ГЛАВА 1

«ГРЯЗНАЯ ДЮЖИНА» СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ. ХИМИЯ И ТОКСИКОЛОГИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (СОЗ): ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В.Ю. Цыганков¹

В главе представлена информация о Стокгольмской конвенции, этапах ее формирования и "грязной дюжине". Описаны физико-химические свойства, распределение в окружающей среде, метаболизм и деградация, токсичность основных стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ), таких как хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ).

Ключевые слова: «грязная дюжина»; Стокгольмская конвенция; СОЗ; ХОП; ПХБ; физико-химические свойства; распределение в окружающей среде; метаболизм и деградация; токсичность.

¹ Школа биомедицины и Школа естественных наук, Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10. E-mail: tsig_90@mail.ru.

¹ School of Biomedicine and School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, 10 Ajax Bay, Russky Island Vladivostok, Russia, 690922. E-mail: tsig_90@mail.ru.

Для цитирования: Цыганков В.Ю. «Грязная дюжина» Стокгольмской конвенции. Химия и токсикология стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ): обзор литературы // Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) в Дальневосточном регионе: моря, организмы, человек : монография / В.Ю. Цыганков, М.М. Донец, Н.К. Христофорова [и др.] ; науч. ред. В.Ю. Цыганков. – Владивосток : Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2020. – С. 12–61. – <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2/12-61>.

For citing: Tsygankov V.Yu. The Dirty Dozen of the Stockholm Convention. Chemistry and Toxicology of Persistent Organic Pollutants (POPs): A Review // Persistent organic pollutants (POPs) in the Far Eastern Region: Seas, Organisms, Human : monograph / V.Yu. Tsygankov, M.M. Donets, N.K. Khristoforova [et al.] ; ed. by V.Yu. Tsygankov. – Vladivostok : Publishing House of the Far Eastern Federal University, 2020. – P. 12–61. – <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2/12-61>.

CHAPTER 1. THE DIRTY DOZEN OF THE STOCKHOLM CONVENTION. CHEMISTRY AND TOXICOLOGY OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS): A REVIEW

*V.Yu. Tsygankov*¹

In the chapter, the "dirty dozen" of the Stockholm Convention and the stages of its formation are presented. The physical and chemical properties, distribution in the environment, metabolism and degradation, toxicity of the main persistent organic pollutants (POPs), such as organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), are described.

Keywords: "dirty dozen"; Stockholm Convention; POPs; OCP; PCBs; physical and chemical properties; distribution in the environment; metabolism and degradation; toxicity.

1.1. «Грязная дюжина» Стокгольмской конвенции

Из всех поллютантов, поступающих в окружающую среду в результате деятельности человека (промышленность, сельское хозяйство или инфекционный контроль), СОЗ являются самыми опасными. За последние несколько десятилетий эти высокотоксичные химикаты нанесли огромный вред живой природе и здоровью людей, вызывая рак и повреждая нервную, репродуктивную и иммунную системы, провоцируя появление некоторых врожденных патологий.

Следовые количества этих веществ можно обнаружить у всех людей, кроме того, они способны концентрироваться в организме путем биоаккумуляции.

Хотя отдельные химикаты были запрещены во многих развитых и некоторых развивающихся странах с 1970-х гг., то обстоятельство, что эти вещества могут «прыгнуть» через атмосферу и преодолеть границы био-

тических и экологических сред, требует юридически обязывающего соглашения между всеми нациями. Подобное соглашение должно быть обязательным для всех участников и одновременно учитывать специфические социально-экономические и политические условия в отдельных государствах. При сложившихся обстоятельствах нет другой альтернативы, кроме принятия такого международного документа для контроля над применением СОЗ.

В мае 1995 г. Управляющий совет UNEP в Решении 18/32 предписал необходимость международной оценки первоначального списка СОЗ, требующих принятия срочных защитных мер. В него вошли альдрин, хлордан, ДДТ, дильдрин, диоксины, эндрин, фураны, ГХБ, гептахлор, мирекс, ПХБ и токсафен. Совет UNEP дал распоряжение Межправительственному форуму по химической безопасности (IFCS) не позднее 1997 г. разработать рекомендации по проведению международных акций, направленных на уменьшение рисков воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды 12 перечисленных СОЗ. В июне 1996 г. IFCS представил на рассмотрение Управляющему совету UNEP и Всемирной ассамблее здравоохранения требуемый документ.

