



**Программа Организации
Объединенных Наций по
окружающей среде**

Distr.: General
29 August 2007

Russian
Original: English

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

Третье совещание

Женева, 19-23 ноября 2007 года

Пункт 9 а) предварительной повестки дня*

**Рассмотрение проекта характеристики рисков:
октабромдифениловый эфир, производимый
в коммерческих целях**

**Проект характеристики рисков: октабромдифениловый эфир,
производимый в коммерческих целях**

Записка секретариата

1. На своем втором совещании, состоявшемся 7-11 ноября 2006 года в Женеве, Швейцария, Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей принял решение КРСОЗ -2/6 по производимому в коммерческих целях октабромдифениловому эфиру¹. В пункте 2 этого решения Комитет постановил учредить специальную рабочую группу для дальнейшего рассмотрения предложения относительно включения производимого в коммерческих целях пентабромдифенилового эфира в приложение А либо в приложение В и/или С к Конвенции (UNEP/POPS/POPRC.2/12 и UNEP/POPS/POPRC.2/INF/4) и подготовки проекта характеристики рисков согласно приложению Е.
2. Список членов специальной рабочей группы по октабромдифениловому эфиру и ее наблюдателей содержится в приложении V к документу UNEP/POPS/POPRC.2/17.
3. На своем втором заседании Комитет принял типовой план работы по подготовке проекта характеристики рисков².
4. В соответствии с решением КРСОЗ-2/6 и типовым планом работы, принятым Комитетом, специальная рабочая группа по октабромдифениловому эфиру подготовила проект

* UNEP/POPS/POPRC.3/1/Rev.1.

¹ UNEP/POPS/POPRC.2/17, приложение I.

² Там же, пункт 36 и приложение II-A.

характеристики рисков, представленный в приложении к настоящей записке. Этот проект характеристики рисков официально не редактировался.

Возможные действия Комитета

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

Приложение

**ОКТАБРОМДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР,
ПРОИЗВОДИМЫЙ В КОММЕРЧЕСКИХ
ЦЕЛЯХ**

ПРОЕКТ ХАРАКТЕРИСТИКИ РИСКОВ

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

Август 2007 года

СОДЕРЖАНИЕ

РЕЗЮМЕ	5
1. ВВЕДЕНИЕ.....	7
1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества.....	7
1.2 Вывод Комитета по рассмотрению СОЗ в отношении информации, полученной в рамках приложения D.....	8
1.3 Источники данных.....	9
1.4 Статус химического вещества в рамках международных конвенций.....	9
2. СВОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ПО ХАРАКТЕРИСТИКЕ РИСКОВ.....	9
2.1 Источники.....	9
2.2 Экологическая "судьба"	10
2.2.1 Стойкость	10
2.2.2 Биоаккумуляция	11
2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния.....	13
2.3. Воздействие	13
2.3.1 Воздух.....	13
2.3.2 Вода	13
2.3.3 Осадочные отложения.....	14
2.3.4 Почва	14
2.3.5 Сточные воды и твердые вещества биологического происхождения.....	14
2.3.6 Биота.....	15
2.3.7 Организм человека	16
2.4 Оценка опасности по критическим параметрам	18
2.4.1 Экспериментальные исследования	18
2.4.2 Данные мониторинга последствий	20
3. ОБОБЩЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ.....	20
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	22
ЛИТЕРАТУРА	23

РЕЗЮМЕ

Европейский союз и его государства-члены, являющиеся сторонами Стокгольмской конвенции, представили в июле 2006 года предложение о включении октабромдифенилового эфира в приложение А к Стокгольмской конвенции в соответствии с пунктом 1 статьи 8 Конвенции, и КРСОЗ согласился с тем, что промышленный продукт "октабромдифениловый эфир, производимый в коммерческих целях (к-октаБДЭ)" и фактически являющийся смесью, описание которой приводится ниже, отвечает критериям отбора, изложенным в приложении D к Конвенции. В настоящей характеристике рисков рассматривается имеющаяся информация по этой производимой в коммерческих целях смеси и ее основным компонентам: гекса-, гепта-, окта- и нонаБДЭ.

Многобромистые дифенилэфиры, как правило, используются в качестве огнеупорных добавок. Они соединяются с обрабатываемым материалом физически, а не химически (в отличие от реакционноспособных ингибиторов горения). К числу производимых в коммерческих целях продуктов относятся несколько родственных веществ этого ряда, имеющих различные степени бромирования. Информация, предоставленная предприятиями по производству бромистых соединений, свидетельствует о том, что (к-октаБДЭ) производился в Нидерландах, Франции, США, Японии, Соединенном Королевстве и Израиле, однако с 2004 года его больше не производят в ЕС, США и странах Тихоокеанского бассейна, и нет никакой информации, свидетельствующей о том, что он производится в развивающихся странах. Согласно данным Научно-экологического форума по брому (НЭФБ), производство октаБДЭ в коммерческих целях началось примерно в середине 70-х годов. К началу первого десятилетия XXI века объем мирового производства этого вещества составлял менее 4000 тонн в год, а к моменту прекращения его производства спрос был на уровне менее 500 тонн; если исходить из того, что производство этого вещества продолжалось в течение 30 лет в количестве 6000 тонн в год, то можно предположить, что всего было произведено около 180 000 тонн.

Хотя в коммерческих целях октаБДЭ, судя по всему, больше не производится, все еще имеет место его высвобождение в окружающую среду в ходе эксплуатации изделий, содержащих произведенные в коммерческих целях смеси с этим веществом, а также в результате утилизации таких отслуживших свой срок изделий. Швейцария сообщила, что объем диффузных выбросов октаБДЭ в результате использования продуктов, содержащих это соединение, предположительно составляет (в самом худшем случае) около 0,37 т в год при общем объеме в 680 тонн.

Стойкость попадающих в окружающую среду компонентов к-октаБДЭ хорошо задокументирована. На сегодняшний день к числу выявленных способов распада этих веществ относятся лишь фотолит, анаэробное разложение и метаболические процессы в биоте, в результате которых происходит снижение степени бромирования и образуются другие БДЭ, которые могут обладать более высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции.

Одной из основных задач в рамках настоящей характеристики рисков является оценка потенциала компонентов к-октаБДЭ к биоаккумуляции. Выявлена высокая способность к биоаккумуляции (включая умеренный потенциал к биоконцентрации) и к биоусилению в пищевых сетях у гексаБДЭ, что полностью соответствует зафиксированному в докладах данным по скорости выведения. Отмечено явление биоусиления в пищевых цепях и в случае гептаБДЭ, хотя и в меньшем масштабе, чем можно было ожидать исходя из коэффициента K_{ow} ; это может объясняться метаболическим процессом, обуславливающим относительно короткий период полураспада (что было опытным путем продемонстрировано и объяснено авторами как следствие высвобождения брома). Присутствие окта- и нонаБДЭ в биоте хорошо задокументировано, однако вероятность их биоаккумуляции из воды и пищи значительно ниже того, что можно было ожидать исходя из их K_{ow} . Это может объясняться уменьшением доступности этих веществ, метаболическими процессами или обоими этими факторами. Число научных работ, демонстрирующих преобразование октаБДЭ в декаБДЭ и в другие ПБДЭ в результате высвобождения брома, постоянно растет; это чрезвычайно важно для выработки оценки, поскольку свидетельствует о том, что предположительно низкая способность к биоаккумуляции на самом деле может быть следствием превращения в результате метаболических процессов в ПБДЭ, обладающие биоаккумуляционными способностями. Сейчас пока невозможно дать какую-либо количественную оценку, однако уже имеются сообщения о процессе дебромирования у водных организмов, млекопитающих и птиц. Исследования в этой области ведутся активно, и КРСОЗ необходимо будет давать оценку новым результатам по мере их появления в рецензируемой литературе.

Данные мониторинга биоты в отдаленных районах лучше всего свидетельствуют о возможности переноса компонентов к-октаБДЭ, гекса- и гептаБДЭ на дальние расстояния. Роль переноса этих веществ по воздуху нашла свое подтверждение в том, что они были обнаружены в альпийских озерах. Результаты наблюдений говорят о существующей вероятности переноса декаБДЭ на большие расстояния. Отсутствие

аналогичного подтверждения в отношении окта- и нонаБДЭ может быть связано с их относительно меньшим присутствием и/или с метаболизмом путем дебромирования.

В лабораторных исследованиях проб воды, осадочных слоев и почвы соответствующих эффектов выявлено не было; однако измерявшиеся параметры и условия воздействия, выбранные для этих исследований, явно недостаточны для вынесения надлежащей оценки по химическим веществам в диапазоне от гекса- до нонаБДЭ.

Имеющаяся информация по млекопитающим и птицам содержит актуальные данные. Самое низкое установленное значение УННВ по традиционным параметрам составляет 2-5 мг/кг веса тела в сутки. Эти данные о воздействии актуальны с точки зрения оценки последствий для здоровья людей и для окружающей среды и поэтому полезны при оценке опасностей для людей и животных. Кроме того, особого внимания требуют иммунотоксикологические и особенно отдаленные нейротоксические последствия, наблюдаемые после одноразовой дозы. Критическое значение концентрации в организме гексаБДЭ-153, рассчитанное на основе значения УННВ в 0,45 мг/кг, составляет 2000 мкг/кг липидной массы; следует отметить, что концентрация гексаБДЭ-153, близкая к этому значению, была обнаружена у нескольких видов представителей фауны и в нескольких географических местах, а суммарные значения концентрации ПБДЭ нередко значительно превышают этот порог.

Оценка опасности для людей и окружающей среды, которую представляет производимый в коммерческих целях октаБДЭ ввиду вероятности его переноса на дальние расстояния, является нелегкой задачей, поскольку данный коммерческий продукт представляет собой смесь компонентов, обладающих разными свойствами и характеристиками, и также может попадать в окружающую среду ввиду того, что присутствует в качестве компонентов в других содержащих ПБДЭ коммерческих продуктах и, кроме того, может образовываться в природной среде путем дебромирования производимого в коммерческих целях декаБДЭ.

Наибольшую трудность, по-видимому, представляет оценка потенциальных рисков, связанных с этой коммерческой смесью и ее компонентами. Существует ряд традиционных экотоксикологических и токсикологических исследований, в которых не было выявлено никакого воздействия даже при нереалистично высоких концентрациях. Однако углубленная оценка этих исследований, особенно с учетом свойств и токсикокинетики ПБДЭ, показывает, что избранная схема проведения опытов, условия воздействия и измерявшиеся параметры не отвечают требованиям надлежащей оценки этих типов химических веществ. Поэтому следует с осторожностью относиться к тому, что при проведении указанных опытов не было замечено никакого воздействия. По итогам ряда предметных исследований сообщалось о наличии конкретных опасностей, таких, как замедленная нейротоксичность и иммунотоксичность, что может быть особенно актуально при оценке угроз как для здоровья людей, так и для экосистем; хотя на основе имеющегося объема информации невозможно дать количественную оценку такому воздействию с точки зрения риска для здоровья людей и экосистем, это тем не менее может стать возможным в скором времени, если дополнительная научно обоснованная информация будет продолжать поступать теми же темпами, что и в последние годы.

Учитывая имеющиеся данные, появляющиеся дополнительные опасения, связанные с превращением в токсичные БДЭ в результате процесса дебромирования, все более многочисленные свидетельства схожести этих химических веществ с другими СОЗ (сходство между ПБДЭ и ПХД; взаимосвязь с диоксинами и фуранами), а также то, что, согласно подпункту 7 а) статьи 8 Конвенции, отсутствие полной научной определенности не должно препятствовать продвижению предложения, делается вывод о том, что компоненты к-октаБДЭ, от гексобромированных до нонабромированных, могут в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека и/или окружающей среды, которые потребуют глобальных действий.

1. ВВЕДЕНИЕ

Стокгольмская конвенция – международный договор, имеющий своей целью охрану здоровья человека и окружающей среды от стойких органических загрязнителей (СОЗ), 12 из которых на данный момент включены в Конвенцию. СОЗ – это химические вещества, которые, находясь в окружающей среде в течение длительного времени, не претерпевают никаких изменений, распространяются на широкие географические пространства, аккумулируются в живых организмах и могут нанести ущерб человеку и окружающей среде. В июле 2006 года Европейский союз и его государства-члены, являющиеся сторонами Стокгольмской конвенции, внесли предложение включить октабромдифениловый эфир в приложение А к Стокгольмской конвенции в соответствии с пунктом 1 статьи 8 этой конвенции, и КРСОЗ согласился с тем, что промышленный продукт под названием "октабромдифениловый эфир", фактически представляющий собой смесь из нескольких соединений, о которых говорится ниже, удовлетворяет критериям отбора, изложенным в приложении D к Конвенции.

1.1 Идентификационные данные предлагаемого химического вещества

Настоящее предложение касается к-октаБДЭ. В состав этого коммерческого продукта входит несколько компонентов, обладающих разными свойствами и связанных с разными потенциальными рисками. Соответственно, внимание в настоящей характеристике рисков сосредоточено на оценке индивидуальных компонентов этого коммерческого продукта и их совокупности, на основе чего дается общая оценка самому этому коммерческому продукту.

