана, лактон эндосульфана и эфир эндосульфана. Образование сульфата эндосульфана обуславливается, в основном, микроорганизмами, в то время как диол эндосульфана, как было выяснено, является основным продуктом гидролиза. Микробная минерализация с образованием углекислого газа, в лабораторных условиях при температуре 20<sup>0</sup>С составила 1,01-13,08 процента после 100 суток для родительского эндосульфана, а для сульфата эндосульфана – 1,01-13,08 процента на 120-е сутки и 5-35 процентов на 365-е сутки, при этом диапазон изменения зависит от типа почвы.

Сульфат эндосульфана также имеет инсектицидное действие. С учетом сравнительной токсичности сульфатного метаболита ряд авторов используют термин "эндосульфан (сумма)", который включает общие остатки как исходных изомеров, так и сульфата эндосульфана. Тем не менее, этот термин не учитывает того, что в действительности все метаболиты эндосульфана сохраняют базовую структуру с двумя кольцами гексахлорнорборнена.

В оценке рисков Европейского союза предложены следующие схемы разложения в почве (рисунок справа) и воде (рисунок слева). В обоих случаях исходные изомеры преобразуются в диол эндосульфана либо напрямую, либо трансформируясь сначала в сульфат эндосульфана. Затем диол эндосульфана разлагается на ряд родственных метаболитов, включая эфир эндосульфана, гидроксифир эндосульфана, карбоновую кислоту эндосульфана и лактон эндосульфана.



Такая экологическая судьба усложняет оценку стойкости в соответствии со значениями DT<sub>50</sub>. В большинстве исследований предполагается, что  $\alpha$ -эндосульфан имеет большую скорость разложения чем  $\beta$ -эндосульфан, и что сульфат эндосульфана является более стойким (INIA, 1999-2004 годы). Представляемые значения DT<sub>50</sub> для

этих веществ значительно варьируются. Исследования аэробного разложения в почве, содержащиеся в оценке ЕС, охватывают ряд типов почвы (супесь, глинистые пески, глинозем и бурые суглинки, с показателем pH в диапазоне 4,7 до 7,4, органическим углеродом – в диапазоне 0,5-2,9 процента, и 30-50 процентов максимальной водоудерживающей способности) и проводились в соответствии с рекомендациями АООС США или Biologische Bundesanstalt (БВА) при температуре 20°C. Представленное значение DT<sub>50</sub> для аэробного разложения в почве при лабораторных условиях варьировалось от 25 до 128 дней для изомеров α + β, и от 123 до 391 дня для сульфата эндосульфана. Быстрое распространение эндосульфана по поверхности поля после его применения при нормальных условиях связано, большей частью, с испарительным переносом, и потому его значения сильно варьируются; в оценке Европейского союза по температурным регионам сообщается, что для изомеров α + β значения рассеивания DT<sub>50s</sub> составляют от 7,4 до 92 дней. Быстрое рассеивание наблюдалось в зонах тропического климата; испарительный перенос, в особенности для изомеров α и β, считается основным процессом рассеивания эндосульфана в тропических условиях (Ciglasch et al., 2006; Chowdhury et al., 2007). В ходе натуральных исследований, проведенных в Индии, представленный период полураспада варьировался от трех суток (данные по изомерам не сообщались) (Raikwar, et al., 2003) до 100 и 150 суток для α- и β-эндосульфана, соответственно (Jayashree and Vasudevan 2007). Старение поля увеличивает стойкость в почве, что особенно сказывается на свойствах эндосульфана; в тропическом плодовом саду при нормальных погодных условиях наблюдаемый коэффициент распределения по органическому углероду K<sub>OC</sub> увеличивается в 3 раза за 84 дня (Ciglasch et al., 2008).

На четвертом совещании КРСОЗ совокупный показатель DT<sub>50</sub>, замеренный в ходе лабораторных исследований α и β-эндосульфана и сульфата эндосульфана, был выбран в качестве надлежащего параметра для количественного определения стойкости эндосульфана. Наблюдалась значительная вариабельность скорости разложения. Предполагаемый период полураспада эндосульфана (α, β-изомеры и сульфат эндосульфана) в почве составляет, как правило, от 28 до 391 дня; однако в литературе описывались как более высокие, так и более низкие значения, полученные при конкретных условиях.

В водной среде эндосульфан устойчив к фотолизу. Быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH при этом эндосульфан не подвергается быстрой биодеградации. В водно-осадочных системах (Jones, 2002; отражено в досье ЕС 2003 года) наблюдаются значения DT<sub>50s</sub> для альфа- и бета-изомеров и сульфата эндосульфана, варьирующиеся от 3,3 до 273 дней. Эти конкретные значения не были подтверждены, однако был продемонстрирован показатель DT<sub>50</sub> > 120 суток. Также наблюдались следующие уровни диола эндосульфана - максимум 63,5 процента, а в кислой среде (pH= 4,5 в воде и 4,9 в осадке) лактона эндосульфана – максимум 14,8 процента.

Существует значительная неопределенность в отношении скорости разложения эндосульфана в атмосфере. Буэркль (Buerkle, 2003) представил ряд оценок, базирующихся на отношении "структура/активность" и экспериментальных значениях. В 1991 году была проведена оценка периода полураспада в атмосфере по методу Аткинсона; полученное значение составило 8,5 дня. Экспериментальные величины представлены для α-эндосульфана (27 дней при 75°C для реакции газовой фазы с гидроксильными радикалами, полученными в результате импульсного фотолиза) и β-эндосульфана (15 дней на основе реакции с гидроксильными радикалами в жидком фреоне - 113). При расчете с использованием компьютерной программы AOPWIN получено значение полураспада 47,1 часа при постоянной суточной концентрации ОН, составляющей 5 x 10<sup>5</sup> см<sup>3</sup>. Следует отметить, что для сложных молекул, таких как эндосульфан, программа AOPWIN, как правило, занижает значение периода полураспада в атмосфере в соответствии с разложением гидроксильного радикала (Atkinson et al., 1999).

Делается вывод о том, что с учетом свойств эндосульфана и продуктов его преобразования стойкость эндосульфана в почве, осадочных породах и воздухе подтверждена.

### 2.2.2 Биоаккумуляция

Для оценки потенциала биоаккумуляции и биомагнификации эндосульфана и продуктов его разложения были проанализированы три дополнительных источника информации: оценка на основе физико-химических свойств, анализ экспериментальных данных, включая исследование биоконцентрации, биоаккумуляции и токсикокинетические исследования, а также анализ информации, собранной на местах. Основные элементы этих оценок представлены ниже.

#### Отборочная оценка на основе физико-химических свойств

Представленный показатель log K<sub>ow</sub> для α- и β-изомеров и сульфата эндосульфана варьируется от 3 до 4,8. В новых исследованиях (Muehlberger and Lemke 2004), в которых применялся метод с использованием жидкостной хроматографии высокого давления, показатель log K<sub>ow</sub> составил 4,65 для α-эндосульфана, 4,34 для β-эндосульфана и 3,77 для сульфата эндосульфана. Другие метаболиты, для которых определялся показатель

$K_{ow}$ , имеют меньший  $K_{ow}$  по сравнению с сульфатом эндосульфана. Эти значения указывают на потенциал биоконцентрации в водных организмах, хотя они не превышают пороговое значение отбора 5, установленное для Стокгольмской конвенции.

Недавно большое внимание привлекла роль коэффициента разделения октанол/вода ( $K_{oa}$ ) в отборочной оценке потенциала биомагнификации СОЗ в наземных пищевых цепях. Kelly & Gobas (2003) и Kelly *et al.* (2007) have предположили, что биомагнификация эндосульфана в наземной пищевой цепи особенно значима с учетом высокого значения  $\log K_{oa}$ . Высокий показатель  $\log K_{oa}$  приводит к медленному угасанию дыхания. Предложенный показатель  $\log K_{oa}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана составляет 10,29; а для сульфата эндосульфана 5,18. Хотя конкретных порогов отбора по  $K_{oa}$  не имеется, авторы предположили, что химические вещества с показателем  $\log K_{ow}$  выше 2 и  $\log K_{oa}$  выше 6 имеют неустраняемый потенциал биомагнификации в легочных наземных организмах, морских млекопитающих и пищевых цепях человека с учетом того, что скорости химического преобразования метаболитов не являются одинаковыми повсеместно.  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры эндосульфана явным образом попадают в эту категорию; первичный метаболит сульфат эндосульфана очень близок к ней. Вместе с тем **несколько членов сделали** оговорку об использовании значений  $\log K_{oa}$  для целей оценки биомагнификации, **поскольку, по их мнению**, этот параметр не включен в Конвенцию.

### **Исследования биоконцентрации и биоаккумуляции в водных организмах**

Значения КБК для рыбы варьировались примерно от 20 до 11600 ( $L \text{ кг}^{-1}$  сырого веса); тем не менее, значение 11600 (Johnson and Toledo, 1993) считается малодостоверным, поскольку значение периода полураспада, полученное из  $K_2$ , не соответствует данным наблюдений, и поэтому значение КБК на основе кинетических характеристик вызывает сомнение. Показатель КБК за 21 день (метод пропорции), равный 5670, получен на основе всех соединений эндосульфана ( $\alpha$ ,  $\beta$ , сульфат). В ходе повторной оценки результатов этого исследования, которая проводилась Агентством по охране окружающей среды США, было предложено значение КБК 5670, однако высокая неопределенность сохраняется и данные также не следует считать достоверными. В 2007 году АООС США провело повторную оценку исследований биоконцентрации (U.S.EPA 2007). В двух наиболее качественных исследованиях указано, что КБК для варьируются от 1000 (лобан; Schimmel *et al.* 1977) до 3000 (изменчивый карпозубик; Hansen and Cripe 1991). Период полураспада и очистки в рыбе для  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана и сульфата эндосульфана составил 2–6 дней. Исследования биоконцентрации проводились на пяти видах беспозвоночных, в которых КБК составил от 12 до 600. Средний КБК 2682 и 3278 (сухой вес) был выявлен для зеленых пресноводных водорослей и *Daphnia magna*, соответственно (DeLorenzo *et al.* 2002). Следует отметить, что новорожденная *D. magna* аккумулировала небольшое количество эндосульфана при воздействии путем всасывания загрязненного фитопланктона.

Weber *et al.* (2009) опубликовали новую информацию для арктических пищевых цепочек. Коэффициенты биоаккумуляции (КБА) и биомагнификации (КБМ) были ограничены результатами по эндосульфану, полученными только с помощью метода GC-MS, в целях устранения неопределенностей, связанных с применением различных аналитических методов (например, GC-ECD и GC-MS). Оценка значений КБА для эндосульфана была проведена с использованием измеренных с помощью метода GC-MS концентраций в арктическом гольце, лососе, арктической треске, кольчатой нерпе и белуге в сочетании с концентрациями, измеренными в морской воде или пресной воде (голец). Значения КБА для сырого веса (св) для всех соединений эндосульфана в гольце, треске и лососе варьировались от 1690 до 7280. С учетом неопределенности измерений низких концентраций эндосульфана в биоте и возможных пространственных и временных колебаний величины концентрации видов эндосульфана в воде указанные значения КБА следует рассматривать с осторожностью. Вместе с тем, целесообразно производить оценку КБА на основе значений концентрации всех соединений эндосульфана, поскольку в определенной степени содержание вредных веществ в этой биоте может быть связано с биопреобразованием в сульфат эндосульфана. Среднее значение КБАСв для всех трех соединений эндосульфана в рыбе (4080) не превышает критерия в 5000, однако КБА для всех соединений эндосульфана на основе концентраций в ворвани белуги и кольчатой нерпы (при КБА по липидному весу=КБАСв) составили  $3,95 \times 10^5$ . Эти повышенные значения КБА в основном объясняются высоким содержанием  $\beta$ -эндосульфана, о чем сообщает Kelly (2005).

Значения КБА в отдельных видах хищников и кормовых объектах получены на основе результатов из работ Kelly (2005) и Kelly *et al.* (2007), поскольку они являются единственными опубликованными данными по содержанию эндосульфана в морских млекопитающих, полученных с помощью метода GC-MS. Величины КБА более 1 были очевидны для всех соединений эндосульфана для белуги (*Delphinaterus leucas*), использующей в пищу арктическую треску (*Arctogadus glacialis*), и для лососевых (*Salmo sp*), и таким образом общая средняя величина КБА для питающихся рыбой морских млекопитающих составляет 1,5.