В феврале 1997 г. Управляющий Совет UNEP предложил созвать Межправительственную комиссию уполномоченных (INC) с целью подготовки юридического механизма для проведения международных мероприятий, первоначально сосредоточенных на 12 соединениях. Комиссии также было предписано создать экспертную группу для разработки критериев и процедуры идентификации других СОЗ, объектов будущих международных акций. Первая встреча INC состоялась в июне 1998 г. в Монреале, Канада. В результате была сформирована Экспертная группа по критериям (SEG). Следующие встречи INC прошли в Найроби (Кения, январь 1999 г.), Женеве (Швейцария, сентябрь 1999 г.), Бонне (Германия, март 2000 г.) и Йоханнесбурге (Южно-Африканская Республика, декабрь 2000 г.). Во время двух встреч: в Бангкоке (Таиланд) в октябре 1998 г. и Вене (Австрия) в июне 1999 г. – INC представляли эксперты SEG. В июне 2000 г. INC провела встречу 18 стран в Веве (Швейцария) для обсуждения финансовых вопросов.

Конвенция была принята и открыта для подписания на конференции, проходившей 22–23 мая 2001 г. в Стокгольме (Швеция). 23 мая 2001 г. Конвенцию подписали 92 государства. Она оставалась открытой

для подписания в Штабе ООН в Нью-Йорке с 24 мая 2001 г. до 22 мая 2003 г. За это время число стран-участников соглашения увеличилось до 151. Было провозглашено, что Конвенция вступит в силу спустя 90 дней после подачи ратификационных документов правительствами 50 государств.

Сначала страны-участники ратифицировали и подписали 30 статей и 6 приложений. Контролировать исполнение международной политики по Конвенции и предпринимать временные действия до момента вступления соглашения в силу были уполномочены UNEP и INC. 17 февраля 2004 г. Франция стала 50-м государством, ратифицировавшим соглашение. 18 февраля 2004 г. в Женеве/Найроби Совет UNEP объявил о том, что Конвенция станет юридически обязательной с 17 мая 2004 г. К 23 июля 2005 г. соглашение ратифицировали 103 страны.

Правительства безотлагательно начали действия в рамках соглашения во время Первой сессии Конференции сторон Конвенции (COP 1) в Пунта-дель-Эсте (Уругвай) 2-6 мая 2005 г. В результате был принят широкий спектр решений, в том числе утверждено Руководство по национальным исполнительным планам (NIPs) и технической помощи, а также создан Комитет по СОЗ (POPRC). Приоритетной задачей Конференции было рассмотрение возможностей развивающихся стран выполнять предписания без технической помощи, в частности, лучших доступных технологий и лучшей экологической практики, с целью сокращения объемов выбросов диоксинов и фуранов – двух токсичных групп СОЗ.

Главная цель Конвенции заключается в немедленном запрете большинства из 12 СОЗ. Тем не менее, согласно решению Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ДДТ может применяться для борьбы с насекомыми-переносчиками инфекций, поскольку во многих странах этот пестицид остается главным средством уничтожения малярийных комаров. Это дает возможность правительствам защищать своих граждан от малярии, бича тропических регионов, до тех пор, пока не будет найден экономически рентабельный и экологически чистый альтернативный заменитель ДДТ химической или нехимической природы. Между тем, Конвенция обязуется способствовать проведению непосредственных исследований, направленных на поиск и разработку более эффективного средства против малярии.

Кроме запрета применения подобных химикатов соглашение также акцентирует внимание на уничтожении лишних и вышедших из употребления хранилищ пестицидов и токсичных соединений, количество которых в некоторых развивающихся странах продолжает расти. Обязав правительства государств прекратить производство и выбросы этих веществ в окружающую среду, Стокгольмская Конвенция принесет большую пользу делу охраны здоровья человека и окружающей среды, укрепит авторитет и усилит эффективность международного экологического права.

Еще одна ключевая задача Конвенции – окончательное оформление руководящих указаний для обеспечения «лучшей экологической практики» и «лучших доступных технологий» для сокращения и прекращения выбросов диоксинов и фуранов (возможно, самых токсичных из всех СОЗ), имеющих широкий спектр промышленных и других источников, например, открытые свалки городских и других отходов в развивающихся странах. Правительства стран-участниц соглашения также должны сокращать применение ПХБ-содержащего электрооборудования, внедряя его заменители, и утилизировать ПХБ экологически чистым способом не позднее 2028 г.