Считается, что к-октаБДЭ если и производится, то в небольших количествах, с тех пор, как основной поставщик этого вещества, находящийся в Северной Америке, прекратил его производство в 2004 году. Поставляемый на коммерческой основе октаБДЭ представляет собой сложную смесь, состоящую, как правило (по норме, принятой с 2001 года в государствах – членах ЕС), из ≤0,5% изомеров пентабромдифенилового эфира, ≤12% изомеров гексабромдифенилового эфира, ≤45% изомеров гептабромдифенилового эфира, ≤33% изомеров октаБДЭ, ≤10% изомеров нонабромдифенилового эфира и ≤0,7% изомеров декабромдифенилового эфира. Состав продуктов, произведенных в более ранний период или за пределами стран – членов ЕС, может отличаться от вышеуказанного.

К-октаБДЭ продается как товарный технический продукт под номером, обозначающим в реестре Службы подготовки аналитических обзоров по химии (КАС) изомер октабромдифенилового эфира.

Название, принятое в ИЮПАК: октабромовая производная дифенилового эфира (октабромдифениловый эфир, октаБДЭ).

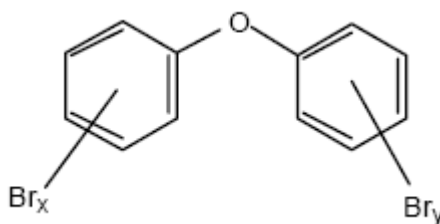
Синонимы: октабромбифенилоксид; октабромдифенилоксид; октабромфеноксibenзол и 1,1'- оксисис-, октабромпроизводная бензола.

Номер КАС: 32536-52-0

Молекулярная формула: C₁₂H₂Br₈O

Молекулярный вес: 801,38

Химическая структура:



Исторически в коммерческих целях производились три ингибитора горения. Их называют пента-, окта- и декабромдифениловыми эфирами, однако каждый из этих продуктов является смесью дифениловых эфиров различной степени бромирования. Ниже приводятся несколько синонимичных названий и аббревиатур, обозначающих полибромированные дифенилэфиры:

полибромированные бифениловые эфиры = полибромбифенилэфиры – ПББЭ
 полибромированные бифенилоксины = полибромбифенилоксины – ПББО
 полибромированные дифенилэфиры = полибромдифенилэфиры – ПБДФЭ
 полибромированные дифенилоксины = полибромдифенилоксины – ПБДФО

В настоящем документе используются аббревиатуры ПБДЭ и БДЭ, которым предшествует число атомов брома (например, гептаБДЭ). Производимые в коммерческих целях смеси обозначаются буквой "к-" (например, к-октаБДЭ).

Ниже, в таблице 1-1, приводятся составы производимых в коммерческих целях полибромированных дифенилэфиров на основе комплексных проб, предоставленных поставщиками из ЕС. Это химические вещества, использовавшиеся в последних тестах и послужившие основой для докладов ЕС с оценкой рисков (ДОР) по трем производимым в коммерческих целях веществам. Дополнительную информацию о составе поставляемых на коммерческой основе смесей недавно представили La Guardia et al (2006 год).

Таким образом, рассматриваемая здесь смесь, производимая на коммерческой основе, является сложным сочетанием изомеров и родственных соединений, как они определены КРСОЗ. В данной характеристике рисков рассматриваются гомологические группы гекса-, гепта-, окта- и нонабромдифенилэфиров, поскольку пента- и дека-гомологи рассматриваются в составе соответствующих производимых в коммерческих целях смесей. В научной литературе наблюдается тенденция к представлению идентификационных данных родственных соединений из группы полибромированных дифенилэфиров с использованием системы нумерации, основанной на той, что применяется к полихлорированным дифенилам:

- гексабромдифенилэфир (1,1'-оксибис-, гексабромпроизводная бензола, гексаБДЭ) (No. КАС 36483-60-0; No. ИЮПАК: от БДЭ-128 до БДЭ-169)
- гептабромдифенилэфир (1,1'-оксибис-, гептабромпроизводная бензола, гептаБДЭ) (No. КАС 68928-80-3; No. ИЮПАК: от БДЭ-170 до БДЭ-193)
- октабромдифенилэфир (1,1'-оксибис-, октабромпроизводная бензола, октаБДЭ) (No. КАС 32536-52-0; No. ИЮПАК: от БДЭ-194 до БДЭ-205)
- нонабромдифенилэфир (1,1'-оксибис-, нонабромпроизводная бензола, нонаБДЭ) (No. КАС 63936-56-1; No. ИЮПАК: от БДЭ-206 до БДЭ-208)

Таблица 1-1. Состав поставляемых на коммерческой основе полибромированных дифенилэфиров, как они определены в ДОР ЕС

Компонент	Процентное содержание в коммерческом продукте			
	Пента-		Окта-	Дека-
	1997 год	2000 год	1997 год	1997 год
Трибромдифенилэфир		0,23		
Тетрабромдифенилэфир	33,7	36,02		
Пентабромдифенилэфир	54,6	55,10		
Гексабромдифенилэфир	11,7	8,58	5,5	
Гептабромдифенилэфир			42,3	
Октабромдифенилэфир			36,1	0,04
Нонабромдифенилэфир			13,9	2,5
Декабромдифенилэфир			2,1	97,4

Проблема сложности составления характеристики рисков, связанных с комплексной смесью соединений, уже рассматривалась КРСОЗ применительно к производимой в коммерческих целях смеси, составляющей пентабромдифенилэфир. Для выработки характеристики рисков, связанных с этой производимой в коммерческих целях смесью или с входящими в ее состав отдельными компонентами, не имеется достаточно полных данных. Особенно скудна информация о соединениях этого ряда в диапазоне от гепта- до нонаБДЭ, однако в научном сообществе растет интерес к изучению указанных соединений данной группы. Сегодня им еще нельзя дать количественную оценку, но это может стать возможным, если дополнительная научно обоснованная информация будет поступать теми же темпами, что и в последние годы.

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

КРСОЗ изучил информацию, полученную в рамках приложения D, и пришел к выводу, что данное предложение отвечает требованиям статьи 8 и приложения D к Конвенции (решение КРСОЗ-2/6).

1.3 Источники данных

Основными источниками информации, использовавшимися КРСОЗ при рассмотрении информации, полученной в рамках приложения D, являлись доклад ЕС с оценкой рисков (ЕК, 2003 год), подготовленная Канадой оценка (Environment Canada, 2004) и выдержки из доклада ВОЗ (1994 год). Дополнительная информация была представлена Германией, Канадой, Литвой, Норвегией, Соединенным Королевством, США, Турцией, Чешской Республикой, Швейцарией, Японией, НПО "Фонд санитарии окружающей среды" от имени Международной сети по ликвидации СОЗ (МСЛЗ) и промышленной организацией "Научно-экологический форум по бром (НЭФБ)", а также во время консультаций. Учитывая значительный объем новой научной информации, появляющейся сегодня, был также проведен обзор опубликованной в последнее время научной литературы, который тоже стал важным источником информации при подготовке настоящего доклада.

1.4 Статус химического вещества в рамках международных конвенций

- Конвенция OSPAR: октаБДЭ включен в перечень химических веществ (№ 236), отобранных в рамках OSPAR на предмет принятия мер. В указанном перечне октаБДЭ помещен в раздел "С", касающийся химических веществ, рассмотрение которых приостановлено, поскольку они не производятся и/или не попадают на регулируемые OSPAR водосборные площади или же используются в достаточно надежных контейнерных системах, что делает маловероятной какую-либо угрозу с их стороны для морской среды.
- Конвенция ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния и Протокол к ней по стойким органическим загрязнителям (СОЗ): к-октаБДЭ рассматривается в рамках предусмотренной Протоколом процедуры на предмет включения в перечень.

2. СВОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ПО ХАРАКТЕРИСТИКЕ РИСКОВ

2.1 Источники

Информация, предоставляемая производителями бромистых соединений, свидетельствует о том, что данный коммерческий продукт производился в Нидерландах, Франции, США, Японии, Соединенном Королевстве и Израиле, но с 2004 года больше не производится в ЕС, США и странах Тихоокеанского бассейна, и кроме того, нет никакой информации, свидетельствующей о его производстве в развивающихся странах.

Как правило, полибромированные дифенилэфиры используются в качестве антипиреновых добавок. Они соединяются с обрабатываемым материалом физически, а не химически (как это бывает в случае антипиренов реактивного типа). Это означает возможность попадания некоторых количеств антипирена из обработанного им материала в окружающую среду диффузным способом. Согласно данным, полученным от предприятий, октабромдифенилэфир всегда применяется в сочетании с трехокисью сурьмы. В Европе он используется главным образом в акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС-) полимерах, где его весовая доля в готовом продукте составляет 12-18%. Около 95% всего октабромдифенилового эфира, поставляемого в ЕС, используется в составе АБС. Кроме того, незначительное количество этого соединения (остальные 5%) используется для производства ударопрочного полистирола (УППС), полибутилтерефталата (ПБТ) и полиамидных полимеров, где оно, как правило, составляет 12-15% от веса конечного продукта. В некоторых случаях это огнеупорное вещество соединяют с полимером для производства гранул (маточная смесь) с несколько более высоким содержанием антипиренового компонента. Эти гранулы затем используются на этапе полимерного производства для изготовления продуктов, в которых содержание данного вещества аналогично вышеуказанному.

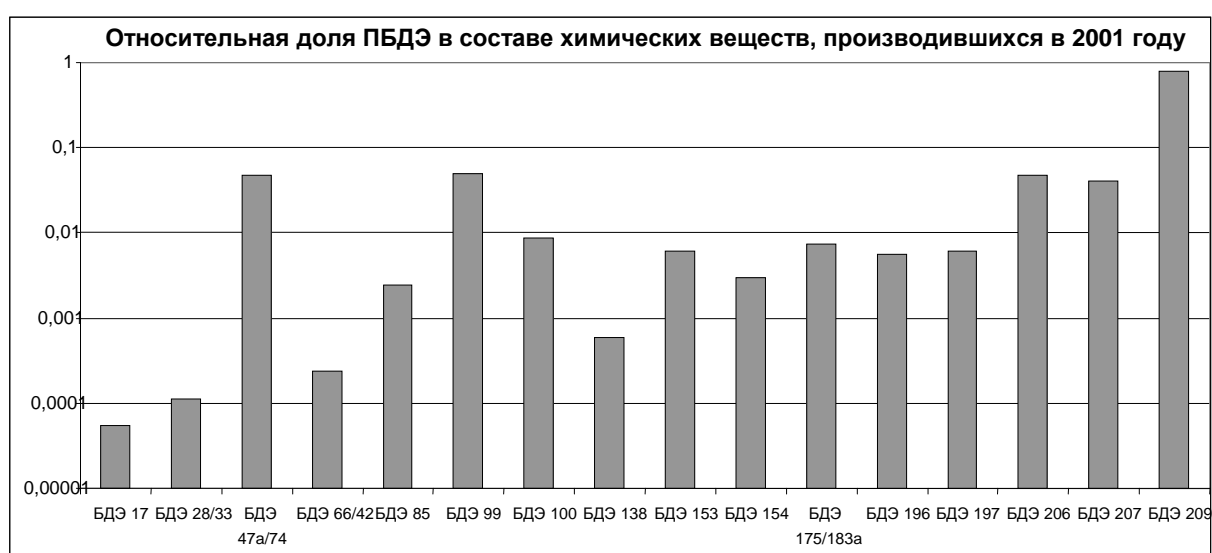
Огнеупорные полимерные продукты обычно используются в производстве корпусов канцелярской оргтехники и вычислительной техники для коммерческих нужд. Кроме того, сообщается об использовании октабромдифенилового эфира для производства нейлона и полиэтилена низкой плотности (ВОЗ, 1994 год), поликарбоната, фенолформальдегидных смол, ненасыщенных полиэфиров (ОЭСР, 1994 год), а также адгезивных и защитных покрытий (ВОЗ, 1994 год).

Исходя из того, что в коммерческих целях октаБДЭ больше не производится, его попадание в окружающую среду следует увязывать с тем, что происходило раньше, а также с выбросами в окружающую среду в течение срока эксплуатации изделий, содержащих ранее продававшиеся смеси, и при утилизации отслуживших свой срок изделий. Информационный обзор, подготовленный La Guardia et al (2006 год), позволяет примерно рассчитать относительную долю каждого вещества данного ряда на разных рынках и в

разные периоды времени. Например, на диаграмме 1-1 показаны расчеты по европейским торговым продуктам в 2001 году.