Оценка биоконцентрации исходного вещества и метаболитов является особенно значимой. Исследование Pennington *et al.*, (2004) представляет собой хороший пример сложности таких оценок. Устрицы подвергались воздействию эндосульфана в эстуарном мезокозме в течение 96 часов. В течение этого короткого периода

воздействия наблюдалась значительная биоаккумуляция  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана в устрицах, однако количественный подсчет, даже в контролируемых условиях мезокосма, представлял собой большую сложность, поскольку зависел от того, каким образом сравниваются концентрации в воде и в организмах. Авторы предложили значения КБК от 375 до 1766 (сухой вес) для всех соединений ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и сульфат эндосульфана). В док. "Кроплайф" приводится исследование, проведенное во внешнем водном микрокосме (Schanne, 2002). Исследование проводилось во внешних условиях, с тем чтобы имитировать условия природных систем с максимальной близостью. Для этой цели из охраняемой части крупного по площади и мелкого природного озера Констанс были собраны отложения, вода и прочая биота. Концентрации помеченного радиацией лактона эндосульфана и двух неизвестных метаболитов, М1 и М4, в воде постоянно возрастали в ходе исследования, в то время как концентрация сульфата эндосульфана держалась примерно на постоянно низком уровне либо слегка снижалась. Общий объем радиоактивных остатков отложений повысился в ходе исследования до максимума в 13,8  $\mu\text{г}$  радиоактивного эквивалента на кг. Общий объем радиоактивных остатков в макрофитах повысился, достигнув максимума в 2236  $\mu\text{г}$  радиоактивного эквивалента на кг живого веса. Как и в случае с макрофитами, общий объем радиоактивных остатков в выжившей рыбе достиг 3960  $\mu\text{г}$  радиоактивного эквивалента на кг свежего веса.

В исследовании четко продемонстрировано, что эндосульфан обнаруживается в отложениях, рыбе и макрофитах вплоть до окончания исследования и также разлагается на метаболиты, которые сохраняют структуру хлорного кольца эндосульфана. Эти метаболиты обладают потенциалом биоаккумуляции в рыбе и макрофитах, при этом некоторые из них демонстрируют потенциал стойкости в окружающей среде. Кроме того, в исследовании показано, что существуют другие неизвестные метаболиты с тем же потенциалом биоаккумуляции. Коэффициенты биоаккумуляции (КБК) для сноса при опрыскивании и смыве оценивались следующим образом: общая радиоактивность КБК примерно 1000; КБК сульфата эндосульфана 4600-5000 (снос при опрыскивании). Следует отметить, что эти КБК следует воспринимать осторожно, поскольку испытанные концентрации приводили к четко видимым последствиям для водных организмов или были слишком близки к токсичным концентрациям; таким образом, оцениваемый потенциал биоаккумуляции может отличаться от ожидаемого в связи с токсическим эффектом протестированных концентраций.

### **Токсикокинетические исследования и исследования метаболизма**

После перорального приема эндосульфана (одной дозой перорально или с пищей) рядом экспериментальных животных удаление исходного соединения и его метаболитов происходило активно и относительно быстро. Метаболиты эндосульфана включают сульфат эндосульфана, диол, гидроксифир и лактон.

Физиологически обоснованная фармакокинетическая модель метаболизма эндосульфана в самцах крыс линии Спраг-Доули была разработана в исследовании Chan et al. (2006). Недавно было опубликовано исследование кинетики аккумуляции и удаления поступающего с пищей эндосульфана у атлантического лосося. (Berntssen et al., 2008). Поступающий с пищей  $\beta$ -эндосульфан продемонстрировал более высокий коэффициент биомагнификации (КБМ) ( $0,10 \pm 0,026$  vs.  $0,05 \pm 0,003$ ,  $p < 0,05$ ) чем  $\alpha$ -эндосульфан, при более высокой скорости усвоения ( $41 \pm 8$  процентов vs.  $21 \pm 2$  процента) и более низкой скорости удаления ( $26 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ д}^{-1}$  vs.  $40 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ д}^{-1}$ ). Уровни сульфата эндосульфана оставались без изменений в период исследования, в то время как исходные изоформы были быстро удалены. В связи со снижением биостереоизомерного коэффициента по истечении определенного времени, коэффициент биотрансформации, согласно оценке, составляет по меньшей мере 50 процентов удаления эндосульфана. На образование метаболита сульфата эндосульфана пришлось максимальный показатель 1,2 процента от общего объема аккумуляции эндосульфана. Прочие метаболиты не замерялись, поэтому по результатам этого исследования нельзя определить КБМ эндосульфана и всех метаболитов.

### **Оценка данных натуральных наблюдений и моделей биомагнификации**

Имеется большое число исследований, содержащих информацию о замеренных уровнях эндосульфана в биоте по всему миру. Эндосульфан и его метаболит сульфат эндосульфана часто обнаруживаются в культурных растениях и поблизости от мест их возделывания, а также в удаленных районах, где наличие этого пестицида может быть следствием переноса на большие и средние расстояния из тех областей, где он применяется.

Количественные оценочные данные о биомагнификации можно получить с использованием математических моделей, откалиброванных с учетом натуральных данных (Alonso et al., 2008). В нескольких опубликованных моделях биомагнификация эндосульфана определяется по пищевой цепи. Модель с пищевой цепью "лишайник-карибу-волк" позволяет прогнозировать биомагнификацию  $\beta$ -эндосульфана. КБМ для этой цепи варьируются от 5,3 до 39,8 для волков в возрасте от 1,5 до 13,1 лет (Kelly et al. 2003).

Особенно значимая информация была опубликована в 2007 году (Kelly et al., 2007). Модель позволяет прогнозировать значительный КБМ для  $\beta$ -эндосульфана в видах животных, легочных, в диапазоне от 2,5 для

наземных травоядных до 28 для наземных плотоядных; для впитывающих кислород из воды организмов КБМ составляет менее 1.

Кроме того, были представлены показатели концентрации  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана и сульфата эндосульфана в замороженных водорослях, фитопланктоне, зоопланктоне, морской рыбе и кольчатой нерпе в канадской Арктике. Концентрации варьировались от 0,1 до 2,5 нг/г живого веса. Расчетные коэффициенты трофической магнификации не превышали 1, что позволяет предположить, что биомагнификация в пищевой цепи кольчатой нерпы отсутствует (Morris et al. 2008). Тем не менее, было подсчитано, что коэффициент трофической магнификации для пищевых цепей южной части моря Бофорта и залива Амундсена превышает 1, если в пищевую сеть включены морские млекопитающие (Mackay & Arnold (2005).

Сравнение представленных показателей концентрации эндосульфана в биоте, в частности у высших хищников, с концентрациями других СОЗ в тех же организмах и экосистемах, также дает не прямое указание на потенциал биоаккумуляции. Хотя в ходе типовых лабораторных исследований стандартный численный порог КБК не превышался, имеются данные, подтверждающие наличие способности эндосульфана к биоаккумуляции.

### 2.2.3 Способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния

Способность к переносу эндосульфана в окружающей среде на большие расстояния можно оценить по трем основным источникам информации: анализ свойств эндосульфана; применение моделей ПБР и обзор существующих данных мониторинга в удаленных районах.

#### Обзор физико-химических свойств

Существует достаточно информации о летучести  $\alpha$  и  $\beta$ -эндосульфана, подтверждающей способность к переносу в атмосфере. Перенос в атмосфере на большие расстояния требует минимального уровня стойкости в атмосфере; как указано выше, существует неопределенность в отношении действительной скорости разложения эндосульфана в атмосфере, однако, предполагается, что пороговое значение периода полураспада в 2 дня превышено. Учитывая значительно более низкую температуру тропосферы, можно заключить, что период полураспада эндосульфана в окружающей среде в реальных условиях, скорее всего, еще больше. Поэтому, следует сделать вывод о том, что сочетание летучести и достаточной атмосферной стойкости приводит к возникновению значительного потенциала переноса на большие расстояния.

#### Прогнозы по моделям ПБР

Было разработано несколько моделей для оценки этого потенциала в соответствии с характеристиками веществ, которые, возможно, будут отнесены к СОЗ. В исследовании Becker, Schenker and Scheringer (ETH, информация представлена Швейцарией в 2009 году) общая стойкость (POV) и потенциал ПБР (ППБР)  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана и двух продуктов их преобразования – сульфата эндосульфана и диола эндосульфана – с использованием двух мультимедийных рамочных моделей – POV ОЭСР и инструмента обзора ППБР – а также глобальной модели CliMoChem с корректировкой по широте. Инструмент ОЭСР определяет POV и ППБР отдельно для каждого соединения, в то время как модель CliMoChem позволяет рассчитывать распределение в окружающей среде исходных соединений и распределение продуктов преобразования одновременно. Результаты работы модели CliMoChem показывают, что POV и ППБР веществ семейства эндосульфана близки к тем же характеристикам утвержденных СОЗ, таких как альдрин, ДДТ и гептахлор. Результаты также показывают, что POV и ППБР всего семейства веществ, т.е. включая продукт преобразования, значительно выше, чем у одних лишь исходных изомеров (430 дней в сравнении с 33 днями (отдельно  $\alpha$ -эндосульфана) и 65 дней (отдельно  $\beta$ -эндосульфана) Becker et al. (2009)). Дополнительные результаты, полученные с помощью модели CliMoChem (Scheringer et al. 2000), показывают, что все широтные зоны в Северном полушарии вносят свой вклад в присутствие эндосульфана, обнаруженного в Арктике, однако доля этого вклада различна. Доля тропического региона (0–20°с.ш.) составляет около 2 процентов, тогда как в 2000 году на этот регион приходилось 12 процентов выбросов эндосульфана. Доля северной температурной зоны ((40–70°с.ш.) для эндосульфана, обнаруженного в Арктике, составляет около 60 процентов, однако при этом на нее приходится лишь 16 процентов выбросов. И, наконец, северный субтропический регион (20–40°с.ш.) характеризуется аналогичными значениями по выбросам и присутствию эндосульфана в Арктике (35 процентов). Вместе с тем, проверка достоверности данной модели проводилась *не специально* по эндосульфану, *а по другим сопоставимым молекулам, и один из членов считал*, что прочно прогнозируемые значения могут быть нереалистичными.

По данным Соединенных Штатов (USEPA 2007), в недавних исследованиях делается предположение о том, что десорбированные остатки эндосульфана улетучиваются и продолжают циркулировать в глобальной системе в процессе миграции, после чего вновь осаждаются с влажными и сухими осадками, а также в ходе круговорота воды и воздуха в северном полушарии. Дисперсия и перемещение пыли также способствуют распространению

эндосульфана в атмосфере в его адсорбированном состоянии в виде взвешенных частиц, однако этот процесс не является столь значительным как улетаивание. Перенос остатков эндосульфана в растворах и отложениях в связанном виде также может в потенциале способствовать распространению эндосульфана на большие расстояния и в региональном масштабе.

Brown и Wania (2008) недавно опубликовали данные о модели, построенной на основе двух параллельных методологий отбора: первая методология позволяет анализировать химические вещества на основе их свойств, а вторая – на основе структурного профиля известных арктических загрязнителей. На основе данных, полученных с помощью этой модели, было установлено, что эндосульфан является значительным загрязнителем в Арктике, обладает высоким потенциалом биоаккумуляции и подходит под структурную характеристику известных загрязнителей Арктики. Эти результаты согласуются с эмпирическими оценками потенциала загрязнения Арктики, приведенными в исследовании Muig et al (2004), где делается вывод о том, что эндосульфан подвергается ПБР, как это прогнозируется моделями и подтверждается измерениями в окружающей среде.

### **Подтверждение на основе замеров в удаленных районах**

Этот потенциал был подтвержден данными мониторинга; имеется значительное количество информации о замерах содержания эндосульфана вместе с другими хлорорганическими инсектицидами. В нескольких публикациях указывается потенциал переноса остатков эндосульфана на большие расстояния, а также сообщается об обнаружении повышенных концентраций эндосульфана в воде, воздухе и биоте в Арктике.

## **2.3 Воздействие**

### **2.3.1 Данные мониторинга окружающей среды**

Хотя эндосульфан был включен в программу мониторинга СОЗ лишь недавно, это химическое вещество часто подвергается замерам в рамках исследований хлорорганических пестицидов; поэтому существует большое количество информации (впрочем, весьма различной) о замеренных уровнях эндосульфана в экологических образцах. В большинстве исследований упоминаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфан, а в некоторых случаях также измеряется содержание сульфата эндосульфана. Прочие метаболиты эндосульфана подсчитываются редко. Информация была распределена по трем основным категориям:

- Перенос на средние расстояния: сбор информации в необрабатываемых районах вблизи зон, где производилось применение или потенциальное применение эндосульфана (районы с активной сельскохозяйственной деятельностью).
- Способность к переносу на дальние расстояния: сбор информации в районах, находящихся на значительном удалении от районов применения, где присутствие эндосульфана можно объяснить только атмосферным переносом и отложением; рассматриваются также горные районы.
- Перенос на дальние расстояния: сбор информации в районах, удаленных от зоны интенсивного применения, в частности в Арктике и Антарктике.