К счастью, существуют альтернативы СОЗ. Высокая стоимость, отсутствие общественной компетентности и соответствующей инфраструктуры часто мешали их предпочтению. В Конвенции указано, что подходящие решения должны соответствовать специфическим свойствам и областям применения каждого вещества, так же как климатическим и социально-экономическим потребностям каждой страны.

Для гарантии исполнения решений, финансирующие государства приняли обязательства субсидировать сотни миллионов долларов в течение следующих нескольких лет. Главной организацией временного финансового механизма Конвенции является GEF. Уже привлечены ресурсы для поддержки проектов по исследованию СОЗ, например Африканская программа ликвидации хранилищ, более чем в 100 странах. Поддержанная альянсом развитых и развивающихся стран и имеющая индустриальные и экологические группы в руководстве, Стокгольмская Конвенция гарантирует мир без СОЗ для будущих поколений.

Ниже дана краткая характеристика каждого из 12 СОЗ, входящих в состав «грязной дюжины» этих веществ:

Альдрин

Традиционные названия: гексахлородиметанонафталин, альдрекс, октален, 22-ДН, эрузин, вератокс, аглюкон, картофин, ГГДН

Систематическое наименование: 1,2,3,4,10,10-гексахлоро-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4-эндо,экзо-5,8-диметанонафталин

Альдрин обычно применяется для борьбы с термитами, червями, долгоносиками и саранчой, а также для защиты урожаев зерновых культур и картофеля от разнообразных почвенных насекомых. Он легко метаболизируется растениями и животными до дильдрина. Альдрин связывается с донными осадками и поэтому редко вымывается в грунтовые воды, но может испаряться с поверхности грунтов и перераспределяться воздушными потоками, загрязняя территории, удаленные от источников поступления. Острое отравление альдрином способно вызвать гибель птиц, рыбы, человека. Хроническая интоксикация происходит через загрязненную пищу. Это соединение запрещено в большинстве развитых стран, но его продолжают использовать в качестве термитицида во многих развивающихся странах Азии и Африки. Хотя альдрин высокотоксичен, его действие избирательно. Часто он может вызывать поражение печени [56]. Кроме того, альдрин является канцерогеном и способен приводить к неврологическим и репродуктивным расстройствам. Альдрин запрещен в ряде стран, в том числе Болгарии, Эквадоре, Венгрии, Сингапуре, Швейцарии, и строго ограничен к применению в таких странах, как Аргентина, Канада, Япония, Новая Зеландия, США и др.

Хлордан

Традиционные названия: хлортокс, октахлор, Shell SD-5532, вельзикол 1068, велискол 1068

Систематическое наименование: 1,2,4,5,6,7,8,8-октахлоро-2,3,3а,4,7,7а-гексагидро-4,7-метаноинден

Хлордан – инсектицид широкого спектра действия, используется для защиты сельскохозяйственных угодий и борьбы с термитами. Хлордан не растворим в воде, но растворим в органических растворителях и полугулетуч. Он связывается с донными осадками и биоконцентрируется в жировых тканях организмов. Воздействие на людей происходит главным образом воздушным путем. Острые токсические эффекты видоспецифичны. Хлордан считается канцерогеном, может вызывать незначительные неврологические расстройства, способен имитировать половые стероиды или изменять их уровни в особях, подвергшихся его воздействию. Применение хлордана было запрещено в отдельных странах, в том числе Бразилии, Нидерландах, Филиппинах, Сингапуре, Испании, Швеции. Его использование строго ограничено применением в несельскохозяйственных целях в Аргентине, Канаде, Китае, Новой Зеландии, США и др.