Хотя имеются некоторые данные о среднегодовом производстве рассматриваемой смеси, нет сколько-либо точных цифр по содержанию производившегося в коммерческих целях октаБДЭ и/или его отдельных гомологов в изделиях, эксплуатируемых и утилизируемых во всем мире, но, учитывая имеющуюся ориентировочную цифру – 6000 тонн в год (ВОЗ, 1994 год) – следует предположить, что общее количество находится в диапазоне 10^5 – 10^6 тонн. По информации НЭФБ, производство октаБДЭ в коммерческих целях началось примерно в середине 70-х годов. К первым годам XXI века мировое производство составляло менее 4000 тонн в год, а на момент прекращения производства спрос был меньше 500 тонн. Таким образом, учитывая, что производство продолжалось в течение 30 лет при объеме в 6000 тонн в год, суммарный произведенный объем предположительно составляет 180 000 тонн – цифра, вписывающаяся в предлагаемый диапазон.

Диаграмма 1-1. Расчетная относительная доля различных родственных соединений БДЭ-ряда в изделиях на европейском рынке в 2001 году. Расчеты были произведены на основе данных, опубликованных La Guardia et al в 2006 году. Обратите внимание на логарифмическую шкалу.



Согласно докладу Morf et al. (2006 год), диффузная эмиссия вследствие использования продуктов, содержащих октаБДЭ, составляла (в худшем случае) примерно 0,37 т в год, при общем объеме 680 тонн.

2.2 Экологическая "судьба"

2.2.1 Стойкость

Предполагается, что соединения в диапазоне от гекса- до нонаБДЭ не подвержены аэробному биохимическому разложению, учитывая данные программы BIOWIN, согласно которым эти вещества оцениваются как устойчивые по отношению к биохимическому разложению или вообще не подверженные ему на основе проведенного 28-дневного опыта в закрытом сосуде на предмет поглощения кислорода (OECD 301D).

В докладе GERECKE et al. (2005 год) сообщалось о преобразовании путем разложения нонаБДЭ-206 и -207 и декаБДЭ в соединения октаБДЭ в анаэробных условиях при добавлении осадков сточных вод; факт такого разложения был подтвержден и другими исследованиями (Gaul et al, 2006; He et al, 2006).

Расчетные данные, полученные с помощью компьютерной программы AOPWIN, свидетельствуют о том, что периоды полураспада при реакции с атмосферными гидроксильными радикалами варьируются от 30,4 до 161,0 суток для соединений в диапазоне от гекса- до нонаБДЭ, соответственно. Однако в атмосфере соединения этой группы от гекса- до нонаБДЭ, как предполагают, активно абсорбируются взвешенными частицами и таким образом удаляются с сухими и/или влажными осадками. Следует обратить внимание, что расчетные данные по периодам полураспада не подтверждены эмпирически и приводятся в справочных целях.

Опыты по фоторазложению нескольких БДЭ проводились в различных средах, таких, как метанол/вода 80:20 (Eriksson et al. 2001), запечатанный полиэтиленовый тубус, подвергавшийся воздействию

естественного солнечного света в течение 120 минут (Peterman et al. 2003) и вода (Sanchez-Prado et al., 2006); в целом процесс разложения проходил быстрее для дифенилэфиров с более высоким содержанием брома, чем для родственных соединений этого ряда с более низким его содержанием. Данные, приводимые Rayne et al. (2006), свидетельствуют о коротком периоде фотохимического полураспада для гексаБДЭ-153 в водных средах, где он в результате быстрого процесса фотогидродебромирования превращается в некоторые из наиболее распространенных соединений группы пента- и тетрабромированных дифенилэфиров.

2.2.2 Биоаккумуляция

Способность к биоаккумуляции у различных компонентов данной производимой в коммерческих целях смеси существенно различается. Для облегчения оценки различные процессы биоаккумуляции представлены в настоящем докладе по отдельности.

2.2.2.1 Биоконцентрация из воды

Считается, что биоконцентрация из воды имеет место только в случае гексаБДЭ. В Великобритании были заново проанализированы представленные СИП (1982 год) данные по биоконцентрации, в результате чего был сделан вывод о том, что КБК по компонентам D и E (в обоих случаях – гексаБДЭ) примерно составляет до 5 640 л/кг и до 2 580 л/кг, соответственно.

Имеются данные по коэффициенту биоконцентрации для карпа (ЕК, 2003 год). Если исходить из того, что реальные значения концентрации компонентов к-октаБДЭ были получены при указанном в докладе значении растворимости этого вещества в воде 0,5 мкг/л или около того, то КБК для октаБДЭ составляет <9,5; для гептаБДЭ – в диапазоне <1,1–3,8, а для к-октаБДЭ – примерно <10-36. Эти значения КБК ниже, чем можно было бы ожидать исходя из характерных для этого соединения коэффициентов разделения октанол/вода. Объяснением может служить ограниченная биологическая доступность, метаболические процессы или оба эти факта.

2.2.2.2 Биоаккумуляция и биоусиление в результате поступления с пищей

Предполагается, что чаще всего эти химические вещества попадают в организм пероральным путем. В докладе Van Beusekom et al. (2006) сообщается о значениях коэффициента накопления в биоте и осадочных слоях в диапазоне от 1 до 3 применительно к гекса- и гептаБДЭ в случае двух видов пресноводных рыб в Испании – уклейки (*Alburnus alburnus*) и, соответственно, усача (*Barbus graellsii*) – и делается вывод о том, что воздействие на 100% связано с кормом или кормом плюс осадочные отложения.

В рамках опыта по контролируемому кормлению исследовались параметры передачи с кормом и аккумуляции ПБДЭ в случае искусственно разводимого атлантического лосося (*Salmo salar*). В целом в организме лосося аккумулировалось 95% общего содержания ПБДЭ в корме, включая гептаБДЭ-183 (Isosaari, et al. 2005).

Исследования показали наличие способности к биоусилению у гекса- и гептаБДЭ (Burreau et al., 2004; 2006; Sormo et al., 2006; Tomy et al., 2004), а согласно полученным в более позднее время данным, такой потенциал есть и у декаБДЭ (Law et al., 2006).

Не наблюдался эффект биоусиления в пищевой цепочке в водной экосистеме применительно к окта- и нонаБДЭ, однако эти родственные соединения были обнаружены в биоте: от зоопланктона до некоторых видов рыб (Burreau et al. 2006).

2.2.2.3 Биоаккумуляция в результате соприкосновения с донными отложениями

В докладе Ciparis and Hale (2005) сообщается о быстрой биоаккумуляции гексаБДЭ в водных беспозвоночных организмах (*Lumbriculus variegates*) в результате соприкосновения с донными отложениями, с определенными вариациями, связанными с различными изомерами и путями попадания в организм. В случае БДЭ-154 был отмечен коэффициент аккумуляции в биоте через осадочные отложения, составляющий $9,1 \pm 1,1$, причем наивысшая концентрация была зафиксирована на 15-й день, а константа скорости выведения составила $0,032 \pm 0,016$ суток⁻¹.

2.2.2.4 Токсикокинетика и влияние метаболических процессов

Способность веществ данного молекулярного состава к биоаккумуляции и биоусилению можно рассчитать с использованием токсикокинетических моделей, основываясь на метаболических процессах и выведении веществ из организма. При рассмотрении полученных в ходе опытов данных дополнительную

неопределенность вносят различия между изомерами и исследуемыми в докладах процессами дебромирования.

Исследование Stapleton et al. (2004), проведенное на карпах, получавших рассматриваемые вещества в рационе, выявило скорость их выведения на уровне $0,051 \pm 0,036$ суток⁻¹ и коэффициент усвоения в пределах $4\% \pm 3$ применительно к гексаБДЭ-153. В своих исследованиях рациона обыкновенного карпа (*Cyprinus carpio*) Stapleton and Baker (2003) и Stapleton et al. (2004b) обнаружили, что гептаБДЭ-183 быстро и в значительной степени преобразуется путем дебромирования в гексаБДЭ-154 и в другие не называемые конгенеры гексаБДЭ в кишечных тканях карпа после приема пищи. В ходе лабораторных исследований *in vitro* был выявлен процесс микросомного дебромирования у рыб (Stapleton et al. (2006).

Tomu et al (2004) в лабораторных условиях давали молодым особям озерного гольца-кристивомера (*Salvelinus namaycush*) корм с тремя степенями концентрации 13 соединений семейства БДЭ (3-10 атомов брома) на протяжении 56 суток, после чего рыбам в течение 112 суток давали чистый корм. Отмеченные периоды полураспада некоторых конгенов БДЭ (например, БДЭ-85 и -190) были значительно меньше значений, рассчитанных на основе их коэффициента K_{ow} , в то время как периоды полураспада других соединений этого ряда (например БДЭ-66, -77, -153 и -154) существенно превышали значения, рассчитанные на основе этого коэффициента. Данный факт исследователи объяснили дебромированием. Дополнительным свидетельством дебромирования БДЭ стало обнаружение в организме рыб трех конгенов БДЭ (неназванный пентаБДЭ, БДЭ-140 и неназванный гексаБДЭ), которых не было ни в корме, ни в организме рыб контрольной группы.

Влияние степени воздействия на скорость выведения из организма ряда химических веществ, включая гексаБДЭ-153, изучалось в рамках исследования LPTC, университета Бордо-I и экотоксикологической лаборатории МИС в контексте исследовательского проекта LRI-Cefic Research Project ECO-1AINIA-1100. Были получены данные по коэффициенту выведения из организма у аураты (*Sparus aurata*) и у голубой мидии (*Mytilus edulis*): 0,03–0,05 (Alonso et al., 2006).

Дebroмирование ПБДЭ было также отмечено у млекопитающих, например применительно к одной смеси к-пентаБДЭ в организме мышей (Qiu et al., 2007) и декаБДЭ в организме коров (Kierkegaard et al., 2007).

В недавно проведенном исследовании (Drouillard et al., 2007) было зафиксировано значение константы выведения гексаБДЭ, равное $0,16$ суток⁻¹, у молодых особей американской пустельги (*Falco sparverius*), причем степень удержания в организме введенной дозы составила примерно 50%.

Van den Steen et al. (2007) с помощью силиконовых имплантатов подвергали обыкновенных скворцов (*Sturnus vulgaris*) воздействию декаБДЭ-209 и обнаружили в мышечной и печеночной ткани птиц, помимо декаБДЭ-209, также октаБДЭ (-196, -197) и нонаБДЭ (-206, -207, -208), что стало одним из первых свидетельств дебромирования у птиц.

2.2.2.5 Комплексная оценка способности к биоаккумуляции

У гексаБДЭ выявлена высокая способность к биоаккумуляции (включая умеренную способность к биоконцентрации) и к биоусилению в пищевой цепи, что в полной мере согласуется с указываемыми в докладах параметрами выведения.

Отмечался также эффект биоусиления в пищевой цепи применительно к гептаБДЭ, хотя и в меньшей степени, чем ожидалось с учетом коэффициента K_{ow} ; это обстоятельство может быть объяснено метаболическими процессами, обуславливающими относительно короткий период полураспада (что было экспериментально продемонстрировано и объяснено авторами исследования как результат процесса дебромирования).

Присутствие окта- и нонаБДЭ в биоте хорошо задокументировано, однако способность этих соединений к биоаккумуляции из воды и пищи значительно ниже той, которая ожидалась с учетом их коэффициента K_{ow} . Это может объясняться ограниченной доступностью, метаболическими процессами или обоими этими факторами. Число научных исследований, в которых демонстрируется трансформация соединений от окта- до декаБДЭ путем дебромирования в другие ПБДЭ, постоянно растет; это чрезвычайно важно для оценки, поскольку свидетельствует о том, что предположительно низкая способность к биоаккумуляции на самом деле может быть следствием метаболического преобразования в другие, обладающие биоаккумуляционными способностями ПБДЭ. Какую-либо количественную оценку дать пока невозможно, однако процесс дебромирования уже был отмечен у водных организмов, млекопитающих и птиц.

2.2.3 Перенос в окружающей среде на большие расстояния

Присутствие компонентов производимого в коммерческих целях октаБДЭ в удаленных районах (см., например, Norway info, Norway Info 2; Canada info 2; Switzerland info2, Japan info) считается самым наглядным свидетельством возможности переноса этих химических веществ на большие расстояния. С учетом доказанности факта дебромирования в окружающей среде и биоте гипотетически можно было бы объяснить присутствие дифенилэфиров, от гексабромированных до нонабромированных, фактом переноса декаБДЭ на большие расстояния и его последующим дебромированием; однако представляется маловероятным, чтобы на дальние расстояния переносился лишь декаБДЭ, но не другие соединения этого ряда, от нонабромированных до гексабромированных.

Согласно разработанным ранее моделям анализа переноса высокобромированных БДЭ на большие расстояния по воздуху считался маловероятным (см., например, Wania and Dugani, 2003). Однако в недавно опубликованном докладе по декаБДЭ Breivik et al., (2006) сообщают, что химические вещества, которые сорбируются взвешенными частицами и обладают потенциальной стойкостью в атмосфере, такие, как БДЭ-209, могут обладать большей способностью к переносу на дальние расстояния, чем это предполагалось в свете результатов проводившегося ранее моделирования. Такое объяснение могло бы распространяться и на компоненты к-октаБДЭ.