Резюме соответствующих данных мониторинга представлено ниже. Это резюме в основном основано на обзорах Европейских сообществ и США, представленных в рамках их информационных досье, и дополнено информацией, представленной сторонами/наблюдателями, а также последними данными из литературы.

### **СПОСОБНОСТЬ К ПЕРЕНОСУ НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ: ГОРНЫЕ РЕГИОНЫ**

Считается, что перенос СОЗ в случаях, когда соединение улетаивается из более теплых регионов, переносится на большое расстояние в атмосфере и впоследствии вновь конденсируется и накапливается в регионах умеренного климата, горных регионах и регионах Арктики, объясняется эффектом "глобальной дистилляции". В исследовании Wania and Mackay (1993) содержится предположение, что за счет "глобальной дистилляции" органические соединения могут распределяться по различным широтам, конденсируясь при различных температурах в соответствии с показателями летучести, при этом соединения с относительно низким давлением насыщенного пара, как правило, могут накапливаться в полярных регионах. Эндосульфан был обнаружен в атмосфере европейских горных районов (центральные районы Пиренеев и вершинные районы Татр). Как и гексахлорциклопексан (ГХГ), более высокие концентрации эндосульфана обнаруживались в теплые периоды ( $4-10 \text{ пг/м}^3$ ) как в газообразной фазе, так и в фазе частиц, что отражает сезонный характер применения этого вещества (van Drooge et al. 2004). Вместе со многими другими СОЗ эндосульфан был обнаружен в образцах снежного покрова, собранных на различных высотах в горах на западе Канады. Уровни загрязнения снега и снежного покрова возрастал с увеличением высоты, при этом в образцах снежного покрова, собранных на

высоте более 2300 метров, чистые показатели отложений загрязняющих веществ увеличивались в 60-100 раз (Blais et al., 1998). Концентрация  $\alpha$ -эндосульфана в высотном диапазоне 700-1300 м составила 0,06–0,5 нг/л. Перенос по воздуху также привел к загрязнению снега (национальный парк "Секвойя") и воды (бассейн озера Тахо) в горах Сьерра-Невада в Калифорнии, т.е. в регионе, прилегающем к Центральной долине Калифорнии, где наблюдаются одни из самых высоких показателей применения пестицидов в США. Уровни  $\alpha$ -эндосульфана, обнаруженные в дождевой воде, варьируются в диапазоне от < 0,0035 нг/л до 6,5 нг/л, а зафиксированные концентрации  $\beta$ -эндосульфана составляют от < 0,012 нг/л до 1,4 нг/л (McConnell et al. 1998). **В 1997 году LeNoir et al. (1999) сообщили о концентрациях эндосульфана (сумма альфа- и бета-изомеров), измеренных в отдаленных озерах национального парка "Секвойя" в горах Сьерра-Невада в Калифорнии. В конкретном плане, концентрации в трех озерах на высоте от 2000 до 3300 метров составили 1,3-120,3 нг/л. Максимальный уровень (120 нг/л) превышает обычный показатель КННВ для пресноводных рыб, составляющий 56 нг/л, (Dionne 2002).** В Гималаях были зафиксированы концентрации  $\alpha$ -эндосульфана на уровне 71,1 пг/м<sup>3</sup>; обратный анализ траектории показывает, что это вещество пришло с индийской части континента с западными ветрами под воздействием азиатского муссона (Li et al 2006). Вместе с тем **один из членов придерживался того мнения, что** не ясно, проводились ли для обоснования этого вывода какие-либо исследования по определению интенсивности воздействия или доли различных источников.

Что касается горных озер в Альпах, Пиренеях (озеро Редо) и Каледонских горах (озеро Неадалсватен (Норвегия)), согласно оценкам, атмосферные отложения эндосульфана составляют от 0,2 до 340 нг/м<sup>2</sup> в месяц (Carrera et al., 2002). В отличие от других химических веществ, эндосульфан демонстрирует более однородное географическое распределение, при этом озера на юге более подвержены влиянию эндосульфана, что отражает влияние сельского хозяйства на юге Европы. В северных озерах зафиксирован лишь более стойкий сульфат эндосульфана. Концентрации сульфата эндосульфана составили 1000, 92 и 120 пг/л в Пиренеях, Альпах и Каледонских горах, соответственно (Vilanova et al. 2001).

### **ПЕРЕНОС НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ: ПОЛЯРНЫЕ РАЙОНЫ**

В представленном США обзоре приводится резюме информации, приведенной в исследованиях GFEA (2007); Ngabe and Bidleman (2001), и докладе специальной группы по эндосульфану MRID 467343-01.

Перенос в атмосфере на большие расстояния  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана в Арктику был впервые зафиксирован в 1986 году (Patton et al. 1989). В 1988 году в канадской Арктике наблюдалось выпадение "коричневого снега". Снег был окрашен пылью, которая, как выяснилось, была перенесена из Азии. Выявленная в пыли максимальная концентрация эндосульфана составила 22 пг/л. С этого момента эндосульфан регулярно обнаруживается в ходе реализации программы мониторинга воздуха в канадской Арктике с 1993 года по настоящее время (Halsall et al., 1998; Hung et al., 2001). Имеются обширные данные арктического мониторинга, охватывающие содержание эндосульфана в атмосфере, снежном покрове, поверхностных водах и биоте (Bidleman et al., 1992; De Wit et al., 2002; Halsall et al., 1998; Hobbs et al, 2003; Jantunen and Bidleman, 1998).

### **Перенос на большие расстояния: воздух в Арктике**

Сообщалось, что эндосульфан является пестицидом, широко распространенным в атмосфере северного полярного региона. В отличие от большинства хлорорганических пестицидов, концентрации которых снижаются, средние концентрации эндосульфана в Арктике не претерпели значительного изменения в течение 1990-х годов (Meaking, 2000). Концентрации  $\alpha$ -эндосульфана, зафиксированные арктическими станциями мониторинга воздуха, возросли в период с начала до середины 1993 года и остались на уровне примерно 0,0042-0,0047 нг/м<sup>3</sup> до конца 1997 года. Четких временных тенденций содержания эндосульфана в воздухе Арктики не наблюдалось (Hung et al., 2002). По данным измерений в Алерте (Нунавут, Канада) в 1993 по 1997 годы, среднегодовые концентрации составляли от 3 до 6 пг/м<sup>3</sup>. Колебания значений отражают сезонный характер видов применения в регионах, из которых поступало вещество.

По сравнению с концентрациями эндосульфана в арктическом воздухе более высокие показатели наблюдались только у  $\Sigma$ ГХГ-изомеров и гексахлорбензола (ГХБ) (Halsall et al., 1998). По сравнению с отмеченными концентрациями в регионе Великих Озер, атмосферный уровень в Арктике менее зависим от температуры, хотя сезонные вариации также проявляются. Например, показатели концентрации  $\alpha$ -эндосульфана варьировались с коэффициентом от 3 до 5 в период с весны по осень. Из этого следует, что сезонный цикл проявляется как более сложный и бимодальный при увеличении расстояния от района применения. В исследовании Hung et al. (2002) для анализа временных тенденций атмосферных показателей хлорорганических пестицидов, зафиксированных в Алерте (Нунавут, канадская Арктика), использовались нормализация по температуре, множественная линейная регрессия и цифровая фильтрация.

Сезонные вариации концентраций также наблюдались в Сейбл-Айленд (240 км к востоку от Новой Шотландии, Канада 43°57'с.ш., 60°00'з.д.). Летом в воздухе были зафиксированы концентрации эндосульфана ( $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров) в диапазоне от 69 до 159  $\text{пг}/\text{м}^3$ , а в зимний период показатели упали до 1,4-3,0  $\text{пг}/\text{м}^3$  (только  $\alpha$ -изомер) (Bidleman et al., 1992).

Сходные данные по  $\alpha$ -эндосульфани были получены из Резолют Бэй (о. Корнуоллис, 75 с.ш.), где была зафиксирована воздушная концентрация приблизительно 4  $\text{пг}/\text{м}^3$  (Bidleman et al., 1995), а также по результатам проб воздуха, взятых на айсберге, отколовшемся от ледового шельфа Уорд-Хант на северном берегу о. Элсмир, Канада (приблизительно 81°с.ш., 100° з.д.). Средняя концентрация  $\alpha$ -эндосульфана летом 1986 и 1987 годов составляла 7,1 и 3,4  $\text{нг}/\text{м}^3$ , соответственно (Patton et al., 1989). Дополнительными свидетельствами переноса по воздуху на большие расстояния являются данные из Ньюфаундленда, согласно которым средние показатели концентрации летом 1977 года составляли 20  $\text{пг}/\text{м}^3$  (Bidleman et al., 1981).

Кроме того, из Амеры (восточный арктический регион России) сообщалось о концентрациях эндосульфана в диапазоне 1–10  $\text{пг}/\text{м}^3$  (De Wit et al., 2002; Konoplev et al., 2002). Эндосульфани был обнаружен примерно в 90 процентов всех образцов, что показывает значительную взаимосвязь с атмосферной температурой. В отличие от других хлорорганических соединений, в которых, согласно гипотезам, сезонные повышения относились на счет (повторного) улетучивания из вторичных источников, объяснением для концентраций эндосульфана на уровне 3,6  $\text{пг}/\text{м}^3$  зимой и 5,8  $\text{пг}/\text{м}^3$  летом (средние значения) стали новые виды применения. В пространственном отношении годовые концентрации в различных точках внутри полярного круга не демонстрируют больших различий, что говорит об определенном единообразии загрязнения в атмосфере Арктики.

#### **Перенос на большие расстояния: пресноводные ресурсы в Арктике**

Эндосульфани (изомер не указан) был также зафиксирован в озере Амитуки на о. Корнуоллис, Нунавут, Канада. Диапазоны (в  $\text{нг}/\text{л}$ ) составили 0,135 – 0,466 в 1992 году, 0,095 – 0,734 в 1993 году и 0,217 – 0,605 в 1994 году (данные приведены в исследовании Ngabè and Bidleman 2001). Наблюдаемые ежегодные летние пиковые значения концентрации эндосульфана относились на счет новых поступлений от входящих потоков вследствие таяния снега.

#### **Перенос на большие расстояния: пресноводные отложения в Арктике**

Многослойные образцы, собранные в арктическом озере DV09 на о. Девон, Нунавут, Канада, в мае 1999 года были проанализированы, в числе прочего, на предмет содержания эндосульфана. В отложениях из этого озера присутствовал только  $\alpha$ -эндосульфани. Наивысшая концентрация наблюдалась на поверхности отложений и быстро снижалась до уровня, ниже пределов определения в слоях, относящихся к периоду до 1988 года.

#### **Перенос на большие расстояния: морская вода в Арктике**

В 1990-е годы эндосульфани неоднократно обнаруживался в морской воде в Арктике. Средние концентрации были примерно равны соответствующим значениям для хлордана и варьировались в диапазоне 2-10  $\text{пг}/\text{л}$ . Сезонные тенденции отражали повышение концентраций в сезон открытой воды, что позволяло сделать предположение о наличии притока эндосульфана из газообмена и стока. Эта тенденция совпадает с сезонными тенденциями, наблюдаемыми в воздухе Арктики и в озере Амитуки (USEPA, 2007).

В ходе исследования нескольких пестицидов в воздухе, льде, тумане, морской воде и поверхностном микрослое в Беринговом и Чукотском морях летом 1993 года (Chernyak et al., 1996) было выявлено содержание  $\alpha$ -эндосульфана в воздухе и глубинных слоях морской воды на уровне 2  $\text{пг}/\text{л}$ . Также было выявлено содержание <9  $\text{пг}/\text{л}$  для растаявшего льда и <40  $\text{пг}/\text{л}$  для поверхностного микрослоя морской воды. Концентрации в конденсированном тумане в различных точках этого региона составили от <10 до <0,5  $\text{нг}/\text{л}$ . В нескольких атмосферных пробах был обнаружен  $\beta$ -эндосульфани; так, например, в пробах из центра Берингова моря или Анадырского залива концентрация составила примерно 1  $\text{пг}/\text{м}^3$ . Схожие концентрации эндосульфана были зафиксированы в поверхностном слое морской воды (40-60 м) в Беринговом и Чукотском морях, на севере Шпицбергена и в Гренландском море (Jantunen and Bidleman, 1998).

С 1990 по 2000 годы в различных регионах Северного Ледовитого океана производились измерения концентрации эндосульфана в морской воде Арктики (Weber et al., 2006). Концентрации  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана в поверхностном слое морской воды варьировались от <0,1 до 8,8  $\text{пг}/\text{л}$  и от 0,1 до 7,8  $\text{пг}/\text{л}$ , соответственно. Согласно данным Morris et al (2008), уровни концентрации  $\alpha$ -эндосульфана и сульфата эндосульфана в заливе Бэрроу на глубине 2 метров составили в среднем 1,4 и 4,6  $\text{пг}/\text{л}$ . Географическое распределение  $\alpha$ -эндосульфана отличалось наивысшими концентрациями на западе Арктики, в частности в Беринговом и Чукотском морях, а наименьший уровень был отмечен в центре Северного Ледовитого океана. Результаты расчета коэффициента



летучести "воздух-вода" показывают, что  $\alpha$ -эндосульфат откладывается в чистом виде на поверхности воды во всех районах Северного Ледовитого океана с 1990-х годов. Авторы пришли к выводу, что отложение в чистом виде за счет переноса по схеме "воздух-вода", возможно, является основным путем поступления  $\alpha$ -эндосульфата в Северный ледовитый океан, особенно в периоды отсутствия льда.

### **Перенос на большие расстояния: снег и снежный покров в Арктике**

Концентрации  $\alpha$ -эндосульфата в пробах снега, собранных в ледниковом покрове Агассис, о. Элсмир, Канада. В 1986 и 1987 годах находились в диапазоне от 0,10 до 1,34 нг/м<sup>3</sup> (Gregog and Gummer, 1989). Концентрации  $\alpha$ -эндосульфата в снежном покрове ледника Агассисс составили 0,288 нг/л в 1989 году и 0,046 нг/л в 1992 году (Franz et al., 1997). На основе измеренных концентраций в снежном покрове и объемов выпавшего снега было выведено значение минимальной величины отложения, которое в 1986-1987 годах, согласно оценкам, составило 0,03 мг/м<sup>2</sup> (Barrie et al., 1992).

### **Перенос на большие расстояния: биота в Арктике и Антарктике**

$\alpha$ -эндосульфат обнаружен в 40 процентов образцов антарктического криля. Выявленное среднее геометрическое значение составляет 418 пг/г липидного веса, максимальное значение - 451 пг/г липидного веса (Bengston et al., 2008).

Эндосульфат ( $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры) обнаружен в различных видах в Гренландии. Далее приводятся наивысшие средние и максимальные концентрации (в нг/г липидного веса) для различных тканей и мест обитания различных видов: наземные виды: белая куропатка (ср. 1,9 и макс. 3,0 в печени), заяц (ср. 0,55 и макс. 0,64 в печени), ягненок (ср. н/д и макс. 0,65 в печени), карибу (ср. 0,17 и макс. 0,39 в мышцах), ондатра (ср. 0,016 и макс. 1,8 в ворвани); пресноводная рыба: арктический голец (ср. 21 и макс. 92 в мышечной ткани); в морских организмах: креветка (ср. 3 и макс. 5,2 в мышцах), краб-стригун (ср. 19 в мышцах и макс. 95 в печени), исландские гребешки (ср. 0,36 и макс. 1,6 в мышцах), мойва (ср. 50 нг/г); морские птицы: обыкновенная гага (ср. 4,9 и макс. 8,6 в печени), гага-гребенушка (ср. 3,7 в печени и макс. 10 в мышцах), моевка (ср. 62 и макс. 130 в мышцах), толстоклювая кайра (ср. 8,8 и макс. 15 в печени); морские млекопитающие: кольчатая нерпа (ср. 5,6 в печени в Кекертарсуаке и макс. 25 в мышцах в Иттокортоормите), гренландский тюлень (ср. 12 и макс. 45 в ворвани), малый полосатик (ср. 12 и макс. 29), белуха (ср. 45 и макс. 83 в шкуре), и нарвал (ср. 81 и макс. 120 в шкуре (Vorkamp et al., 2004).

В течение более чем 20 лет в пяти пунктах в Камберленд-Саунд, Канада, проводился сбор образцов ворвани самцов белухи. Был выявлен только сульфат эндосульфата. Однако, в отличие от других хлорорганических соединений, отмечается постепенное повышение уровней (в 3,2 раза) за 20-летний период, начиная с 1982 года; в 2002 году уровень достиг приблизительно 14 нг/г липидного веса (USEPA 2007). В 1998 году проводился отбор проб  $\alpha$ -эндосульфата из ворвани малых полосатиков в популяциях, проживающих в отдельных частях Северной Атлантики (Hobbs et al., 2003). Наивысшие средние концентрации были зафиксированы у малых полосатиков в Северном море/районе Шетландских островов (34 нг/г липидного веса для самок и 43,0 нг/г липидного веса для самцов), Баренцевом море (7,74 нг/г<sup>1</sup> липидного веса для самок и 9,99 нг/г<sup>1</sup> липидного веса для самцов) и Norway's Vestfjorden/ Lofotes (4,51 нг/г липидного веса для самок и 9,17 нг/г липидного веса для самцов). Меньшие концентрации, составляющие < 1 нг/г липидного веса и 5 нг/г липидного веса, отмечались у китов в районе Ян Маена (территория Норвегии) и Гренландии. Различия были отнесены на счет различий, основанных на генетике, содержании жирных кислот и т.д.

Эндосульфат был обнаружен в жировой ткани и крови белых медведей из Свальбарда (Норвегия). Средние значения для  $\alpha$ -эндосульфата составили 3,8±2,2 нг/г сырого веса (мин-макс: 1,3-7,8 нг/г) и 2,9 ± 0,8 нг/г для  $\beta$ -эндосульфата (мин-макс: 2,2-4,3 нг/г). Если  $\alpha$ -изомер обнаруживался во всех образцах (15/15), то  $\beta$ -изомер был обнаружен только в 5 из 15 образцов.

В пробах из жира белых медведей, взятых на побережье моря Бофорта вблизи Аляски весной 2003 года содержание альфа-эндосульфата варьировалось от <0,1 до 21 нг/г живого веса жира (<0,1-36 нг/г липидного веса) (Bentzen et al., 2008).

В печени глупышей из Бьорнойа изомеры эндосульфата были обнаружены лишь у двух особей из пятнадцати, причем содержание было достаточно низким – от 0,28 до 0,50 нг/кг липидного веса (Gabrielsen, 2005).

В пробах из яиц кайры, исследованных в 2003 году на о. Сент-Лазария, содержание варьировалось от 3,04 до 11,2 нг/г (средн. 5,89 нг/г) для  $\beta$ -эндосульфата и от 0,116 до 0,428 нг/г (средн. 0,236 нг/г) для  $\alpha$ -эндосульфата. На о. Миддлтон в заливе Аляска в 2004 году в яйцах кайры было зафиксировано содержание  $\beta$ -эндосульфата на уровне 11,8 нг/г (средн. 6,74 нг/г).  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфат также были обнаружены в яйцах тонкоклювой кайры на о. Ист-Анатули, о. Дак, о. Галл, мысе Денби, мысе Пирс, о. Следж, о-вах Блафф и Богослов (Roseneau et al., 2008).

Показатели содержания эндосульфана в организмах чавычи и нерки в заливе Кука, Аляска, варьировались от 252 до 1610 нг/кг (USEPA, 2003).

В организмах кольчатых нерп на Аляске наивысшие уровни содержания были обнаружены на западе Северного Ледовитого океана близ Барроу (среднее геометрическое значение по совокупности содержания в ворвани самцов и самок кольчатой нерпы составило 22,6 нг/г  $\alpha$ -эндосульфана, а наивысшая концентрация составила 43,39 нг/г) (Mackay and Arnold, 2005).

Эндосульфан был обнаружен в биоте в Арктике (5 наземных, 1 пресноводный и 13 морских видов с максимальным содержанием от 0,39 до 130 пг/г липидного веса) и Антарктике (виды тюленя и криля с максимальным содержанием 451 пг/г липидного веса). Согласно данным мониторинга, эндосульфан (и сульфат эндосульфана) был обнаружен в воздухе, пресной воде, морской воде и отложениях в регионах Арктики и/или Антарктики. Таким образом, имеются данные, подтверждающие перенос эндосульфана на большие расстояния и его биоаккумуляцию в биоте в удаленных районах, *хотя, по мнению одного члена, наблюдаемые концентрации были весьма низкими.*

#### 2.4 Оценка опасности для конечных объектов, вызывающих обеспокоенность

Эндосульфан обладает крайней токсичностью для большинства беспозвоночных и позвоночных, включая человека. Инсектицидными свойствами обладают, с определенными различиями по мощности, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры, так и метаболит сульфат эндосульфана. Несколько организаций проводили оценку токсичности эндосульфана, в том числе Совместное совещание по остаткам пестицидов в 1998 году (ФАО/ВОЗ, 1998); Агентство по регистрации токсичных веществ и заболеваний в 2000 году (ATSDR, 2000); ЕС в 1999 году с добавлениями до 2004 года (досье Европейского сообщества представлено в качестве дополнительной информации); Научная группа Европейского органа по безопасности пищевых продуктов в 2005 году (EFSA, 2005), Австралия в 2005 году (представлено в качестве дополнительной информации), Канада в 2007 году (документ в редакции 2007 года, представленный Агентством по регулированию борьбы с сельскохозяйственными вредителями в качестве дополнительной информации), АООС США в 2007 году (представлено в качестве дополнительной информации) и Новая Зеландия в 2008 году (представлено в качестве дополнительной информации).

Кроме того, была продемонстрирована токсичность других метаболитов эндосульфана для различных видов, включая человека.

#### Отрицательное воздействие на водные организмы

$\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры эндосульфана и сульфат эндосульфана обладают высокой токсичностью для водных беспозвоночных и рыбы. Сообщается о том, что острая средняя летальная концентрация ( $LC_{50}$ s) для некоторых видов отмечена на уровне ниже 1 нг/л. Концентрация с отсутствием наблюдаемых хронических эффектов (NOECs) для рыбы и водных беспозвоночных, как сообщается, находится на уровне ниже 0,1 нг/л. Кроме того, наблюдается значительная токсичность для водных организмов, обусловленная воздействием других метаболитов; к сожалению, данные о хронической водной токсичности этих метаболитов отсутствуют, однако значение острой концентрации  $LC_{50}$ s для лактона и эфира эндосульфана не превышают 1 мкг/л (высокая токсичность для водных организмов по классификации Всемирной гармонизированной системы (ВГС) ООН), при этом в случае с эфиром эндосульфана указанные значения  $K_{ow}$  превышают пороговое значение ВГС по классификации хронического воздействия, при этом вещество, как ожидается, не подвергается быстрому биоразложению.

Значение NOEC для организмов, обитающих в осадочных породах, варьируется от 0,1 до 1 мг/кг, а эквивалент концентрации поровых водах составляет примерно 1 мкг/л. Токсичность эндосульфана в питании для рыб изучалась на примере атлантического лосося (*Salmo salar*); гистопатологические эффекты наблюдались после 35 дней воздействия через рацион питания, содержащий 4 мкг/кг эндосульфана; при этом у рыб, подвергавшихся воздействию дозы в 500 мкг/кг в течение 49 дней значительно снизился коэффициент упитанности (Petri et al., 2006; Glover et al., 2007).

Также сообщалось о вызывающих особую озабоченность сублетальных эффектах, включая генотоксичность и нарушение работы эндокринной системы. У устриц, подверженных воздействию эндосульфана, наблюдались сопутствующие генотоксичные и эмбриотоксичные эффекты (Wessel et al., 2007). Было продемонстрировано, что сульфат эндосульфана является антиэстроидным соединением для *Daphnia magna*, которое тормозит процесс линьки (Palma et al., 2009). Эндокриносигнальная система используется ракообразными и другими членистоногими в качестве главных эндокринных сигнальных молекул, которые регулируют такие процессы как линька и эмбриональное развитие. Нейротоксичность наблюдалась у обыкновенных жаб (*Bufo bufo*) и головастиков (Brunelli et al., 2009); кроме того, наблюдались аномалии развития у эмбрионов лягушек *Bombina*

*orientalis* (Kang et al., 2008). При воздействии на яйцо *Caiman latirostris* в критически важный период для гонадного органогенеза последствия проявлялись после высиживания яйца (Stoker et al., 2008). У нильской тилапии наблюдалась иммунотоксичность (Tellez-Bañuelos et al., 2008; Girón-Pérez et al., 2008). Также токсические эффекты наблюдались у организмов, не принадлежащих к животным, включая цианобактерии (Kumar et al., 2008) и водные макрофиты (Menone et al., 2008).