Недавно Wegmann et al (2007) применили разработанную ОЭСР схему оценки общей стойкости и способности к переносу на большие расстояния (СПБР) к нынешним "кандидатам в СОЗ", включая к-октаБДЭ. Авторы исследования отметили, что, на их взгляд, значения характеристик к-октаБДЭ, приведенные в исследовании Wania and Dugani (2003), более точны, чем значения, приведенные в документе КРСОЗ, и поэтому включили представленные Wania and Dugani значения в свое аналитическое исследование неясных факторов по методу Монте-Карло. Несмотря на существенную степень неопределенности, результаты свидетельствовали о том, что к-октаБДЭ обладает свойствами общей стойкости и СПБР, аналогичными свойствам ряда известных СОЗ.

2.3. Воздействие

2.3.1 Воздух

В своем исследовании Strandberg et al. (2001) анализировали пробы воздуха, взятые в городских, сельских и удаленных районах вблизи Великих озер в США. Среднее совокупное содержание родственных соединений к-октаБДЭ (то есть совокупность БДЭ-153, -154 и -190) в изучавшихся пробах варьировалось в диапазоне примерно от 0,2 до 0,9 пг/м^3 .

В результате проведенного Bergander et al. (1995) исследования проб воздуха, взятых в двух регионах Швеции, удаленных от промышленных предприятий, были обнаружены гексаБДЭ и гептаБДЭ в аэрозольном состоянии.

В рамках мониторингового исследования, проводившегося в прибрежных районах Кореи в течение одного года, изучались пробы атмосферного воздуха, отобранные в городских, пригородных и сельских районах, в которых были обнаружены двадцать разных соединений из семейства ПБДЭ; среди них преобладал (<93%) декаБДЭ (БДЭ-209). Значения атмосферного осаждения колебались в диапазоне от 10,1 до 89,0 $\text{мкг/м}^2/\text{год}$ (Moon et al., 2007a). Результаты произведенных на северо-западе Китая измерений общей концентрации ПБДЭ ($8,3 \pm 4,0 \text{ пг/м}^3$) в пробах, отобранных базовым центром наблюдения в Валигуане (с апреля по май 2005 года), были сопоставимы с уровнями концентрации в других удаленных районах (Cheng et al., 2007).

ПБДЭ были также обнаружены над Индийским океаном (средняя концентрация составила 2,5 пг/м^3) и над прибрежной полосой о. Ява (Индонезия) (значения порядка 15 пг/м^3). Рекомендуется проведение обратного анализа воздушной траектории на предмет выяснения способности ПБДЭ к переносу на большие расстояния из удаленных районов более развитых в промышленном отношении регионов (Wurl et al. 2006).

Wang et al. (2005) сообщают о концентрациях в атмосфере компонентов к-октаБДЭ во многих удаленных местах; кроме того, дополнительную информацию о присутствии в воздухе родственных соединений от пентабромированных до гептабромированных БДЭ можно найти в обзорном документе, подготовленном de Wit et al. (2006).

2.3.2 Вода

Измерения, произведенные Luckey et al. (2002), выявили значения общей концентрации ПБДЭ (родственные соединения от монобромированных до гептабромированных БДЭ), составляющие примерно

6 пг/л, в поверхностных водах озера Онтарио в 1999 году, причем на долю гексабромированных соединений БДЭ-153 и БДЭ-154 приходилось примерно 5-8% суммарной величины.

Проводившееся в Японии в 1987 году исследование 75 проб воды из наземных водоемов с пределом определения в 0,1 мкг/л и исследование в 1988 году 147 аналогичных проб при пределе обнаружения в 0,07 мкг/л (Environment Agency Japan, 1991) не выявили присутствия к-октаБДЭ. По мнению ЕК (2003 год), указанные значения концентрации считаются типичными для промышленных, городских и сельских районов Японии, однако не известно, находились ли вблизи мест пробоотбора какие-либо предприятия по производству полибромированного дифенилэфира или предприятия по переработке полимеров.

2.3.3 Осадочные отложения

Выявленные в Соединенном Королевстве значения концентрации к-октаБДЭ в отложениях колебались в диапазоне от <0,44 до 3030 мкг/кг сухого веса (Allchin et al. 1999; Law et al. 1996; Environment Agency UK, 1997). Наивысшие уровни концентрации были отмечены в отложениях ниже по течению от склада, где хранились запасы к-декаБДЭ. К-октаБДЭ был обнаружен в 3 из 51 пробы, отобранных в Японии в 1987 году, причем концентрация колебалась в пределах от 8 до 21 мкг/кг (предел обнаружения составлял 7 мкг/кг, без уточнения, идет ли речь о сыром или сухом весе), а также в 3 из 135 проб, отобранных в 1988 году, где его концентрация составила от 15 до 20 мкг/кг (предел обнаружения 5 мкг/кг, без уточнения, идет ли речь о сыром или сухом весе) (Environment Agency Japan, 1991).

Kolic et al. (2004) представили данные об уровнях концентрации ПБДЭ в данных отложениях в реках, впадающих в озеро Онтарио, и в твердых веществах биологического происхождения в южной части Онтарио. Совокупные значения концентрации гекса- и гептаБДЭ (т. е. БДЭ-138, -153, -154 и -183) в пробах отложений, взятых в 14 местах в этих реках (в докладе назывались лишь шесть мест), колебались в диапазоне от примерно 0,5 до 4,0 мкг/кг с.в.

Были отмечены исторические тенденции к вызываемому ПБДЭ загрязнению осадочных отложений в озере Эллашээн в норвежском Заполярье, обусловленному переносом через атмосферу и биологическим путем. Максимальный уровень концентрации ПБДЭ там был отмечен в 2001 году (0,73 нг/г с.в.) (Evenset et al., 2007). Marvin et al. в 2007 году сообщили о динамических тенденциях к концентрации ПБДЭ во взвешенных наносах в реке Ниагаре с 1988 по 2004 год. До 1988 года соединения ПБДЭ (совокупность 16 родственных соединений, включая декаБДЭ), как правило, обнаруживались в низких концентрациях (небольшое число частей на миллиард), однако в период с 1980 по 1988 год отмечалась тенденция к увеличению их концентрации. После 1988 года концентрация ПБДЭ в Ниагаре демонстрировала более быструю тенденцию роста (максимальное значение составило примерно 35 нг/г в 1995 году). Среди обнаруженных соединений данного ряда преобладал декаБДЭ; аналогичная ситуация наблюдалась в Европе (Eljarrat et al., 2005) и в Азии (Moon et al. 2007b).

2.3.4 Почва

Hassanin et al. (2004) занимались определением содержания ПБДЭ в ненарушенных верхних слоях почвы (0-5 см) и в подпахотном слое в различных удаленных/сельских районах, занятых лесом и полями, в широтной зоне, проходящей через Соединенное Королевство и Норвегию. В общей сложности были проанализированы 66 проб из верхних слоев почвы на предмет наличия 22 соединений семейства БДЭ, от трехбромистых до гептабромистых. Суммарная концентрация ПБДЭ в верхних слоях почвы колебалась в диапазоне от 0,065 до 12,0 мкг/кг с.в. Средние значения концентрации ПБДЭ в верхних слоях почвы варьировались от 0,61 до 2,5 мкг/кг с.в., причем в общей массе наибольшая концентрация отмечалась у БДЭ-47, -99, -100, -153 и -154. Среднее значение концентрации этих пяти родственных соединений, взятых вместе, составляло от 0,44 до 1,8 мкг/кг с.в. Исследователи отмечали, что распределение соединений семейства БДЭ в нижних слоях почвы в Европе в значительной мере совпадало с указываемым в докладах распределением смеси к-пентаБДЭ. В северной части упомянутой широтной зоны наблюдалось увеличение в исследовавшихся пробах доли БДЭ-47 и других более "легких" ПБДЭ по сравнению с "тяжелыми" ПБДЭ.

2.3.5 Сточные воды и твердые вещества биологического происхождения

Kolic et al. (2004) представили значения концентрации ПБДЭ в осадочных слоях в реках, впадающих в озеро Онтарио, и в твердых веществах биологического происхождения с водоочистительных сооружений в южной части Онтарио. Суммарное значение концентрации гекса- и гептаБДЭ (то есть БДЭ-138, -153, -154 и -183), измеренное в твердых веществах биологического происхождения, составило примерно 111-178 мкг/кг с.в.

La Guardia (2001) исследовал 11 отобранных в Канаде и Соединенных Штатах проб ила очистных сооружений до его внесения в почву и обнаружил, что суммарная концентрация соединений семейства БДЭ от гексабромированных до октабромированных колебалась в пределах 40-2080 мкг/кг с.в. Kolic et al. (2003) изучали уровни содержания ПБДЭ в осадках сточных вод в 12 местах на юге Онтарио и обнаружили, что концентрация соединений этого ряда от гекса- до октабромированных колебалась в пределах от 124 до 705 мкг/кг с.в. Родственные соединения этого ряда от гекса- до октабромированных не были обнаружены в пробах навоза и присутствовали в весьма низких концентрациях в пробах твердых веществ биологического происхождения с целлюлозного завода (не превышая примерно 3 мкг/кг с.в.).

Martinez et al. (2006) недавно сообщили о значениях суммарной концентрации всего ряда от гекса- до нонаБДЭ в диапазоне от 15,5 до 160 мкг/кг с.в. в пробах канализационных осадков с водоочистных сооружений в Испании и о концентрации до 268 мкг/кг с.в. в пробах, взятых на промышленных предприятиях.

Gevaio et al. (2006) проводили измерения содержания ПБДЭ в данных отложениях в прибрежных районах Кувейта, куда сбрасываются промышленные и муниципальные сточные воды. Суммарные значения концентрации составили 80-3 800 пг/г с.в., причем в общем спектре соединений этого ряда доминировал гептаБДЭ-183, схожий по химической формуле с производимым в коммерческих целях веществом Bromkal 79-8DE. Полученные данные свидетельствуют о том, что основным источником поступления рассматриваемых соединений в окружающую среду являются сбросы сточных вод промышленных предприятий.

2.3.6 Биота

Рассмотрению концентрации компонентов к-октаБДЭ в биоте было посвящено исследование Law et al. (2003). Значения концентрации к-октаБДЭ (обозначенного в докладе как производимая в коммерческих целях смесь DE-79) в различных пробах биоты, взятых из водной среды в Соединенном Королевстве, достигали величины 325 мкг/кг сырого веса в печени лиманды (Allchin et al. 1999). Значения концентрации октаБДЭ в мышечной ткани рыб, отловленных в Соединенном Королевстве, колебались от <1 до 12 мкг/кг сырого веса (Allchin et al. 1999). В 75 пробах тканей рыб, отобранных в 1987 году в Японии (при пределе обнаружения, равном 5 мкг/кг сырого веса), октаБДЭ обнаружен не был, как не был он обнаружен и в 144 пробах тканей рыб, отобранных в 48 местах в 1988-1989 годах (при пределе обнаружения в 4 мкг/кг, без уточнения того, идет ли речь о сыром или сухом весе) (Экологическое агентство Японии, 1991). Наряду с другими родственными соединениями семейства ПБДЭ гептаБДЭ был обнаружен в яйцах сокола-сапсана (*Falco peregrinus*) в Швеции, где его концентрация составила от 56 до 1 300 мкг/кг липидной массы (Lindberg et al. 2004).

Alaee et al. (1999) изучали пробы тканей североамериканского кристивомера из озер Верхнего, Гурон и Онтарио и обнаружили, что суммарная концентрация родственных соединений гексаБДЭ и гептаБДЭ составляла, согласно расчетам, от 11 по 53 мкг/кг липидной массы.

Rice et al. (2002) сравнили уровни содержания ПБДЭ и долевое соотношение между различными соединениями семейства БДЭ в пробах тканей карпа и окуня, отобранных в двух промышленных регионах на востоке США. Рыбы для взятия проб были выловлены из р. Детройт (штат Мичиган) и р. Де-Плейнз (штат Иллинойс) в мае – июне 1999 года, а анализ проводился на наличие БДЭ-47, -99, -100, -153, -154, -181, -183 и -190. Предполагается, что в обе эти речные системы в значительных количествах поступают муниципальные и промышленные сточные воды. В пробах тканей рыб, выловленных из р. Детройт, преобладал БДЭ-47, составлявший в среднем 53-56% совокупного количества ПБДЭ в сырой массе. На долю БДЭ-99, -100, -153 и -154 приходилось, соответственно, по 8-9%, а на долю БДЭ-181 и -183 – примерно по 5% совокупного содержания ПБДЭ. Ни в одном из указанных видов рыб не был обнаружен БДЭ-190. Из реки Де-Плейнз для анализа проб были взяты лишь карпы, содержание в тканях которых различных типов ПБДЭ существенно отличалось от того, что было обнаружено в тканях рыб, выловленных в р. Детройт. Преобладали гептаБДЭ-181 и -183, доли которых составляли, соответственно, 21% и 19%. На третьем месте был БДЭ-47, на долю которого приходилось примерно 17% совокупного содержания ПБДЭ. Доли двух родственных соединений из группы гексаБДЭ, БДЭ-153 и -154, составляли 8-13%, в то время как соответствующие доли каждого из соединений пентабромированного ряда, БДЭ-99 и -100, были на уровне примерно 5%. БДЭ-190, не обнаруженный в рыбах из р. Детройт, присутствовал в количестве, соответствующем примерно 12% совокупного содержания ПБДЭ.