### **Отрицательное воздействие на наземные организмы**

У лабораторных животных эндосульфан вызывает нейротоксические эффекты, которые, как полагают, являются следствием избыточной стимуляции центральной нервной системы. Он также может вызывать гематологический и нефротоксичность.  $\alpha$ -изомер, как правило, проявляет большую токсичность чем  $\beta$ -изомер (ATSDR, 2000).

Наименьший значимый показатель NOEC эндосульфана для наземных позвоночных составляет 0,6 мг/кг веса тела в день, при условии уменьшения прироста массы тела, явно различимого прогрессирующего ускоренными темпами гломерулонефрита и аневризмы кровеносных сосудов у самцов крыс при приеме 2,9 мг/кг живого веса в день; то же значение указывалось в результатах исследования длительностью 1 год, проведенного на собаках. Было отмечено воздействие на репродуктивную сферу крякв (*Anas platyrhynchos*) при низких уровнях содержания вещества в пище, при этом показатель NOEC в пищевом рационе составил 30 частей на миллион. Острая средняя смертельная доза (LD<sub>50</sub>) для этих видов составила 28 мг/кг живого веса (см. INIA, 1999).

В ходе лабораторных и полевых исследований была продемонстрирована токсичность для пчел, полезных членистоногих и обитающих в почве беспозвоночных (т.е., INIA, 1999, досье Новой Зеландии, Vig et al., 2006; Bostanian and Akalach 2004).

### **Отрицательное воздействие на здоровье человека**

Эндосульфан обладает высокой токсичностью при оральном проникновении, проникновении через кожу и дыхательные пути и, таким образом, обладает отравляющим воздействием на человека (Moon and Chun, 2009; Satar et al., 2009). Воздействие при определенных условиях применения (например, отсутствие защитного оборудования) и "пассивное" воздействие считаются опасными (Beauvais et al., 2009) и связываются с врожденными физическими нарушениями, замедленным умственным развитием и смертью у сельскохозяйственных работников в развивающихся странах Африки, Азии и Латинской Америки (Kishi 2002; NIOH 2003; Wesseling et al 2005; Glin et al 2006). В ходе исследования, проведенного организацией "ПАН Африка" в Мали в 2001 году в 21 деревне в районах Кита, Фана и Кутиала, выявлено 73 случая отравления пестицидами, при этом основным выявленным пестицидом являлся эндосульфан (Glin et al 2006). Также эндосульфан наиболее часто упоминается в связи со случаями непреднамеренной интоксикации, что дополнительно подтверждает его высокую токсичность для человека (Glin et al 2006).

При оральном проникновении или проникновении через кожу эндосульфан, в первую очередь, воздействует на центральную нервную систему (ЦНС). Изучение воздействия на лабораторных животных вследствие острой, субхронической и связанной с развитием токсичности, а также хронической токсичности показывают, что эндосульфан вызывает нейротоксичные эффекты, в частности конвульсии, которые могут привести к чрезмерной стимуляции ЦНС. Возможные механизмы нейротоксичности включают: а) изменение уровней нейротрансмиттеров в зонах мозга путем воздействия на синтез, разложение и/или скорость высвобождения и повторного поглощения, и/или б) участие в связывании нейротрансмиттеров с их рецепторами. Дополнительные эффекты отмечаются в печени, почках, кровеносных сосудах и гематологических параметрах при условии неоднократного воздействии эндосульфана. Оценка АООС США (2006) данных исследования нейротоксичности в процессе развития крыс, проведенного Gilmore et al in 2006, показывает, что показатель LOAEL воздействия на развитие составил 3,74 мг/кг/д на основе уменьшения веса потомства и снижения темпов набора веса, при этом показатель NOAEL для потомства в этом исследовании определен не был. При дозах менее 10 мг/кг/д токсического эффекта не наблюдалось. Были отмечены лишь незначительные последствия у самок. **Результаты австралийского исследования указывают на то, что эндосульфан не является генотоксичным (Astralia(1998)).**

Острое воздействие больших доз эндосульфана приводит к гиперактивности, мышечному тремору, атаксии и конвульсиям. Показатель LD<sub>50</sub> для эндосульфана сильно варьируется в зависимости от метода приема, вида, среды и пола животного. Самки крыс более чувствительны к эндосульфану чем самцы крыс, и на основе одного исследования такое различие, обусловленное полом, может также применяться к мышам. Наименьшее значение LD<sub>50</sub> при оральном приеме составляет 9,6 мг/кг живого веса у самок крыс линии Спраг-Дуули (*Ratus norvegicus*), а наименьшее значение LC<sub>50</sub> при вдыхании составляет 0,0126 мг/л (2.13 мг/кг живого веса) у самок крыс линии Вистар (*R. norvegicus*). Наименьшая значимая величина NOAEL для эндосульфана у лабораторных животных составляет 0,6 мг/кг живого веса в день.

Одно из исследований представляет особый интерес для изучения метаболитов. Исследование токсичности проводилось в течение 90 дней и предусматривало наличие лактона эндосульфана в пищевом рационе крыс (Langrand-Lerche, 2003); сведения о нем включены в досье ЕС. Показатель NOEC, указанный в этом исследовании составляет 0,6 мг/кг живого веса в день, хотя при этой дозе наблюдались небольшие эффекты в печени и почках.

Свидетельства генотоксичности являются неполными. Согласно оценкам, проведенным ЕС, Канадой или США, эндосульфан не является канцерогеном. Тем не менее, в исследовании Vajrayee et al., (2006) имеется вывод о том, что сублетальные дозы эндосульфана и его метаболитов приводят к повреждениям и мутации ДНК. Однако роль метаболитов в генотоксичности исходного соединения в клетках бактерий (*Salmonella spp.*) и млекопитающих неясна; кроме того, наблюдаются различия в методах проникновения, ведущих к мутациям бактерий и повреждению ДНК клеток млекопитающих.

Были представлены противоречивые мнения о способности нарушать работу эндокринной системы. В недавно полученной информации указано, что эндосульфан воспроизводит неутеротрофические E(2) действия, что подтверждает гипотезу о том, что эндосульфан является широко распространенным ксеноэстрогеном (Varayoud et al., 2008), действует через мембранный эстрогенный рецептор- $\alpha$  на питуциты и может привести к притоку  $Ca^{++}$  через L-образные каналы, что в свою очередь приводит к выделению пролактина (PRL) (Watson et al., 2007); кроме этого он имеет антипрогестативное действие (Chatterjee et al., 2008).

Следует отметить, что токсикологические исследования проводились, по большей части, в рамках регистрации пестицидов в различных странах. Вследствие этого некоторым особым вопросам, имеющим особое значение для долговременной оценки характеристик СОЗ, было уделено небольшое внимание. Например, в исследовании хронического воздействия на крыс, самки из группы, получавшей высокую дозу, демонстрировали сокращение выживаемости после 26 недель (93 процента в контрольной группе, 74 процента в группе высоких доз) и 104 недель (88 процентов в контрольной группе, 46 процентов в группе высоких доз). Смерть связывалась, главным образом, с респираторными инфекциями. Этот эффект может быть отнесен к потенциальной иммунотоксичности эндосульфана, которая выдвигалась на правах гипотезы в некоторых исследованиях. Поскольку исследование не предполагало конкретной оценки этого крайнего параметра, соответствующие эффекты при низких дозах могли остаться незамеченными, а в материал исследования попали только хорошо заметные эффекты (в этом случае была отмечена смертность более 50 процентов).

В некоторых исследованиях хронической токсичности концентрации эндосульфана и его метаболитов измерялись в конце исследования, однако предел уровня определения был слишком высокими, и выше уровня квантификации находились лишь сульфат эндосульфана и иногда лактон эндосульфана. Эти ограничения повышают степень неопределенности сравнения замеренных величин в биоте с указанной токсикологической информацией.

Weber et al., 2009 сопоставили данные измерений в биоте в Арктическом регионе с конечными объектами токсичности. Максимальные значения измеренных концентраций  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфана для некоторых видов были в пределах диапазона наименьшего подтвержденного показателя NOAEL для млекопитающих. Эти результаты **подтверждают опасения** в отношении наличия неблагоприятного воздействия. Следует отметить, что в этих расчетах не учитывается роль метаболитов. Сульфат эндосульфана и другие метаболиты были обнаружены в ряде исследований токсичности в млекопитающих, однако, к сожалению, предел обнаружения, использованный в этих исследованиях, был слишком высоким и это не позволяет сопоставить оценку соответствующих величин внутренней концентрации с измеренными данными.

Имеются данные о токсичности и экотоксичности изомеров и нескольких метаболитов эндосульфана. Эндосульфан является высокотоксичным веществом для многих видов биоты. Метаболизм происходит быстро, однако окисленный метаболит сульфат эндосульфана демонстрирует острую токсичность, как и исходное соединение. Эндосульфан может приводить к нарушению работы эндокринной системы как у наземных, так и у водных видов. Исследования разложения показывают, что эндосульфан разлагается на большое число прочих метаболитов, причем все из них сохраняют структуру эндосульфана, при этом лишь некоторые демонстрируют значительную токсичность. Таким образом, имеется достаточное количество свидетельств того, что эндосульфан оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

В качестве дополнительной информации было проведено сравнение с линданом, обладающим аналогичными с эндосульфаном токсическими характеристиками. Это сравнение показывает, что в биоте отдаленных районов значения концентраций линдана и эндосульфана аналогичны.

Таблица. Сравнительный анализ токсичности и данные по мониторингу биоты в отдаленных районах для эндосульфана и линдана. Данные по величинам NOEC и NOAEL приведены в документе UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-V1-1.

<b>СРАВНЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ЭНДОСУЛЬФАНА И ЛИНДАНА</b>			
Токсичность для водных организмов	Нижнее значение водного NOEC (рыба)	Эндосульфан: 0,05 мкг/л (Knacker et al., 1991)	Линдан: 2,9 мкг/л (характеристики риска линдана)
Токсичность для млекопитающих	Нижнее значение NOAEL для млекопитающих	Эндосульфан 0,6 мг/кг живого веса/д Крысы (Ruckman et al., 1989) Собаки (Brunk 1989-1990)	Линдан: 0,8 мг/кг живого веса/д Кролики (характеристики риска линдана)
<b>СРАВНЕНИЕ ИЗМЕРЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В БИОТЕ АРКТИЧЕСКОГО И АНТАРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНОВ</b> (для эндосульфана: $\Sigma = \alpha$ -эндосульфан+ $\beta$ -эндосульфан + сульфат эндосульфана; в остальных случаях – сумма указанных изомеров)			
Ссылка и район	Организм (ткань)	Эндосульфан Среднее значение (диапазон)	Линдан Среднее значение (диапазон)
Bengtson Nash et al 2008. Антарктика	беспозвоночные: антарктический криль	$\Sigma$ 419 (<LOQ-451) пг/г липидного веса	127 (<LOQ-127) пг/г липидного веса
EPA 910-R-01-003. 2003. Аляска	Рыба: чавыча Рыба: кета Рыба: нерка	$\Sigma$ (<273-780) нг/кг $\Sigma$ (<273) нг/кг $\Sigma$ (<273-1 610) нг/кг	(<124-203) нг/кг (<124-186) нг/кг (<124-793) нг/кг
Bentzen et al 2008 Аляска	Млекопитающие: белый медведь (жир)	$\alpha + \beta$ 8 нг/г липидного веса	8 нг/г липидного веса
Roseau et al. 2008 Аляска	Птица: тонкоклювая кайра (яйца)	$\Sigma$ 3,15 нг/г сырого веса	0,19 нг/г сырого веса
Miranda-Filho et al. 2007 Антарктика	Морские млекопитающие: морской слон: взрослые особи мужского пола взрослые особи женского пола молодняк детеныши	$\Sigma$ 3,02 нг/г липидного веса $\Sigma$ 2,68 нг/г липидного веса $\Sigma$ 1,99 нг/г липидного веса $\Sigma$ 0,90 нг/г липидного веса	1,04 нг/г липидного веса 0,65 нг/г липидного веса 0,34 нг/г липидного веса 0,28 нг/г липидного веса
Hobbs et al 2003 Северная Атлантика	Морские млекопитающие: малые полосатики (ворвань)	$\alpha$ (<1 -33,6) нг/г липидного веса	(<1 - 86,6) нг/г липидного веса

### 3. Обобщение информации

Потенциальные риски для здоровья и окружающей среды, обусловленные применением эндосульфана в качестве пестицида, хорошо задокументированы, что привело к запрещению этого соединения или строгому ограничению на его использование во многих странах мира. Наблюдались случаи летального исхода и хронического отравления у людей (Durukan et al., 2009; Jergentz et al., 2004). *Оценка свойств СОЗ, характерных для эндосульфана, включая сульфат эндосульфана, подтверждает обеспокоенность относительно воздействия эндосульфана и его основного метаболита; следует также отметить, что другие метаболиты, образующиеся в результате преобразований как в окружающей среде, так и биоте, сохраняют химическую структуру, а в некоторых случаях обладают значительной токсичностью.*

Стойкость эндосульфана следует оценивать по двум направлениям. Во-первых, стойкость "активных" молекул, имеющих инсектицидное действие, т.е. изомеров  $\alpha$ -эндосульфана и  $\beta$ -эндосульфана, а также главного метаболита – сульфата эндосульфана. Во-вторых, общая стойкость ряда продуктов преобразования, которые

сохраняют схожую химическую структуру с двумя кольцами гексахлорнорборнена: диол эндосульфана, лактон эндосульфана, эфир эндосульфана, гидроксифир эндосульфана, карбоксильная кислота эндосульфана.