Norstrom et al. (2002) занимались изучением географического распространения и тенденций динамического изменения (в период с 1981 по 2000 год) содержания ПБДЭ в яйцах серебристых чаек (*Larus argentatus*), которые обитали в 2000 году в крупных колониях, разбросанных по всему региону Великих озер и соединенных с ними водных путей (см. раздел 2.1.6.6 и приложение D). Отобранные пробы

анализировались на предмет наличия БДЭ в диапазоне от октабромированных до декабромированных, но эти соединения не были обнаружены при установленных для них пределах обнаружения (0,01-0,05 мкг/кг сырого веса). Однако суммарная концентрация соединений семейства БДЭ, от гексабромированных до гептабромированных (т. е. БДЭ-153, -154 и -183), увеличилась за период с 1981 по 2000 год в 6-30 раз в районе озера Мичиган (с 6,7 до 195,6 мкг/кг сырого веса), в районе озера Гурон (с 13,8 до 87,6 мкг/кг сырого веса) и в районе озера Онтарио (с 3,8 до 112,1 мкг/кг сырого веса). В то же время это увеличение не было столь резким, как рост концентрации тетрабромированных и пентабромированных соединений семейства БДЭ.

Wakeford et al. (2002) исследовали яйца диких птиц на западе и севере Канады в период с 1983 по 2000 год. Они определили, что суммарное содержание гексабромированных и гептабромированных соединений семейства БДЭ в яйцах большой голубой цапли (*Ardea herodias*) составляет от 0,148 до 52,9 мкг/кг сырого веса; в яйцах глупыша (*Fulmarus glacialis*), обитающего в канадской части Арктики – от 0,03 до 0,68 мкг/кг сырого веса, а в яйцах толстоклювой кайры (*Uria lomvia*) (в канадской части Арктики) – от 0,009 до 0,499 мкг/кг сырого веса. Исследователи брали пробы на содержание октабромированных, нонабромированных и декабромированных соединений семейства БДЭ, однако ни в одной из них эти соединения обнаружены не были (предел обнаружения не уточняется).

Пространственно-временные и межвидовые тенденции изменения концентрации ПБДЭ определялись путем изучения яиц морских и пресноводных видов птиц в провинции Британская Колумбия (Канада). Динамические тенденции изменения концентрации исследовались в 1983-2002 годах путем анализа яиц большой голубой цапли (*Ardea herodias*) в устье реки Фрейзер, а также путем анализа яиц ушастого баклана (*Phalacrocorax auritus*) в морской экосистеме пролива Джорджия в 1979-2002 годах. Был отмечен экспоненциальный рост концентрации ПБДЭ, причем она удваивалась каждые 5,7 лет в яйцах как цапли, так и баклана. Соотношение между различными ПБДЭ оставалось относительно стабильным на протяжении большинства лет и на большинстве участков пробоотбора: БДЭ-47 > 100 > 99 > 153 > 154 > 28 > 183. Это было истолковано как свидетельство того, что основным источником загрязнения являются производимые в технических целях составы пентаБДЭ, а вторым по важности источником загрязнения являются различные составы октаБДЭ. Произведенное дополнительное исследование яиц с использованием более точного метода анализа выявило присутствие до 9 других соединений данного ряда, включая БДЭ-209 (в диапазоне 0,9-1,8 мкг/кг), что свидетельствовало о воздействии со стороны соединений группы декаБДЭ и их поглощении в пищевых цепях в Северной Америке (Elliot et al., 2005).

Недавно проведенное исследование (Bugreau et al., 2006) продемонстрировало наличие соединений от гексабромированных до нонабромированных БДЭ в биотических пробах (зоопланктон, шпроты, селедка и лосось), отобранных в Балтийском море и Северной Атлантике.

2.3.7 Организм человека

В ходе исследования, проведенного ЕК (2003 год), была получена определенная информация об уровнях содержания компонентов к-октаБДЭ в пробах, взятых у людей, включая пробы материнского молока, крови и жировой ткани. В целом наблюдалась значительная вариативность анализов, взятых у различных индивидуумов, однако сообщалось и о существенных различиях между контрольной группой населения и группами, подверженными воздействию соответствующих веществ в силу своей профессиональной деятельности.

Недавно проведенное исследование (Toms et al., 2007) показало, что значения концентрации ПБДЭ (18 родственных соединений в диапазоне от БДЭ-17 до БДЭ-183) в пробах материнского молока, отобранных в Австралии, были ниже значений, полученных в Северной Америке, но превышали соответствующие показатели анализов, сделанных в Европе и Азии.

Thomsen et al., 2007 изучили архивные данные об уровнях концентрации ПБДЭ в 21 партии образцов сыворотки крови, взятых у населения Норвегии с 1977 по 2003 год. В пробах сыворотки, взятых у мужчин (в возрасте 40-50 лет), суммарное содержание семи соединений семейства ПБДЭ (-28, -47, -99, -100, -153, -154 и -183) увеличилось с 0,5 нг/г липидной массы (в 1977 году) до 4,8 нг/г липидной массы (в 1998 году). В 1999-2003 годах показатель концентрации ПБДЭ, судя по всему, стабилизировался.

По итогам исследования, проведенного Fernandez et al., 2007, сообщалось об обнаружении соединений ПБДЭ в жировых тканях у испанских женщин. Средние уровни Σ ПБДЭ (БДЭ-28, -75, -71, -47, -66, -77, -100, -119, -99, -85, -154, -153, -138 и -183) составили, соответственно, 3,85 и 0,36 нг/г липидной массы. Среди родственных соединений группы ПБДЭ наиболее часто встречались в значительных количествах БДЭ-153, -47, -183, -99 и -100, на долю которых в общей сложности приходилось 96% общего содержания ПБДЭ в жировой ткани. Значения концентрации ПБДЭ у этой группы населения были

аналогичны значениям, полученным в результате исследований среди всего населения Испании, а также населения Швеции и Бельгии, однако ниже значений, выявленных в ходе исследований в других западных странах.

Концентрация ПБДЭ исследовалась в рамках анализа образцов человеческой сыворотки, взятых у 23 доноров в Веллингтоне (Новая Зеландия). Значения концентрации, определявшиеся как сумма долей БДЭ-47, -99, -100, -153, -154 и -183 (Σ ПБДЭ), составляли в среднем 7,17 нг Σ ПБДЭг (липидов)⁻¹ и таким образом укладывались в диапазон значений, полученных в результате анализа проб, взятых у европейцев, но были ниже значений, полученных в Австралии и Северной Америке (Harrad et al., 2007).

В рамках исследования, проведенного в Бельгии, на основе установленных уровней содержания ПБДЭ в различных мясомолочных и рыбных продуктах было рассчитано среднесуточное значение поглощения вышеуказанных веществ с потребляемой пищей. Согласно расчетам, количество всех ПБДЭ, поступающих в организм с пищей, составляло от 23 до 48 нг/сутки. Основным источником совокупного суточного поступления в организм ПБДЭ являлись рыбные продукты (около 40%), учитывая высокую степень концентрации ПБДЭ в этой категории продуктов, хотя в Бельгии они составляют лишь незначительную часть рациона питания. На долю мясных продуктов приходится около 30% совокупного количества ПБДЭ, поступающих в организм человека с пищей. Доля молочных продуктов и яиц в этом показателе несколько меньше (менее 30%, Voorspoels et al., 2007).

Schuhmacher et al. провели в 2007 году исследование, в рамках которого сравнили данные по количеству ПБДЭ, поступающих в организм человека с пищей, с результатами анализа проб, взятых у населения районов, прилегающих к объекту по сжиганию опасных отходов (ОСО) в Испании. Результаты этого исследования свидетельствуют о том, что попадание ПБДЭ в организм человека с пищей является более серьезным фактором воздействия на здоровье, чем проживание вблизи ОСО. Количество ПБДЭ, потребляемых среднестатистической взрослой женщиной, проживающей в городском или промышленном районе, составляет 72 и, соответственно, 63 нг/сутки. Выявленные в ходе этого исследования средние значения концентрации ПБДЭ составили 2,2 и 2,5 нг/г жировой массы у женщин, проживающих в городских и, соответственно, промышленных зонах. Аналогичные результаты были получены и в ходе исследования, проведенного в Корее (Lee et al., 2007).

Таким образом, воздействие компонентов к-октаБДЭ в отдаленных районах подтверждено, и, исходя из имеющейся информации, его надо считать следствием сочетания выбросов и переноса в окружающей среде к-октаБДЭ, к-пентаБДЭ (в случае гексаБДЭ) и к-декаБДЭ (в случае нонаБДЭ), а также дебромирования декаБДЭ в окружающей среде, включая биоту. Имеющейся информации недостаточно для количественной оценки этих процессов. Помимо различий в методах потребления пищи существует ряд дополнительных усложняющих проблему факторов, которые связаны с конкретными видовыми особенностями и различиями в распределении изомеров ПБДЭ в естественной природной среде. К этим факторам, в частности, относятся присущие конкретным видам различия в механизмах усвоения, метаболизма и очищения организма от различных изомеров, даже в случае соединений одной и той же степени бромирования.

Измеренные уровни содержания гексабромированных и гептабромированных компонентов к-октаБДЭ в биоте в удаленных районах, очевидно, являются лучшей информационной основой для оценки воздействия, оказываемого в результате переноса этих химических веществ через окружающую среду на большие расстояния. Knudsen et al в 2005 году провели обзор динамических тенденций изменения содержания ПБД в яйцах трех видов птиц в трех местах по данным трех пробоотборов (с 1983 по 2003 год) на севере Норвегии. Географические различия наблюдались лишь в случае гексаБДЭ-153, а рост установленных значений концентрации за период с 1983 по 2003 год отмечался в случае гексаБДЭ-153, -154 и гептаБДЭ-183. Средние значения составляли примерно 1 мкг/кг сырого веса по каждому изомеру, а максимальные значения, превышающие 10 мкг/кг сырого веса, отмечались в случае БДЭ-154 и -183. Межвидовые различия могут объясняться разницей в образе питания и путях миграции. В целом значения концентрации были ниже, чем те, о которых сообщалось применительно к аналогичным видам, обитающим в промышленных зонах, и чем значения, отмеченные у наземных хищных птиц. Присутствие гекса- и гептаБДЭ в тканях рыб, обитающих в удаленных альпийских озерах в Швейцарии (Schmid et al., 2007), которое, согласно представленному докладу, объясняется атмосферным осаждением, подтверждает способность этих соединений к переносу через атмосферу на большие расстояния.

Оценка данных по окта- и нонаБДЭ носит менее определенный характер. Эти соединения обнаружены в биоте, но не в пробах, взятых в удаленных районах. Однако относительно низкое содержание этих соединений семейства БДЭ в составе производимых в коммерческих целях смесей (диаграмма 1 показывает, что относительное содержание нона- и октаБДЭ на порядок и, соответственно, на два порядка ниже, чем содержание декаБДЭ) и ограниченная способность к биоаккумуляции ввиду особенностей

метаболизма (что может быть связано с дебромированием) могут потребовать снижения пределов обнаружения, с тем чтобы можно было провести более точную оценку, чем в ходе предыдущих исследований.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что несмотря на свой большой молекулярный размер, компоненты к-октаБДЭ обладают способностью преодолевать клеточную мембрану и аккумулироваться в биоте. Хотя информация и носит ограниченный характер, она указывает на возможное существование значительных межвидовых различий в механизмах поглощения и метаболизма, в том числе и в случае искусственного ввода в организм. Поэтому чрезвычайно важно понять токсикокинетику этих химических веществ при экологически значимых уровнях концентрации. Этими различиями могут объясняться расхождения в оценке способности к биоусилению в различных трофических цепях.

Как и в случае других химических веществ с аналогичными свойствами, процессы старения предположительно ведут к снижению биологической доступности; данная гипотеза косвенно подтверждается результатами опытов с обитающими в осадочных слоях организмами, в ходе которых сравнивались данные по биоаккумуляции в условиях специально загрязненных отложений с данными по биоаккумуляции под воздействием загрязненных твердых веществ биологического происхождения.

2.4 Оценка опасности по критическим параметрам

2.4.1 Экспериментальные исследования

2.4.1.1 Водные организмы

В докладе ЕС с оценкой рисков (ЕК, 2003) представлены результаты серии исследований по рассматриваемой смеси, производимой в коммерческих целях, и делается вывод о том, что применительно к водной среде было бы разумно предположить, что при различных значениях концентрации данного вещества вплоть до предельного уровня его растворимости в воде оно едва ли способно оказывать какое-либо негативное воздействие на водные организмы. Следует, однако, отметить, что, во-первых, водные организмы также подвергаются воздействию при питании и/или в результате контакта с осадочными отложениями и что, во-вторых, для вынесения столь решительного заключения по таким химическим веществам, как ПБДЭ, необходимы исследования, охватывающие несколько поколений или по крайней мере полный жизненный цикл соответствующих видов в трех таксономических группах, включая широкий спектр сублетальных последствий воздействия, информация о чем в настоящее время отсутствует.

2.4.1.2 Бентические организмы

На данный момент имеются данные двух 28-дневных исследований воздействия осадочных отложений, обработанных продуктом к-октаБДЭ, на *Lumbriculus variegatus* (Great Lakes Chemical Corporation 2001a, b). Эти исследования не выявили каких-либо статистически значимых последствий воздействия с точки зрения выживания, воспроизводства или развития особей указанного вида при наивысших значениях использовавшейся в опытах концентрации (1 272 мг/кг с.в. и 1 340 мг/кг с.в. при коэффициенте поглощения кислорода донными отложениями 2,4% и 5,9%, соответственно). Кинетические данные исследования Ciparis and Hale (2005) подтверждают расчетные данные по воздействию и биоаккумуляции в таких условиях.

2.4.1.3 Почвенные организмы

Исследование, в ходе которого земляные черви *Eisenia fetida*, помещенные в искусственную почву, подвергались в течение 56 дней воздействию производимой в коммерческих целях смеси октаБДЭ при значениях концентрации до 1 470 мг/кг с.в. (замеренная концентрация в отложениях с коэффициентом поглощения кислорода 4,7%) (Great Lakes Chemical Corporation 2001c), не выявило каких-либо последствий в плане выживания и развития червей.

В ходе 21-дневного исследования на предмет всхожести и роста на искусственной суглинистой почве кукурузы сахарной (*Zea mays*), лука репчатого (*Allium cepa*), райграса пастбищного (*Lolium perenne*), огурцов (*Cucumis sativa*), культурной сои (*Glycine max*) и томатов (*Lycopersicon esculentum*) оценивалась токсичность воздействия на эти растения к-октаБДЭ (Great Lakes Chemical Corporation 2001d). Не было отмечено никаких статистически значимых последствий для любого из упомянутых видов в периоды между обработкой и контрольными пробами с точки зрения всхожести, выживания и роста растений при любых задававшихся в ходе эксперимента значениях концентрации (вплоть до 1 190 мг/кг с.в.).

2.4.1.4 Млекопитающие и птицы

Наименьшее отмеченное значение УННВ, составляющее 2 мг/кг в сутки и рассчитанное с учетом незначительной фетотоксичности при 5 мг/кг в сутки (значение, считающееся реальным в докладе ЕС) или 5 мг/кг веса тела в сутки с учетом увеличения веса печени и снижения скорости прироста веса тела в группе подопытных вынашивающих плод животных и с учетом замедления формирования костного скелета у плода при 15 мг/кг веса тела в сутки (для тех аналитиков, которые не считают актуальным незначительное фетотоксическое воздействие) было обосновано Breslin et al. (1989) в рамках исследования токсичности, влияющей на развитие организма, проводившегося с использованием Saytex 111 применительно к новозеландским белым кроликам, которым это вещество вводилось принудительно с питанием в период с 7 по 19 день после зачатия.

Были описаны последствия по другим параметрам при более низких значениях концентрации, в том числе:

- значительное усиление ЭФН-детоксификации, и *p*-нитроанизольного ЭРОД и процесса деметилирования у самцов крыс линии Спраг-Доли при пероральном приеме дозы препарата ОБДЭ в 0,60 мг/кг веса тела в день в течение 14 суток;
- зависящее от дозы истощение запасов тироксина T_4 в сыворотке и повышенная пентоксирезорурфин-*O*-деэтилазная активность (ПРОД) в крысах, получавших дозу производимого в коммерческих целях состава октаБДЭ, равную 10 или более мг/кг веса тела в сутки (Zhou et al. 2001);
- отдаленные нейротоксические последствия. Неонатальные мыши, которым на десятый день после рождения однократно вводилась доза 0,45 мг БДЭ-153 на килограмм веса тела, при проверке на втором, четвертом и шестом месяцах жизни демонстрировали изменения в моторике. Кроме того, у взрослых особей оказались затронутыми способность к пространственному обучению и функция памяти (Viberg et al., 2001);
- исследование, проведенное Eriksson et al. (2002), подтвердило нейротоксические последствия (отклонения в поведенческой реакции) у самцов мышей в период развития при приеме дозы БДЭ-153 от 0,45 до 9,0 мг на килограмм веса тела на десятый день жизни. Наблюдавшиеся последствия были сопоставимы с теми, которые отмечались при вводе дозы ПХД-153, что навело авторов на мысль о том, что между этими двумя соединениями возможно нейротоксическое взаимодействие;
- такие же нейротоксические последствия наблюдались после однократной пероральной дозы нонаБДЭ-206 или октаБДЭ-203, вводившейся на третий или десятый день после рождения, или дозы ББДЭ-183; наблюдались отклонения в спонтанном поведении, приводившие к нарушениям процесса приобретения безусловных рефлексов и к гиперактивности у взрослых особей, достигших двухмесячного возраста (Viberg et al., 2006);
- Fernie et al. (2005) отмечали иммуномодулирующие последствия у гнездящихся в неволе особей американской пустельги (*Falco sparverius*). В яйца в каждой кладке, распределенные в порядке их откладывания, вводилась доза сафлорового масла или вещества из семейства пентабромированных дифенилэфиров (БДЭ-47, -99, -100 и -153), растворенного в сафлоровом масле (18,7 мг ПБДЭ на яйцо). В течение 29 дней птенцам вводилась та же самая смесь ПБДЭ (15,6+/-0,3 нг/г веса тела в сутки), в результате чего концентрация ПБДЭ в организме подвергавшихся воздействию птиц (86,1+/-29,1 нг/г сырого веса) в 120 раз превышала соответствующий показатель в контрольной группе птиц (0,73+/-0,5 нг/г сырого веса). У птиц, подвергавшихся воздействию ПБДЭ, отмечалась более резкая ФГА-реакция (иммунная реакция через Т-лимфоциты), что являлось негативным следствием повышения концентрации БДЭ-47, но при этом отмечалось снижение реакции вызываемой антителами, что позитивно связывалось с ростом концентрации БДЭ-183. Имели место также структурные изменения в ткани селезенки (уменьшение числа герминальных центров), в синовиальной сумке (снижение апоптоза) и в тимусе (увеличение числа макрофагов), а также отмечалась негативная связь между соматическим индексом селезенки и ПБДЭ, а также между соматическим индексом синовиальной сумки и БДЭ-47. У птиц, обитающих в природе, иммуномодулирующие последствия воздействия ПБДЭ могут проявляться в более острой форме, когда птицы подвергаются экологическому стрессу;
- Fernie et al. в 2006 году также сообщили применительно к тем же видам птиц и условиям проведения эксперимента, что воздействие, которому подвергались птицы, не отразилось на успешности выведения птенцов и процесса их оперения. Подвергшиеся воздействию ПБДЭ

птенцы были крупнее (вес, кости, перья), поскольку они набирали вес быстрее и потребляли больше корма, причем последнее было связано с концентрацией ПБДЭ в их организме. Наибольшее воздействие на рост птенцов оказывал БДЭ-100, позитивно влияя на размер, прибавку в весе и потребление корма. Повышенная концентрация БДЭ-183 и -153 способствовала удлинению костей, а концентрация ПДЭ-99 – увеличению длины перьев. Увеличение размера птиц, подвергшихся воздействию ПБДЭ, может негативно сказаться на их костной структуре и привести к увеличению энергозатрат организма;

- проведенные в лабораторных условиях исследования показывают, что БДЭ (включая гексаБДЭ-153) воздействуют на протеинкиназу С (ПКС) и гомеостаз кальция в культурах церебральных нейронов так же, как это делает структурно родственной им полихлорированный дифенил (ПХД) (Kodavanti et al., 2005).

Хотя эти исследования не позволяют дать количественную оценку, они свидетельствуют о необходимости изучения долгосрочных и отдаленных последствий, а также конкретных механизмов действия при оценке потенциального негативного воздействия на здоровье людей и экосистемы.

2.4.2 Данные мониторинга последствий

Имеется несколько научных исследований, в которых наблюдаемые на местах последствия для популяций сопоставляются с измеренными значениями концентрации химических веществ, обладающих характеристиками СОЗ, включая соединения БДЭ в диапазоне от гексабромированных до наонабромированных, у особой различных биологических видов.

К сожалению, обитающие в естественных условиях популяции подвергаются комбинированному воздействию целого спектра ПБДЭ, а также других схожих с ними бромированных и хлорированных стойких загрязнителей, и при нынешнем уровне знаний эпидемиологические исследования могут лишь выявлять взаимосвязи, но не устанавливать причинно-следственную зависимость между воздействием/аккумуляцией компонентов смесей октаБДЭ, производимых в коммерческих целях, и потенциально негативными последствиями, наблюдаемыми в природе.

Аналогичная ситуация наблюдается и в том, что касается данных о здоровье людей; пока не появилось никаких исследований, однозначно свидетельствующих об опасности, которую представляют для людей вещества из семейства БДЭ, от гексабромированных до наонабромированных, при экологически существенных уровнях воздействия.

3. ОБОБЩЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ

Количественная оценка конкретных рисков, связанных с к-октаБДЭ, невозможна ввиду присутствия его компонентов в производимых в коммерческих целях пентабромированных и декабромированных смесях и из-за нехватки информации; это, в частности, касается отсутствия информации, подкрепляющей количественную оценку роли процесса дебромирования, и отсутствия надежного массива токсикологической и экотоксикологической информации по данной смеси и ее компонентам; для оценки рисков, связанных с тем или иным кандидатом в СОЗ, считается необходимым учет условий долгосрочного малоинтенсивного воздействия и сублетальных параметров.

В настоящей характеристике рисков соединения семейства БДЭ от гексабромированных до наонабромированных рассматривались как требующие внимания компоненты в составе к-октаБДЭ. Следует отметить, что в составе производимых в коммерческих целях смесей присутствуют и другие БДЭ, в том числе те, которые содержатся в к-пентаБДЭ и к-декаБДЭ. Имеющаяся информация касается менее 10 соединений этого рода и нескольких смесей из общего числа, в которое теоретически могут входить 80 различных родственных соединений.

Стойкость вышеназванных ПБДЭ в окружающей среде хорошо задокументирована. Единственными выявленными на сегодняшний день реальными путями разложения этих веществ являются процессы фотолиза, анаэробной деградации и метаболизма в биоте, суть которых состоит в дебромировании и трансформации в другие БДЭ, которые могут обладать более высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции.

Способность к биоаккумуляции зависит от степени бромирования. ГексаБДЭ проявляет значительную способность к биоконцентрации и биоусилению; гептаБДЭ претерпевает биоусиление, проходя через пищевую цепь, однако в гораздо меньшей степени, чем можно было бы ожидать на основе коэффициента K_{ow} . Окта- и наонаБДЭ встречаются в биоте, но не было отмечено какого-либо их биоусиления в пищевой цепи. Различия между результатами наблюдений и расчетами на основе

коэффициента K_{ow} объясняются метаболическими процессами и/или сниженной биологической доступностью. Растет число научных свидетельств того, что метаболические процессы способствуют преобразованию одних БДЭ в другие путем дебромирования.

Данные мониторинга биоты в отдаленных районах касаются гекса- и гептаБДЭ и являются наилучшим подтверждением возможности переноса компонентов к-октаБДЭ на большие расстояния. Теоретически их присутствие можно было бы также объяснить переносом декаБДЭ и его последующим дебромированием. Нереалистично, однако, полагать, что этот процесс можно объяснить лишь дебромированием декаБДЭ без учета такого дополнительного фактора, как перенос других соединений этого ряда. Роль переноса через атмосферу нашла свое подтверждение применительно к гекса- и гептаБДЭ благодаря их обнаружению в альпийских озерах.

К сожалению, имеющаяся информация о токсичности и экотоксичности спектра дифенилэфиров от гексабромированных до нонабромированных носит весьма ограниченный характер и недостаточна для составления надежной токсикологической и экотоксикологической характеристики каждого изомера, смесей изомеров и смесей, производимых в коммерческих целях.

Никаких значимых последствий воздействия не было обнаружено при проведении лабораторных исследований в водной среде, отложениях и в почве; однако измеряемые параметры и условия воздействия, задаваемые в этих исследованиях, очевидно, недостаточны для надлежащей оценки таких химических веществ, как соединения группы БДЭ от гексабромированных до нонабромированных. Опыты по выявлению экотоксичности этих видов химических веществ по возможности должны охватывать несколько поколений или по крайней мере полный жизненный цикл одного поколения, а измеряемые параметры должны включать сублетальные последствия, связанные с аккумуляцией ПБДЭ и возвращением их в активное состояние в критические периоды развития и воспроизводства соответствующего биологического вида, а также экологически актуальные последствия метаболических изменений. Кроме того, следует учитывать все экологически значимые пути воздействия. Проведившиеся до сих пор исследования этим критериям не удовлетворяют.