Такая экологическая судьба осложняет оценку стойкости по значениям  $DT_{50}$ . На четвертом совещании КРСОЗ общее значение  $DT_{50}$  для  $\alpha$  и  $\beta$ -эндосульфана, а также сульфата эндосульфана, замеренное в ходе лабораторных исследований, было выбрано в качестве надлежащего параметра. Был отмечен большой разброс значений скорости разложения. Оценочный общий период полураспада в почве для эндосульфана ( $\alpha$ - ,  $\beta$ -изомеры и сульфат эндосульфана) составляет, как правило, от 28 до 391 дня; тем не менее, в литературе приводятся более высокие и более низкие значения, наблюдаемые в конкретных условиях. В полевых условиях основным способом рассеивания по площади является испарительный перенос с поверхности почвы и растений.

В водной среде эндосульфан устойчив к фотолизу; быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH, при этом соединение не подвергается быстрой деградации. Величина рассеивания и плотности тех или иных продуктов разложения зависит от pH и других свойств водно-осадочной системы. В ходе исследований наблюдалась аккумуляция сульфата эндосульфана в осадочных породах и оксикарбоновой кислоты эндосульфана в воде. Скорость разложения установить не удалось, однако был продемонстрирован показатель  $DT_{50} > 120$  дней. В кислой среде лактон эндосульфана накапливается в осадочных породах, при этом через один год объем аккумуляции продолжает возрастать. Стойкость эндосульфана и других пестицидов в тропических водных экосистемах не намного ниже показателей стойкости, замеренных летом в регионах с умеренным климатом.

Существует значительная неопределенность в отношении скорости разложения эндосульфана в атмосфере. Тем не менее, имеется достаточно информации о летучести  $\alpha$  и  $\beta$ -эндосульфана, при этом стойкость в атмосфере является основным показателем при расчете потенциала атмосферного переноса. Перенос в атмосфере на большие расстояния требует минимального уровня стойкости в атмосфере; несмотря на то, что истинная скорость разложения эндосульфана в этой среде не определена, пороговое значение периода полураспада (2 дня), как предполагается, было превышено. Таким образом, следует заключить, что комбинация высокой летучести и существенной атмосферной стойкости может приводить к значительному потенциалу переноса на дальние расстояния.

Было разработано несколько моделей оценки этого потенциала на основе характеристик потенциальных молекул CO<sub>3</sub>. Результаты моделирования по методу CliMoChem показывают, что общая стойкость и ПБР веществ семейства эндосульфана схожи с веществами, которые уже признаны стойкими органическими загрязнителями, например, алдрином, ДДТ и гептахлором. Результаты также показывают, что общая стойкость и ПБР всех веществ этого семейства, т.е. включая продукты преобразования, значительно выше, чем у одних лишь исходных соединений. Однако достоверность этой модели подтверждена не конкретно по эндосульфану, ***а применительно к другим сопоставимым молекулам, и один из членов высказал то мнение, что прогнозируемые значения могут оказаться не реалистичными.***

Несколько авторов предполагают, что эндосульфан переносится на большие расстояния (как следует из данных моделирования) и обладает большим потенциалом загрязнения и биоаккумуляции в Арктике с учетом структурных характеристик известных загрязнителей в Арктике. США делают вывод о том, что десорбированные остатки эндосульфана испаряются и продолжают циркулировать в глобальной системе за счет процесса миграции, после чего вновь откладываются с влажными и сухими осадками, а также в рамках круговорота воды и воздуха в северном полушарии.

Эти предположения подтверждаются данными измерений. Присутствие эндосульфана в отдаленных областях Арктики и Антарктики подтверждает, что эндосульфан обладает достаточной стойкостью и потенциалом переноса для передвижения по планете, что в потенциале представляет собой проблему глобального уровня.

Для оценки потенциала биоаккумуляции и биомагнификации эндосульфана и продуктов его разложения было проанализировано три дополнительных блока информации: отборочная оценка на основе физико-химических свойств, анализ экспериментальных данных, включая исследования биоконцентрации, биоаккумуляции и токсикокинетические исследования, а также анализ информации, собранной на местах.

Наблюдаемый показатель  $\log K_{ow}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров и сульфата эндосульфана варьируется от 3 до 4,8. Эти значения указывают на потенциал биоконцентрации в водных организмах, хотя и не превышают пороговых значений отбора Стокгольмской конвенции. Недавно было обращено особое внимание на роль коэффициента разделения октанол/воздух  $K_{oa}$  в оценке потенциала биомагнификации CO<sub>3</sub> в наземных пищевых цепях. Несмотря на отсутствие конкретных пороговых значений отбора для  $K_{oa}$ , авторы предполагают, что органические химические вещества с  $\log K_{ow}$  более 2 и  $\log K_{oa}$  более 6 имеют неустраняемый потенциал биомагнификации в легочных наземных организмах, морских млекопитающих и пищевых сетях человека. ***Вместе с тем, несколько членов сделали оговорки в отношении использования значений  $\log K_{oa}$  для целей оценки биомагнификации, поскольку, по их мнению, этот параметр не включен в Конвенцию.***

Эндосульфан очевидным образом попадает в эту категорию вместе с другими известными СОЗ, такими как бета-гексахлорциклогексан, диэлдрин, гексахлорбензол, мирекс и пентахлорбензол.

Потенциал биоконцентрации эндосульфана в водных организмах подтверждается экспериментальными данными. Подтвержденный КБК варьируется от 1000 до 3000 для рыбы, от 12 до 600 для водных беспозвоночных, и до 3278 для водорослей. Эти значения, замеренные в ходе обычных исследований, соответствуют значениям, ожидаемым с учетом  $K_{ow}$ , что явно свидетельствует о наличии потенциала биоконцентрации, который однако находится ниже порогового значения в 5000. Тем не менее, в связи со сложностью схемы разложения и метаболизма эндосульфана потенциал биоконцентрации требует дополнительного рассмотрения.

Данные, полученные по итогам экспериментов в устьевой и пресноводной среде, подтверждают корректность оценки концентрации исходного вещества и метаболитов. В краткосрочном эксперименте в устье авторы предложили общие значения КБА от 375 до 1776 ( $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры и сульфат эндосульфана); однако возможно получение КБА для  $\alpha$ -эндосульфана более 5000 при замере концентраций в конце эксперимента. В ходе исследования внешнего водного микромира коэффициенты биоаккумуляции оценивались примерно в 1000 на основе общей радиоактивности, однако для сульфата эндосульфана этот показатель доходил до 5000. Схожая ситуация наблюдается в эксперименте с рационом питания водных организмов. Первоначальная "типичная" оценка показывала низкий уровень биоаккумуляции из пищи у кладоцер, питавшихся зараженными водорослями, и у рыбы, питавшейся зараженной пищей. Тем не менее, глубокий анализ результатов и сравнительная оценка долговременных токсикокинетических свойств эндосульфана и продуктов его распада дает повод для озабоченности; так, например, концентрации эндосульфана в рыбе, питавшейся пищей с содержанием эндосульфана, было низким, однако не изменялось в ходе всего этапа очищения.

Потенциал биомагнизации эндосульфана недавно стали связывать с высоким показателем  $K_{oa}$ , оценки по итогам моделирования, выполненного по результатам измерений концентрации ключевых элементов в пищевых цепях Арктики, показывают значительный потенциал биомагнизации эндосульфана в наземных экосистемах. ***Вместе с тем, несколько членов сделали оговорки в отношении использования значений  $\log K_{oa}$  для целей оценки биомагнизации, поскольку, по их мнению, этот параметр не включен в Конвенцию.***

Сложность ситуации подтверждается присутствием эндосульфана в биоте удаленных районов. В большинстве исследований внимание уделяется  $\alpha$ - и  $\beta$ -эндосульфану. В некоторых случаях измеряется также сульфат эндосульфана. Другие метаболиты эндосульфана редко подвергаются количественной оценке. Присутствие эндосульфана в биоте, в том числе в организмах высших хищников, подтвердилось для ситуаций, связанных с переносом на средние расстояния, с потенциалом переноса на большие расстояния, включая атмосферный перенос и отложение на большой высоте в горных районах, и в удаленных районах, отдаленных от районов интенсивного применения, в частности в Арктике и Антарктике.

Что касается потенциальных негативных последствий эндосульфана, хорошо задокументирована токсичность и экотоксичность этого пестицида. Эндосульфан высокотоксичен для людей и большинства групп животных и демонстрирует как острые, так и хронические последствия при относительно низких уровнях воздействия. При стандартных условиях использования наблюдались острые летальные отравления людей и очевидные экологические последствия для водных и наземных сообществ в случаях, когда не применялись меры по смягчению риска. Большое число стран выяснили, что эндосульфан представляет неприемлемый риск или причинял неприемлемый ущерб здоровью человека и окружающей среде, вследствие чего запретили или строго ограничили его применение.

Что касается экологического воздействия, потенциальный риск эндосульфана не ограничен зонами, прилегающими к районам интенсивного применения. Концентрации, вызывающие потенциальную озабоченность, наблюдались в районах, находящихся на значительном удалении, вследствие переноса в атмосфере на средние расстояния.

Как и ожидалось для пестицида, используемого в настоящее время, концентрации в удаленных районах наблюдаются в объемах, которые ниже объемов, предполагаемых или наблюдаемых в посевных зонах. Тем не менее, для оценки СОЗ или веществ, схожих с СОЗ, требуется весьма специфичный метод оценки, который сильно отличается от метода, используемого в рамках местной оценки рисков регулирующими органами для регистрации пестицидов. В рамках такой оценки рисков пестицидов основное внимание уделяется последствиям для здоровья и окружающей среды применительно к местному эпизодическому воздействию, рассматриваются ожидаемые выгоды от применения, а критерии приемлемости значительно отличаются от критериев, применяемых при оценке стойких загрязнителей. СОЗ обладают потенциалом распространения по всему миру, проникновения в удаленные районы и биоконцентрации по всей пищевой цепи, что приводит к долговременному воздействию на человека и популяции в дикой природе. Такая оценка должна проводиться на основе научных свидетельств потенциального негативного влияния на здоровье человека или окружающую среду вследствие переноса химического вещества на большие расстояния.

В долгосрочном плане озабоченность по поводу химических веществ с характеристиками СОЗ связана с их распространением в удаленных районах, что, очевидно, ведет к низким, но потенциально значимым концентрациям, и процессам биологической концентрации с задействованием специфических экологических путей прохождения (биомагнификация). Хотя традиционно считалось, что на эти процессы наибольшее влияние оказывает потенциал летучести, связанный с очень высокой липофильностью и очень низкой растворимостью в воде, сейчас очевидно, что существуют и другие механизмы и пути, которые могут привести к эквивалентным экологическим озабоченностям, что демонстрируется на примере веществ, которые, возможно, будут отнесены к СОЗ, таких как изомеры ПФОС или ГХГ.

Дополнительная информация о вероятности оказания эндосульфана воздействия на окружающую среду в отдаленных районах была получена с помощью двух вспомогательных методов: сопоставление с соответствующими СОЗ и сравнение измеренных концентраций в биоте с конечными объектами, вызывающими озабоченность в плане экотоксикологии. Для сопоставительного анализа был выбран линдан ввиду схожести с точки зрения токсичности (эндосульфан является чуть более токсичным) и маркетинга (лишь недавно определен как СОЗ). Данные мониторинга эндосульфана указывают на то, что значение концентраций в биоте в нескольких арктических и антарктических видах находится в том же диапазоне, что и концентрации для линдана, что определяет аналогичные уровни озабоченности в отношении неблагоприятного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. Кроме того, верхняя граница измеренных данных для ряда видов имеет тот же порядок, что и при сопоставлении с проверенным показателем NOAEL для млекопитающих; это подтверждает потенциальный риск, связанный с переносом эндосульфана на большие расстояния.