Имеющийся массив данных по млекопитающим и птицам содержит относящуюся к этим вопросам информацию. Самое низкое установленное значение УННВ по традиционным параметрам составляет 2-5 мг/кг веса тела в сутки и рассчитано с учетом незначительной фетотоксичности и увеличения веса печени при снижении темпов прироста веса тела в группе подопытных животных, находящихся в стадии вынашивания плода, и с учетом замедления формирования скелета у плода. Эти факторы важны с точки зрения оценки воздействия на здоровье людей и окружающую среду, и поэтому их целесообразно использовать при оценке рисков для людей и животного мира. В то же время поступающая дополнительная информация вызывает также озабоченность относительно эффективности указанных традиционных параметров с точки зрения токсикологических свойств всего ряда соединений, от гексабромированных до нонабромированных, встречающихся в организмах млекопитающих и других позвоночных.

Особого внимания требуют иммунотоксикологические последствия и, в частности, отдаленные нейротоксические последствия после введения однократной дозы вещества. Хотя при нынешнем уровне информации невозможно дать количественную оценку этим последствиям в плане их потенциальной опасности для здоровья людей и для экосистем, имеющиеся данные наблюдений требуют тщательного анализа. Конечно, дозы, при которых становятся заметными последствия, значительно превышают уровни воздействия в отдаленных районах, рассчитанные на основе данных текущего мониторинга того или иного отдельно взятого соединения этого ряда. Однако в ходе наблюдений отмечалось воздействие, оказываемое различными соединениями данной группы, и в условиях реальной окружающей среды воздействие оказывается смесью различных ПБДЭ. Имеющейся информации недостаточно для определения того, может ли такое воздействие давать кумулятивный или даже синергический эффект, когда оно носит комплексный характер. Расхождения между последствиями, наблюдаемыми в лабораторных условиях, и расчетными уровнями перорального воздействия при полевых исследованиях (на основе данных мониторинга) не столь значительны, когда суммируются данные по различным изомерам/гомологам. McDonald (2005) рассчитал значение критической концентрации гексаБДЭ-153 как равное 2000 мкг/кг липидной массы на основе определенного Viberg et al 2003 значения УННВ в 0,45 мг/кг и предусматривает "зазор безопасности", равный 7, между этим уровнем и 95-й процентилей суммарных значений концентраций ПБДЭ в организмах американцев. Следует отметить, что концентрация гексаБДЭ-153, близкая этому значению, была обнаружена у ряда биологических видов и в нескольких географических районах (см. обзор Canada info 2), а совокупное значение концентраций ПБДЭ нередко существенно превышает этот порог.

Разложение ПБДЭ в окружающей среде и биоте имеет ключевое значение, поскольку высокбромистые соединения этого ряда преобразуются в низкбромистые и, возможно, более токсичные. Такая возможность была продемонстрирована применительно к дебромированию декаБДЭ и ряда

компонентов к-октаБДЭ (см. ссылки выше), но вопросы, касающиеся того, в какой мере разные ПБДЭ повержены деградации в различных условиях, и роли метаболизма в определении способности к биоаккумуляции, а также вопросы идентификации тех или иных родственных соединений, которые могут образовываться в результате высвобождения брома, являются предметом активных исследований. КРСОЗ необходимо будет анализировать новые результаты по мере их появления в рассматриваемой литературе.

Растет число свидетельств того, что ПБДЭ и ПХД обладают аналогичными токсикологическими свойствами и, соответственно, связанные с ними риски и озабоченности также схожи между собой, хотя, как представляется, механизм действия ПБДЭ точнее было бы охарактеризовать как независимый от рецепторов AhR, поскольку ПБДЭ вступают в соединения, но не активируют через связь с AhR ядерно-протеиновый (XRE) транслокаторный комплекс (Peters et al., 2006) и, судя по всему, способны повышать активность изоферментов CYP2B и CYP3A у крыс при дозах, аналогичных дозам ПХД-153 недиксинного типа (Sanders et al., 2005). Поскольку такие свойства к-октаБДЭ, как стойкость, способность к биоаккумуляции и к переносу на дальние расстояния хорошо задокументированы, подтверждение эквивалентного характера рисков, связанных с этими двумя группами веществ, должно быть достаточным основанием и для подтверждения опасностей, связанных с переносом на большие расстояния.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка рисков для человека и окружающей среды, связанных с производимым в коммерческих целях октаБДЭ и обусловленных его способностью к переносу на дальние расстояния является нелегкой задачей, поскольку этот коммерческий продукт представляет собой смесь компонентов, обладающих разными свойствами и характеристиками, может также попадать в окружающую среду в качестве компонента других коммерческих продуктов из семейства ПБДЭ и, кроме того, может образовываться в окружающей среде за счет дебромирования производимого в коммерческих целях декаБДЭ.

Хотя производство к-октаБДЭ в развитых странах прекращено, и нет свидетельств того, что это химическое вещество производится где-либо еще, следует отметить, что данный продукт все еще присутствует в некоторых изделиях и попадает в окружающую среду в процессе их эксплуатации и утилизации. Компьютерное моделирование и замеренные уровни содержания в осадках сточных вод свидетельствуют о том, что нынешний уровень эмиссии все еще велик.

Стойкость соединений группы БДЭ, от гексабромированных до нонабромированных, хорошо задокументирована, и основной путь их распада, заключающийся в преобразовании путем дебромирования в другие БДЭ, также вызывает озабоченность. Способность некоторых компонентов к-октаБДЭ к биоаккумуляции и к биоусилению в некоторых трофических цепях также достаточно хорошо задокументирована и подтверждена значительной схожестью результатов, полученных в ходе полевых наблюдений в рамках программ мониторинга и в ходе токсикокинетических исследований. Данные мониторинга в отдаленных районах подтверждают возможность переноса на большие расстояния и, во всяком случае применительно к некоторым соединениям этой группы, вероятность распространения в атмосфере в ходе этого процесса.

Наибольшую трудность, по-видимому, представляет оценка потенциальных опасностей, связанных с производимой в коммерческих целях смесью и ее компонентами. Имеется ряд традиционных экотоксикологических и токсикологических исследований, в рамках которых не было выявлено никаких последствий даже при нереалистично высоких значениях концентрации. Однако углубленный анализ этих исследований с учетом, в частности, свойств и токсикокинетики ПБДЭ говорит о том, что схема проведения опытов, условия воздействия и измеряемые параметры не отвечают требованиям надлежащей оценки этих видов химических веществ. Поэтому к факту отсутствия данных о каких-либо последствиях, выявленных в ходе этих исследований, следует подходить с осторожностью. Кроме того, проведенные предметные исследования выявили конкретные опасности, такие, как долгосрочная нейротоксичность и иммунотоксичность, которые могут играть особо важную роль при оценке рисков как для здоровья людей, так и для экосистем.

Учитывая имеющиеся данные, дополнительные озабоченности, связанные с процессом преобразования в токсичные БДЭ путем дебромирования, растущее число свидетельств схожести этих химических веществ с другими СОЗ (аналогичные свойства у ПБДЭ и ПХД; взаимосвязи с диоксинами и фуранами), а также то, что согласно подпункту 7 а) статьи 8 Конвенции отсутствие полной научной определенности не должно препятствовать продвижению предложения, делается вывод о том, что компоненты к-октаБДЭ в диапазоне от гексабромированных до нонабромированных могут в результате переноса в окружающей среде на большие расстояния вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья человека и/или окружающей среды, которые требуют глобальных действий.

ЛИТЕРАТУРА

- Alaee M, Luross J, Sergeant DB, Muir DCG, Whittle DM, Solomon K, 1999. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Canadian environment. *Organohalogen Compounds*. 40: 347-350.
- Allchin CR, Law RJ, Morris S, 1999. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environmental Pollution* 105: 195-207.
- Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Tarazona, JV 2006. Calibration of biomagnification model. Kinetic Behaviour Of Several Compounds In *Mytilus edulis* and *Sparus aurata* After Oral Exposure. LRI Programme Environment: persistence, bioaccumulation & toxicity. Project No: ECO-1AINIA-1100. Milestone Report.
- Bergander L, Kierkegaard A, Sellström U, Widequist U, de Wit C, 1995. Are brominated flame retardants present in ambient air? Poster presentation, 6th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Smygehuk, September 17-20.
- Breivik K, Wania F, Muir DC, Alaee M, Backus S, Pacepavicius G, 2006. Empirical and modeling evidence of the long-range atmospheric transport of decabromodiphenyl ether. *Environ Sci Technol*. 40:4612-8.
- Breslin WJ, Kirk HD, Zimmer MA, 1989. Teratogenic evaluation of a polybromodiphenyl oxide mixture in New Zealand White rabbits following oral exposure. *Fundamental and Applied Toxicology* 12:151-157.
- Burreau S, Zebuhr Y, Broman D, Ishaq R, 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55:1043-52.
- Burreau S, Zebuhr Y, Broman D, Ishaq R, 2006. Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean. *Sci Total Environ*. 366:659-72
- Cheng H, Zhang G, Jiang JX, Li X, Liu X, Li J, Zhao Y, 2007. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment* 41: 4734-47.
- Ciparis S, Hale RC, 2005. Bioavailability of polybrominated diphenyl ether flame retardants in biosolids and spiked sediment to the aquatic oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. *Environ Toxicol Chem*. 24:916-25.
- CITI, 1982. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, CITI, Tokyo.
- de Wit CA, Alaee M, Muir DCG, 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere* 64:209-233
- Drouillard KG, Chan S, O'rourke S, Douglas Haffner G, Letcher RJ, 2007. Elimination of 10 polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners and selected polychlorinated biphenyls (PCBs) from the freshwater mussel, *Elliptio complanata*. *Chemosphere*. [Epub ahead of print].
- Drouillard KG, Fernie KJ, Letcher RJ, Shutt LJ, Whitehead M, Gebink W and Bird DM, 2007. Bioaccumulation and biotransformation of 61 polychlorinated biphenyl and four polybrominated diphenyl ether congeners in juvenile american kestrels (*Falco sparverius*). *Environ. Toxicol. Chem*. 26:313-324.
- EC. 2003. European Union risk assessment report. Diphenyl ether, octabromo derivative. CAS No.: 32536-52-0. EINECS No.: 251-087-9. Risk assessment. Final report, ECB-JRC, Ispra.
- Eljarrat E, De La Cal A, Larrazabal D, Fabrellas B, Fernández-Alba AR, Borrull F, Marce M, Barceló D, 2005. Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain. *Environ. Pollut*. 136:493-501.
- Elliot JE, Wilson LK, Wakeford B, 2005. Polybrominated diphenyl ether trends in eggs of marine and freshwater birds from British Columbia, Canada 1979-2002. *Environ. Sci. Technol*. 39:5584-91.
- Environment Agency Japan, 1991. Chemicals in the Environment. Report on Environmental Survey and Wildlife Monitoring of Chemicals in F.Y. 1988 & 1989. Office of Health Studies, Department of Environmental Health, Environment Agency Japan. March 1991.
- Environment Agency UK, 1997. Report on the Monitoring of Brominated Flame Retardants in the Environment. The Environment Agency, Bath, United Kingdom.
- Environment Canada, 2004. Environment Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Draft for public comments, February 2004.