В заключение, роль метаболитов эндосульфана, кроме сульфата эндосульфана, рассматривалась не слишком внимательно. Лактон эндосульфана имеет то же значение хронического НОЕС, что и исходные изомеры эндосульфана. Лактон образуется после разложения карбоксильной кислоты и/или гидроксиэфира. Если токсичность каждого метаболита отразить в схеме процесса разложения/метаболизма, результат можно отобразить в виде двухфазной кривой. Первоначальный этап разложения до сульфата эндосульфана повышает потенциал биоаккумуляции и сохраняет или слегка уменьшает токсичность; на этапе дальнейшего разложения заметно снижается токсичность и потенциал биоаккумуляции, однако на последующих этапах при образовании лактона токсичность и потенциал биоаккумуляции вновь возрастают.

#### 4. Заключение

Эндосульфан был запрещен или ограничен в ряде стран, однако по-прежнему широко используется в других странах.

Сообщается, что эндосульфан *широко распространен* в атмосфере северных полярных регионов. Концентрации эндосульфана (конкретные изомеры не указаны), замеренные мониторинговыми станциями в воздухе Арктики, увеличились в период с начала до середины 1993 года и оставались на таком уровне до конца 1997 года. В отличие от большинства хлорорганических пестицидов, концентрации которых со временем снижаются, средние концентрации эндосульфана в воздухе Арктики не претерпели значительных изменений в течение последних пяти лет.

Быстрое рассеивание изомеров эндосульфана связано с летучестью и поэтому они обладают способностью к переносу в атмосфере на большие расстояния. Стойкость, особенно в условиях холодного климата, и потенциал биоаккумуляции подтверждаются рядом экспериментальных данных, моделей и результатами мониторинга. Эндосульфан высоко токсичен для окружающей среды, и имеются данные, свидетельствующие о том, что некоторые виды его воздействия затрагивают людей. Вместе с тем информация о его генотоксичности и способности вызывать нарушения эндокринной системы не является в полной мере убедительной. С учетом его неотъемлемых свойств и широкого присутствия в компонентах окружающей среды и биоте в удаленных районах, а также с учетом неопределенности, связанной с недостаточным пониманием роли метаболитов, которые сохраняют химическую структуру эндосульфана, делается вывод о том, что эндосульфан, как представляется, в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния может вызывать значительные негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды, что служит основанием для принятия мер в глобальном масштабе.]



## 5. Литература

- Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Leménach K, Peluhet L, Tarazona JV. 2008. A model for estimating the potential biomagnification of chemicals in a generic food web: preliminary development. *Environ Sci Pollut Res Int.*;15(1):31-40.
- Atkinson R, Guicherit R, Hites RA, Palm W U, Seiber JM, de Voogt P. 1999. Transformation of Pesticides in atmosphere : A state of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*;115, 219-243
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Register). Toxicological Profile for Endosulfan, September 2000. Available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>
- Australia, National Registration Authority for Agriculture and Veterinary Chemical (1998) preliminary review of endosulfan. Evaluation of the Mammalian Toxicology and Metabolism/Toxicokinetics, 183-190***
- Bajpayee M, Pandey AK, Zaidi S, Musarrat J, Parmar D, Mathur N, Seth PK, Dhawan A. 2006. DNA damage and mutagenicity induced by endosulfan and its metabolites. *Environ Mol Mutagen.* Dec; 47(9):682-92
- Barrie, L.A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey, T. Bidleman. 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Tot. Environ.* 122, 1-74
- Beauvais SL, Silva MH, Powell S. 2009. Human health risk assessment of endosulfan. Part IV: Occupational reentry and public non-dietary exposure and risk. *Regul Toxicol Pharmacol.* Sep 3
- Becker, L., Scheringer, M., Schenker, U., Hungerbühler, K. (2009) Investigation of the environmental persistence and long-range transport of endosulfan with the CliMoChem model. Report, Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Available from <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads>
- Bengston Nash SM, Poulsen AH, Kawaguchi S, Vetter W, Schlabach M. 2008. Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*) from the eastern Antarctic sector: A baseline study. *Sci Total Environ* 407(1):304-14.
- Bentzen TW, Muir DCG, Amstrup SC, O'Hara TM. 2008. Organohalogen concentrations in blood and adipose tissue of Southern Beaufort Sea polar bears. *Sci Total Environ* 406:352-67.
- Berntssen MH, Glover CN, Robb DH, Jakobsen JV, Petri D. 2008. Accumulation and elimination kinetics of dietary endosulfan in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquat Toxicol.*; 86(1):104-11.
- Bidleman, D.F., Cotham, W.E., Addison, R.F., Zinck, M.E. 1992. Organic contaminants in the Northwest Atlantic atmosphere at Sable Island, Nova Scotia 1988-89. *Chemosphere* 24, 1389-1412
- Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings. 1981. Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. *J. of Marine Research* (39), 443-464
- Bidleman, T.F., R.L. Falconer, M.D. Walla. 1995. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T. Canada. *Sci. Tot. Environ.* 160/161, 55-63
- Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donals, B. Rosenberg. 1998 Accumulation of Persistent Organochlorine Compounds in mountains of Western Canada. *Nature* 395: 585-588
- Bostanian Noubar J; Akalach Mohammed 2004. The contact toxicity of indoxacarb and five other insecticides to *Orius insidiosus* (Hemiptera: Anthocoridae) and *Aphidius colemani* (Hymenoptera: Braconidae), beneficials used in the greenhouse industry. *Pest management science*; 60(12):1231-6
- Brown, Trevor N., and Frank Wania. 2008. Screening Chemicals for the Potential to be Persistent Organic Pollutants: A Case Study of Arctic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (14), 5202-5209
- Brun G.L. Howell G.D. H. J. O'Neil,. 1991. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. *Environ. Sci. Technol.* 27 : 910-914.
- Brunelli E, Bernabò I, Berg C, Lundstedt-Enkel K, Bonacci A, Tripepi S. 2009. Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in *Bufo bufo* tadpoles. *Aquat Toxicol.*; 91(2):135-42
- Buerkle 2003 Endosulfan -Evaluation of estimation of half file in atmosphere MRID 46029902 END. CropLife submission.
- California Department of Pesticide Regulation, Environmental Hazard Assessment Program (EHAP), United States Geological Survey (USGS), and the Central Valley Regional Water Quality Control Board carried out pesticide monitoring studies for surface water (CDPR 2000).

- Carrera G., P., Fernandez, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner. 2002. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sc. Technol.* 36: 2581-2588.
- Chan MP, Morisawa S, Nakayama A, Kawamoto Y, Sugimoto M, Yoneda M. 2006. A physiologically based pharmacokinetic model for endosulfan in the male Sprague-Dawley rats. *Environ Toxicol.*; 21(5):464-78.
- Chatterjee S, Kumar V, Majumder CB, Roy P. 2008. Screening of some anti-progestin endocrine disruptors using a recombinant yeast based in vitro bioassay. *Toxicol In Vitro.*;22(3):788-98
- Chernyak S.M., C.P. Rice, L.L. McConnell. 1996. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas. *Marine Pollution Bulletin* 22 (5), 410-419
- Chowdhury AG, Das C, Kole RK, Banerjee H, Bhattacharyya A. 2007. Residual fate and persistence of endosulfan (50 WDG) in Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Environ Monit Assess.*; 132(1-3):467-73.
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2006. Insecticide dissipation after repeated field application to a Northern Thailand Ultisol. *J Agric Food Chem.*; 54(22):8551-9
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2008. Field aging of insecticides after repeated application to a northern Thailand ultisol. *J Agric Food Chem.*; 56(20):9555-62.
- De Wit, C.A., A.T. Fisk, K.E. Hobbs, D.C.G. Muir. Levels, trends and effects of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic environment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- DeLorenzo ME, Taylor LA, Lund SA, Pennington PL, Strozier ED, Fulton MH. 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch Environ Contam Toxicol.*;42(2):173-81.
- Dionne, E. (2002) Endosulfan: The Chronic Toxicity to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) During Full Life-Cycle Exposure: Lab Project Number: 13726.6140: B004189. Unpublished study prepared by Springborn Smithers Laboratories. 142 p. EPA MRID 45868601
- Drooge van, B.;L., J.O. Grimalt. 2004. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European High-Mountain areas (Central Pyrenees and High Tatra). *Environ. Sci. Technol.* 38: 3525-3532
- Durukan P, Ozdemir C, Coskun R, Ikizceli I, Esmoğlu A, Kurtoglu S, Guven M. 2009. Experiences with endosulfan mass poisoning in rural areas. *Eur J Emerg Med.*;16(1):53-6.
- EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to endosulfan as undesirable substance in animal feed Question N° EFSA-Q-2003-066 The EFSA Journal (2005) 234, 1 – 31
- Export Import Data Bank. Export: Commodity-wise all countries. Commodity 38081018. Endosulfan technical. Government of India, Ministry of Commerce & Industry, Department of Commerce, <http://commerce.nic.in/eidb/Default.asp>.
- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization), 1998. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Endosulfan, part II, toxicology. Available at: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v098pr08.htm>
- Franz, T.P., D.J. Gregor, S.J. Eisenreich. 1997. Snow deposition of atmospheric organic chemicals in: Baker, J.E. editor. Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters. Pensacola, FL: Society for Environmental Toxicology and Chemistry 73-107
- Gabrielsen G.W., L.B. Knudsen, M. Schlabach. 2005. Organic Pollutants in Northern Fulmars (*Fulmarus glacialis*) from Bjørnøya SPFO-Report 922/2005
- GFEA (German Federal Environment Agency). 2007. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutants. German Federal Environment Agency. Umweltbundesamt, Berlin. [http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2004/Dossier\\_Endosulfan.2004.pdf](http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf)
- Glin LJ, Kuiseau J, Thiam A, Vodouhe DS, Dinham B, Ferrigno S. 2006. Living with Poison: Problems of Endosulfan in West Africa Cotton Growing Systems. Pesticide Action Network UK, London.
- Girón-Pérez MI, Montes-López M, García-Ramírez LA, Romero-Bañuelos CA, Robledo-Marengo ML. 2008. Effect of sub-lethal concentrations of endosulfan on phagocytic and hematological parameters in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Bull Environ Contam Toxicol.*; 80(3):266-9

- Glover CN, Petri D, Tollefsen KE, Jørum N, Handy RD, Berntssen MH. 2007. Assessing the sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan exposure using tissue biochemistry and histology. *Aquat Toxicol.*; 84(3):346-55
- Gregor, D.J., W. Gummer. 1989. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and PCB in Canadian Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5), 561-565
- Hafner, W. D. and Hites, R. A. 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3764-3773.
- Hageman K.J., Simonich S. L., Campbell D.H. Wilson G.R., and D.H. Landers. 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic use pesticides in snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 3174-3180.
- Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, B. Pastukhov. 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution* 102, 51-62
- Hansen, D.J., G.M. Cripe. Interlaboratory comparison of the Early Life-Stage Test using sheephead minnows (*Cyprinodon variegatus*). In: *Aquatic Toxicity and Risk Assessment*, edited by M.A.
- Harman-Fetcho, J.A., L.L. McConnell, C.P. Rice, and J.E. Baker. 2000. Wet deposition and air–water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34:1462–1468.
- Harris, M.L.; Van den Heuvel, M.R.; Rouse, J.; Martin, P.A.; Struger, J.; Bishop, C.A.; Takacs, P. Pesticides in Ontario: 2000. A Critical Assessment of Potential Toxicity of Agricultural Products to Wildlife, with Consideration for Endocrine Disruption. Volume 1: Endosulfan, EBDC fungicides, Dinitroaniline herbicides, 1,3-Dichloropropene, Azinphos-methyl, and pesticide mixtures. Technical Report Series No.340. Canadian Wildlife Service, Ontario Region.
- Hobbs, K.E., D.C.G. Muir, E.W. Born, R. Dietz, T. Haug, T. Metcalfe, C. Metcalfe, N. Øien. 2003. Levels and patterns of persistent organochlorines in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) stocks from the North Atlantic and European Arctic. *Environmental Pollution* 121 (2), 239-252
- Hoh, E.; Hites, R. A. 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4187-4194.
- Hung H, et al. 2009. Atmospheric Monitoring of Organic Pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. *Science of the Total Environment* (accepted for publication)
- Hung H., Halsall C.J., Blanchard P., Li H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ Sci Technol.* 36:862-868
- INIA 1999-2004. Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.) including addenda. Available at <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC4/Convention/tabid/359/Default.aspx>***
- Jantunen L.M. Mannd T.F. Bidleman. 1998. Organochlorine Pesticides and Enantiomers of Chiral Pesticides in the Arctic Ocean Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35 218-228
- Jayashree R, Vasudevan N. 2007. Persistence and distribution of endosulfan under field condition. *Environ Monit Assess.* Aug;131(1-3):475-87
- Jergentz S, Mugni H, Bonetto C, Schulz R. 2004. Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol.*;46(3):345-52
- Jia, H., Li, Y.-F., Wang, D., Cai, D., Yang, M., Ma, J., Hu, J. (2009a) Endosulfan in China 1: gridded usage inventories, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 295–301
- Jia, H., Sun, Y., Li, Y.-F., Tian, C., Wang, D., Yang, M., Ding, Y., Ma, J. (2009b) Endosulfan in China 2: emissions and residues, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 302–311