- Eriksson J, Jakobsson E, Marsh G, Bergman Å, 2001. Photo decomposition of brominated diphenyl ethers in methanol/water. Abstracts. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. BFR 2001 Stockholm. May 14-16. Stockholm University, Sweden. p. 203-206.
- Eriksson P, Viberg H, Fischer C, Wallin M, Fredriksson A, 2002. A comparison on developmental neurotoxic effects of hexabromocyclododecane, 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabromodiphenyl ether (PBDE 153) and 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153). *Organohalogen Compounds* 57: 389-390.
- Evenset A, Christensen GN, Carroll J, Zaborska A, Berger U, Herzke D, Gregor D, 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. *Environ. Pollut.* 146:196-205.
- Fernandez MF, Araque P, Kiviranta H, Molina-Molina JM, Rantakokko P, Laine O, Vartiainen T, Olea N, 2007. PBDEs and PBBs in the adipose tissue of women from Spain. *Chemosphere* 66:377-383.
- Fernie KJ, Laird Shutt J, Ritchie IJ, Letcher RJ, Drouillard K, Bird DM, 2006. Changes in the growth, but not the survival, of American kestrels (*Falco sparverius*) exposed to environmentally relevant polybrominated diphenyl ethers. *J Toxicol Environ Health A.* 69:1541-54.
- Fernie KJ, Mayne G, Shutt JL, Pekarik C, Grasman KA, Letcher RJ, Drouillard K, 2005. Evidence of immunomodulation in nestling American kestrels (*Falco sparverius*) exposed to environmentally relevant PBDEs. *Environ Pollut.* 138:485-93.
- Gaul S, Von der Recke R, Tomy G, Vetter W, 2006. Anaerobic transformation of a technical brominated diphenyl ether mixture by super-reduced vitamin B12 and dicyanocobinamide. *Environ Toxicol Chem.* 25:1283-90.
- Gerecke, AC, Hartmann PC, Heeb NV, Kohler H-PE, Giger W, Schmid P, Zennegg M, Kohler M, 2005. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environ. Sci. Technol.* 39:1078-1083.
- Gevao B, Beg MU, Al-Ghadban AN, Al-Omair A, Helaleh M, Zafar J, 2006. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in coastal marine sediments receiving industrial and municipal effluents in Kuwait. *Chemosphere.* 62:1078-86.
- Great Lakes Chemical Corporation. 2001a. Octabromodiphenyl ether: A prolonged sediment toxicity test with *Lumbriculus variegatus* using spiked sediment with 2% total organic carbon. Final Report. Wildlife International Ltd. Project Number: 298A-112, February 2001.
- Great Lakes Chemical Corporation. 2001b. Octabromodiphenyl ether: A prolonged sediment toxicity test with *Lumbriculus variegatus* using spiked sediment with 5% total organic carbon. Final Report. Wildlife International Ltd. Project Number: 298A-113, February 2001.
- Great Lakes Chemical Corporation. 2001c. Effect of octabromodiphenyl oxide on the survival and reproduction of the earthworm, *Eisenia fetida*. ABC Laboratories, Inc. Report. ABC Study No. 46419, December 2001.
- Great Lakes Chemical Corporation. 2001d. Octabromodiphenyl oxide: A toxicity test to determine the effects of the test substance on seedling emergence of six species of plants. Final Report. Wildlife International, Ltd. Project Number: 298-103, August 2001.
- Harrad S, Porter L, 2007. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in blood serum from New Zealand. *Chemosphere* 66:2019-2023.
- Hassanin A, Breivik K, Meijer SN, Steinnes E, Thomas GO, Jones KC, 2004. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science and Technology* 38:738-745.
- He J, Robrock KR, Alvarez-Cohen L, 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environ Sci Technol.* 40:4429-34.
- Isosaari P, Lundebye AK, Ritchie G, Lie O, Kiviranta H, Vartiainen T, 2005. Dietary accumulation efficiencies and biotransformation of polybrominated diphenyl ethers in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Food Addit Contam.* 22:829-37.
- Kierkegaard A, Asplund L, de Wit CA, McLachlan MS, Thomas GO, Sweetman AJ, Jones KC, 2007. Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows. *Environ Sci Technol.* 41:417-23.
- Kodavanti PR, Ward TR, Ludewig G, Robertson LW, Birnbaum LS, 2005. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) effects in rat neuronal cultures: 14C-PBDE accumulation, biological effects, and structure-activity relationships. *Toxicol Sci.* 88:181-92.

- Kolic TM, MacPherson KA, Reiner EJ, Ho T, Kleywegt S, Payne M, Alae M, 2003. Investigation of brominated diphenyl ethers in various land applied materials. Abstract. 5th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, August 22-23, 2003, Boston, MA.
- Kolic TM, MacPherson KA, Reiner EJ, Ho T, Kleywegt S, Dove A, Marvin C, 2004. Brominated diphenyl ether levels: a comparison of tributary sediments versus biosolid material. *Organohalogen Compounds* 66: 3830-3835.
- Knudsen LB, Gabrielsen GW, Vereault J, Barret R, Utne Skare J, Polder A, Lie E, 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SPFO-Report 942/2005.
- La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E, Mainor TM, Gaylor MO, 2001. Polybrominated diphenyl ethers in land-applied sewage sludge (biosolids). Poster presented at the Society of Environmental Toxicology and Chemistry 22nd Annual Meeting, November 2001.
- La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E, 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ Sci Technol.* 40:6247-54.
- Law RJ, Allchin CR, Morris S, Reed J, 1996. Analysis of brominated flame retardants in environmental samples. DFR No C956H108. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research, Burnham-on-Crouch.
- Law RJ, Alae M, Allchin CR, Boon JP, Lebeuf M, Lepom P, Stern GA, 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers (PBDEs) and other brominated flame retardants in wildlife. *Environment International* 29:757-770.
- Law K, Halldorson T, Danell R, Stern G, Gewurtz S, Alae M, Marvin C, Whittle M, Tomy G, 2006. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem* 25:2177-2186 (Erratum in: *Environ Toxicol Chem.* 2007 26:190).
- Lee S-J, Ikonou MG, Park H, Baek S-Y, Chang Y-S, 2007. Polybrominated diphenyl ethers in blood from Korean incinerator workers and general population. *Chemosphere* 67:489-497.
- Lindberg P, Sellström U, Häggberg L, de Wit CA, 2004. Higher brominated PBDEs and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcon (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden. *Environmental Science and Technology* 34:93-96.
- Luckey FJ, Fowler B, Litten S, 2002. Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters. Unpublished manuscript dated 2002/03/01. New York State Department of Environmental Conservation, Division of Water, Albany, NY 12233-3508.
- Martínez MA, De la Torre A, Sanz P, Navarro I, Concejero MA, 2006. Occurrence of brominated flame retardants in sewage sludges from Spain: Higher brominated diphenyl ethers contribution. *Organohalogenated compounds* 68:1804-1807.
- Marvin C, Williams D, Kuntz K, Klawunn P, Backus S, Kolic T, Lucaciu C, MacPherson K, Reiner E, 2007. Temporal trends in polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and polybrominated diphenyl ethers in Niagara river suspended sediments. *Chemosphere* 67:1808-1815.
- McDonald TA, 2005. Polybrominated Diphenylether Levels among United States Residents: Daily Intake and Risk of Harm to the Developing Brain and Reproductive Organs. *Integrated Environmental Assessment and Management* 1:343-354.
- Moon HB, Kannan K, Lee SJ, Choi M, 2007a. Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. *Chemosphere.* 66:585-93.
- Moon H-B, Kannan K, Lee S-J, Choi M, 2007b. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. *Chemosphere* 66:243-251.
- Morf L, Smutny R, Taverna R, Daxbeck H. Selected polybrominated flame retardants PBDE and TBBPA: Substance flow analysis. ENVIRONMENTAL SERIES No. 338, Environmentally hazardous substances. 2002. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL; now Federal Office for the Environment FOEN), Bern, Switzerland
- Norstrom RJ, Simon M, Moisey J, Wakeford B, Weseloh DVC, 2002. Geographical distribution (2000) and temporal trends (1981-2000) of brominated diphenyl ethers in Great Lakes herring gull eggs. *Environmental Science and Technology* 36:4783-4789.

- OECD, 1994. Selected brominated flame retardants. Risk Reduction Monograph No. 3, OECD Environment Monograph Series No. 102, Paris.
- Peterman PH, Orazio CE, Feltz KP, 2003. Sunlight photolysis of 39 mono–hepta PBDE congeners in lipid. *Organohalogen Compd.* 63:357–360.
- Peters AK, Nijmeijer S, Gradin K, Backlund M, Bergman A, Poellinger L, Denison MS, Van den Berg M, 2006. Interactions of polybrominated diphenyl ethers with the aryl hydrocarbon receptor pathway. *Toxicol Sci.* 92:133–42.
- Rayne S, Wan P, Ikononou M, 2006. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE153). *Environ Int.* 32:575–85.
- Rice CP, Chernyak SM, Begnoche L, Quintal R, Hickey J, 2002. Comparisons of PBDE composition and concentration in fish collected from the Detroit River, MI and Des Plaines River, IL. *Chemosphere* 49:731–737.
- Sanchez-Prado L, Lores M, Llompарт M, Garcia-Jares C, Bayona JM, Cela R, 2006. Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction. *J Chromatogr A.* 1124:157–66.
- Sanders JM, Burka LT, Smith CS, Black W, James R, Cunningham ML. Differential expression of CYP1A, 2B, and 3A genes in the F344 rat following exposure to a polybrominated diphenyl ether mixture or individual components. *Toxicol Sci.* 2005 Nov;88(1):127–33.
- Schmid P, Kohler M, Gujer E, Zennegg M, Lanfranchi M, 2007. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland, *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.080.
- Schuhmacher M, Kiviranta H, Vartiainen T, Domingo JL, 2007. Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in milk of women from Catalonia, Spain. *Chemosphere* 67:S295–S300.
- Sormo EG, Salmer MP, Jenssen BM, Hop H, Baek K, Kovacs KM, Lydersen C, Falk-Petersen S, Gabrielsen GW, Lie E, Skaare JU, 2006. Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. *Environ Toxicol Chem.* 25:2502–11.
- Stapleton HM, Baker JE, 2003. Debromination of BDE congeners by the common carp (*Cyprinus carpio*). 5th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, August 22–23, Boston, MA.
- Stapleton HM, Letcher RJ, Li J, Baker JE, 2004a. Dietary accumulation of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (*Cyprinus carpio*). *Environ Toxicol Chem.* 23:1939–1946.
- Stapleton HM, Letcher RJ, Baker JE, 2004b. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.*, 38:1054–1061.
- Stapleton HM, Brazil B, Holbrook RD, Mitchelmore CL, Benedict R, Konstantinov A, Potter D, 2006. *In vivo* and *in vitro* debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp. *Environ Sci Technol.* 40:4653–8.
- Strandberg B, Dodder NG, Basu I, Hites RA, 2001. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environ. Sci. Technol.* 35:1078–1083.
- Thomsen C, Liane VH, Becher G, 2007. Automated solid-phase extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in serum—application on archived Norwegian samples from 1977 to 2003. *J. Chromatogr. B*, 846: 252–263.
- Toms LM, Harden FA, Symons RK, Burniston D, Furst P, Muller JF, 2007. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk from Australia. *Chemosphere.* Apr 11; [Epub ahead of print].
- Tomy GT, Palace VP, Halldorson T, Braekevelt E, Danell R, Wautier K, Evans B, Brinkworth L, Fisk AT, 2004. Bioaccumulation, biotransformation, and biochemical effects of brominated diphenyl ethers in juvenile lake trout (*Salvelinus namaycush*). *Environ Sci Technol.* 38:1496–504.
- van Beusekom OC, Eljarrat E, Barcelo D, Koelmans AA, 2006. Dynamic modeling of food-chain accumulation of brominated flame retardants in fish from the Ebro River Basin, Spain. *Environ Toxicol Chem.* 25:2553–60.
- Van den Steen E, Covaci A, Jaspers VL, Dauwe T, Voorspoels S, Eens M, Pinxten R, 2007. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Pollut.* 148:648–653.

- Wakeford BJ, Simon MJ, Elliott JE, Braune BM, 2002. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (BDEs) in wildlife tissues - Canadian Wildlife Service contributions. Abstract. 4th Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, 2002, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario.
- Wang XM, Ding X, Mai BX, Xie ZQ, Xiang CH, Sun LG, Sheng GY, Fu JM, Zeng EY, 2005. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic. *Environ Sci Technol.* 39:7803-9.
- Wania F, Dugani CB, 2003. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environ Toxicol Chem.* 22:1252-61.
- Wurl O, Potter JR, Durville C, Obbard JP, 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) over the open Indian Ocean. *Atmospheric Environment* 40:5558-65.
- Viberg H, Fredriksson A, Jakobsson E, Örn U, Eriksson P, 2001. Neonatal exposure to hexabromo-diphenyl ether (PBDE 153) affects behaviour and cholinergic nicotinic receptors in brain of adult mouse. Abstracts. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. BFR 2001 Stockholm. May 14-16. Stockholm University, Sweden. p. 275-278.
- Viberg H, Fredriksson A, Eriksson P, 2003. Neonatal exposure to polybrominated diphenyl ether (PBDE 153) disrupts spontaneous behaviour, impairs learning and memory, and decreases hippocampal cholinergic receptors in adult mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 192:95-106.
- Viberg H, Johansson N, Fredriksson A, Eriksson J, Marsh G, Eriksson P, 2006. Neonatal exposure to higher brominated diphenyl ethers, hepta-, octa-, or nonabromodiphenyl ether, impairs spontaneous behavior and learning and memory functions of adult mice. *Toxicol Sci.* 92:211-8.
- Voorspoels S, Covaci A, Neels H, Schepens P, 2007. Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium. *Environ. Inter.* 33:93-97.
- Wegmann F, MacLeod M, Scheringer M, 2007. POP Candidates 2007: Model results on overall persistence and long-range transport potential using the OECD Pov & LRTP Screening Tool. Swiss Federal Institute of Technology, <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexEsubmissions/All%20chemicals%20Switzerland.pdf> (OECD Pov & LRTP Screening Tool available at <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads>).
- WHO 1994. Brominated diphenyl ethers. Environmental Health Criteria 162, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.
- Zhou T, Ross DG, DeVito MJ, Crofton KM, 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones.
-