- Jones W. 2002. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems. Reference: C022921. EU Additional Information Dossier.
- Jones W. 2003. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems (under acid conditions). Reference: C031060. EU Additional Information Dossier.
- Jonsson, C.M., M.C.F. Toledo. 1993. Bioaccumulation and elimination of endosulfan in the fish Yellow Tetra (*Hyphessobrycon bifasciatus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50(4), 572-577.
- Kang HS, Gye MC, Kim MK. 2008. Effects of endosulfan on survival and development of *Bombina orientalis* (Boulenger) embryos. *Bull Environ Contam Toxicol.*; 81(3):262-5
- Kelly BC. 2005. Bioaccumulation potential of organic contaminants in an arctic marine food web. School of resource and environmental Management. PhD thesis, Simon Fraser University, Vancouver BC, pp. 486
- Kelly BC, Gobas FAPC. 2003. An arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 37(13):2966-74.
- Kelly BC, Ikonou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science* 317:236-9.
- Kelly, Barry C., and Frank A. P. C. Gobas. 2003. An Arctic Terrestrial Food-Chain Bioaccumulation Model for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (13), 2966-2974
- Kelly, Barry C., Michael G. Ikonou, Joel D. Blair, Anne E. Morin, Frank A. P. C. Gobas. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, 317, p. 236
- Kishi M. 2002 Acutely Toxic pesticides. Report submitted to IFCS Workgroup. International Forum On Chemical Safety. <http://www.who.int/heli/risks/toxics/bibliographyikishi.pdf>
- Konoplev, A., P. Fellin, H. Li, P. Blanchard, H. Hung, D. Samsonov, G. Stern. 2002. Monitoring of POPs in Arctic Ambient Air: Initial results from Anderma (Russia) and Preliminary Assessment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- Kumar S, Habib K, Fatma T. 2008. Endosulfan induced biochemical changes in nitrogen-fixing cyanobacteria. *Sci Total Environ.*; 403(1-3):130-8. Epub 2008 Jun 26
- LeNoir JS, McConnell LL, Fellers GM, Cahill TM, Seiber JN. 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountain Range, USA. *Environ Toxicol Chem* 18:2715-2722.
- Li J, Zhu T, Wang F, Qiu XH, Lin WL. 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol Environ Saf* 63(1):33-41.
- Li, Y. F. and R. MacDonald, 2005, Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review, *the Science of the Total Environment*, 342, 87-106
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Majewski M.S. and P.D. Capel . 1995. Pesticides in the atmosphere- distribution, Trends, and Governing Factors. Ann Arbor Press, Chelsea, USA.
- McConnell, L.L., J.S. Lenoir, S. Datta, and J.N. Seiber. 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(10), 1908-1916.
- Meakin, S. What's New with POPs Research in the Arctic Northern Perspectives 26 (1), 6-7 (2000)
- Menone ML, Pesce SF, Diaz MP, Moreno VJ, Wunderlin DA. 2008. Endosulfan induces oxidative stress and changes on detoxication enzymes in the aquatic macrophyte *Myriophyllum quitense*. *Phytochemistry*; 69(5):1150-7
- Moon JM, Chun BJ. 2009. Acute endosulfan poisoning: a retrospective study. *Hum Exp Toxicol.* 28:309-16.
- Morris AD, Sturman S, Solomon KR, Teixeira C, Epp J, Wang X. 2008. Current use pesticide bioaccumulation in a Canada Arctic seal (*Phoca hispida*) food web. Presented at the Arctic Change Conference, Québec, Canada
- Morris A.D., D.C.G. Muir, K.R. Solomon, C. Teixeira, J. Epp, A.T. Fisk, R. Letcher, and X. Wang. 2008. Current-use pesticide bioaccumulation in Canadian Arctic ringed seal (*Phoca hispida*) food webs. Presented at Arctic Change 2008, Québec, Canada, December 2008.

- Muehlberger, B., Lemke, G. 2004. Endosulfan and metabolites, partition coefficient 1-octanol/water (HPLC-method), endosulfan hydroxy carboxylic acid, sodium salt; endosulfan hydroxy ether; endosulfan lactone; endosulfan sulfate; endosulfan ether; beta-endosulfan, alpha-endosulfan. Bayer CropScience, Doc. No. C042001.
- Muir, Derek C.G., Camilla Teixeira, and Frank Wania. 2004. Empirical and modelling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 2421-2432
- Ngabè, B., T.F. Bidleman. 2001. Endosulfan in the Atmosphere, Review and Evaluation. Report for Center of Coastal Environmental Health and Biomolecular Research, National Ocean Service, national Oceanic and Atmospheric Administration, Charleston, SC 29412, U.S.A. (2001)
- NIOH. 2003. Final Report of the Investigation of Unusual Illnesses Allegedly Produced by Endosulfan Exposure In Padre Village of Kasargod District (N Kerala). National Institute of Occupational Health, Indian Council for Medical Research, Ahmedabad
- Palma P, Palma VL, Matos C, Fernandes RM, Bohn A, Soares AM, Barbosa IR. 2009. Effects of atrazine and endosulfan sulfate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*. *Chemosphere.*; 74(5):676-81.
- Patton G.W., Walla M.D. Bidleman T.F. B.T. Hargrave. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian high Arctic. *Tellus* 41 B: 243-255.
- Patton, G.W., D.A. Hinckley, M.D. Walla, T.F. Bidleman. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus*, 41B, 243-255
- Pennington, P.L., DeLorenzo, M.E., Lawton, J.C., Strozier, E.D., Fulton, M.H., and G.I. Scott. 2004. Modular Estuarine Mesocosm Validation: Ecotoxicological Assessment of direct effects with a model compound endosulfan. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 298: 369-387
- Performance of Chemical & Petrochemical Industry at a Glance (2001-2007). Monitoring and Evaluation Division, Department of Chemicals & Petrochemicals, Ministry of Chemicals & Fertilizers, Government of India, New Delhi. <http://www.chemicals.nic.in/stat0107.pdf>.
- Petri D, Glover CN, Ylving S, Kolås K, Fremmersvik G, Waagbø R, Berntssen MH. 2006. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters. *Aquat Toxicol.*; 80(3):207-16
- Raikwar, M. K., Nag, S. K., Tirthankar Banerjee, Shah, N. K.-Persistence behaviour of endosulfan in fodder maize. *Pesticide Research Journal. Indian Grassland and Fodder Research Institute, Jhansi 284 003, U.P., Society of Pesticide Science India*
- Roseneau DG, Becker PR, Vander Pol SS, Day RD, Point D, Simac KS, Moors AJ, Ellisor MB, Pugh RS, York GS. 2008. Expanding the Seabird Tissue Archival and Monitoring Project (STAMP) in the North Pacific: Geographic Patterns in Contaminant Residues in Seabird Eggs Used in Rural Subsistence Diets. North Pacific Research Board Project Final Report (NPRB Project 0534). [http://doc.nprb.org/web/05\\_prjs/534\\_Final%20Report%20\(Mar%202008\)%20\(2\).pdf](http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20(Mar%202008)%20(2).pdf)
- Satar S, Sebe A, Alpay NR, Gumusay U, Guneyssel O. 2009. Unintentional endosulfan poisoning. *Bratisl Lek Listy.*;110(5):301-3.
- Schanne, 2002. [14C]-Endosulfan formulated as emulsifiable concentrate (352g/l endosulfan): outdoor aquatic microcosm study of the environmental fate and ecological effects. Springborn Laboratories. 500pp.
- Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K., Hungerbuehler, K. (2000), Investigation of the cold condensation of persistent organic chemicals with a global multimedia fate model, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1842-1850
- Schimmel, S.C. et al.1977. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan in estuarine animals. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*, edited by F.L. Mayer, J.L. Hamelink, 1st Symp. ASTM STP 634, Philadelphia (PA), 241-252
- Shen L., F. Wania, F. Lei, Y.D., D.C.G Muir and T. Bidleman. 2005. Atmospheric distribution and long range transport behavior of organochlorine pesticides in north America. *Environ. Sci. and Technol.* 39: 409-420
- Stoker C, Beldoménico PM, Bosquiazzo VL, Zayas MA, Rey F, Rodríguez H, Muñoz-de-Toro M, Luque EH. 2008. Developmental exposure to endocrine disruptor chemicals alters follicular dynamics and steroid levels in Caiman latirostris. *Gen Comp Endocrinol.*; 156(3):603-12
- Sun P., Basu I., Blanchard P., Backus S.M., Brice K. L., Hulting M.L., Hites R.A. 2003. temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the great lakes: IADN results through 2003. Environment Canada and the United States Environmental Protection Agency, Chicago IL

Sun P., P. Blanchard, K. B. Kenneth, and R.A. Hites. 2006. Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: temporal and spatial trends. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 6587-6593

Survey of Chemical Contaminants in Fish, Invertebrates, and Plants Collected in the Vicinity of Tyonek, Seldovia, Port Graham, and Nanwalek in Cook Inlet, Alaska. December 2003. Prepared by the U.S. Environmental Protection Agency Region 10 Office of Environmental Assessment (EPA 910-R-01-003).

<http://yosemite.epa.gov/r10/oea.nsf/Risk+Assessment/Cook+Inlet+Seafood+Study>

Tellez-Bañuelos MC, Santerre A, Casas-Solis J, Bravo-Cuellar A, Zaitseva G. 2008. Oxidative stress in macrophages from spleen of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of endosulfan. *Fish Shellfish Immunol.*

**UNECE (2009)** <http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg5.2009.7.e.pdf>

UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-A6.English

USEPA, 2007. Appendix 1 to 2007 Addendum: Environmental Fate and Ecological Risk Assessment of Endosulfan. USEPA, 101pp.

Varayoud J, Monje L, Bernhardt T, Muñoz-de-Toro M, Luque EH, Ramos JG. 2008. Endosulfan modulates estrogen-dependent genes like a non-uterotrophic dose of 17beta-estradiol. *Reprod Toxicol.*; 26(2):138-45.

Vig K, Singh DK, Sharma PK. 2006. Endosulfan and quinalphos residues and toxicity to soil microarthropods after repeated applications in a field investigation. *J Environ Sci Health B.*; 41(5):681-92

Vilanova R, Fernández P, Martínez C, Grimalt JO. 2001. Organochlorine pollutants in remote mountain lake waters. *J Environ Qual.* Jul-Aug; 30(4):1286-95. Vorkamp K, Riget F, Glasius M, Pecseli M, Lebeuf M, Muir D. 2004. Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota. *Sci Total Environ* 331(1-3):157-75.

Wania F, Mackay D, 1993a. Global fractionation and cold condensation of low volatile organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10-18

Watson CS, Bulayeva NN, Wozniak AL, Alyea RA. 2007. Xenoestrogens are potent activators of nongenomic estrogenic responses. *Steroids.*; 72(2): 124–134

Weber J, Halsall CJ, Muir DC, Teixeira C, Burniston DA, Strachan WM, Hung H, Mackay N, Arnold D, Kylin H. 2006. Endosulfan and gamma-HCH in the arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange. *Environ Sci Technol.*; 40(24):7570-6

**Weber J, Halsall C.J., Muir D., Teixeira C., Small J., Solomon K., Hermanson M., Hung H., Bidleman T. 2009. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ. In press***

Wessel N, Rousseau S, Caisey X, Quiniou F, Akcha F. 2007. Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, 17alpha-ethinylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigas* embryos. *Aquat Toxicol.*; 85(2):133-42

Wesseling C, Corriols M, Bravo V. 2005. Acute pesticide poisoning and pesticide registration in Central America. *Toxicol Appl Pharmacol* 207(2 Suppl 1):697-705