ДДТ

Систематическое наименование: 1,1,1-Трихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил)этан

ДДТ является, возможно, самым печально известным стойким органическим загрязнителем. Сначала его применили во время Второй мировой войны для защиты войск и граждан от малярии, брюшного тифа, вшей и других болезней, переносимых насекомыми. После войны ДДТ широко использовался в сельском хозяйстве в качестве инсектицида. Он высокоустойчив в почве. Будучи самым первым, хорошо известным и одним из самых распространенных пестицидов, ДДТ вызвал широкомасштабное загрязнение водных и почвенных ресурсов, что привело к серьезному ухудшению здоровья людей и животных. Поскольку ДДТ является высокоэффективным инсектицидом, ВОЗ не может рекомендовать правительствам государств полностью запретить его использование, настаивая на ограничении его применения лишь в общественных здравоохранительных мероприятиях и внутри помещений. ДДТ легко метаболизируется в стабильное и столь же токсичное соединение ДДЕ (дихлордифенилдихлорэтилен). Пища является основным путем поступления ДДТ и ДДЕ в живые организмы. Оба эти соединения жирорастворимы и накапливаются в жировой ткани. ДДТ вызывает репродуктивные и эмбриональные нарушения у животных и человека, а также нарушения деятельности иммунной системы. Подобно другим ХОС, ДДТ поражает нервную систему. Хроническое воздействие приводит к печеночной и почечной недостаточности. К 1995 г. применение ДДТ было запрещено в 34 странах и строго ограничено еще в 34 странах [60]. После введения запрета остаточные уровни ДДТ продолжают обнаруживаться во всех образцах окружающей среды и биоты, включая грудное женское молоко, что вызывает особое беспокойство по поводу его потенциального воздействия на детей.

Дильдрин

Традиционные названия: Дильдрин, диелдрин, диэлдрин, инсекталак, окталокс, альвит, ENT 16.

Систематическое название: 1,2,3,4,10,10-гексахлоро-6,7-эпокси-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-1,4,5,8-диметанонафталин

Дильдрин в основном применялся в сельском хозяйстве для уничтожения почвенных насекомых и некоторых насекомых-переносчиков инфекций. В окружающей среде и живых тканях пестицид альдрин быстро превращается в дильдрин, поэтому концентрации дильдрина в окружающей среде выше, чем первого. Остаточные количества дильдрина в тканях, по всей видимости, являются аддитивным эффектом альдрина и прямого воздействия дильдрина. Остаточный дильдрин обнаружен в воздухе, воде, почве, в организмах птиц, млекопитающих и людей, куда он попадает вместе с пищей. Дильдрин запрещен к применению во многих странах ЕС, Сингапуре, строго ограничен в Аргентине, Канаде, Австрии, Колумбии, Индии, Новой Зеландии, США и др.

Эндрин

Традиционные названия: Мендрин, Нендрин, Гексадрин, ENT-17251

Систематическое наименование: 3,4,5,6,9,9-гексахлоро-
1а,2,2а,3,6,6а,7,7а-октагидро-2,7:3,6-диметанонафто[2,3-*b*]оксирен

Эндрин является родентицидом, который используется для уничтожения мышей и полевок. Он распыливается на листья культур типа хлопка и хлебных злаков. В отличие от других ХОС с подобными структурами эндрин быстро метаболизируется животными и не накапливается в жировых тканях в больших концентрациях. Однако эндрин более токсичен, чем близкородственные альдрин и дильдрин, особенно высокотоксичен для рыб. Через пищу может попасть в организм человека. После обработки эндрином злаков у крыс, мышей и хомяков отмечались поражение мозга, печеночные и эмбриональные нарушения. Эндрин запрещен во многих странах, в том числе Финляндии, Израиле, Филиппинах и Сингапуре, и строго ограничен в Аргентине, Канаде, Чили, Индии, Японии, Пакистане, США и др.

Гептахлор

Традиционные названия: Гептахлор, велзикол 104, E-3314,

гептазол, гептанал

Систематическое наименование: 1,4,5,6,7,8,8-гептахлоро-3а,4,7,7а-тетаргидро-4,7-метано-1Н-инден

Гептахлор использовался для уничтожения насекомых-вредителей хлопка, саранчи и малярийных комаров. Это желудочный и контактный инсектицид, легколетучий и крайне нерастворимый в воде, но растворимый в органических растворителях. Прочно связывается с донными осадками, распределяется в атмосфере, биоконцентрируется в жировых тканях. Эпоксид гептахлора – метаболит гептахлора в живых тканях – также токсичен и биоаккумулятивен, как родительское соединение. У крыс наблюдалось влияние гептахлора на уровни прогестерона и эстрогена. Он высокотоксичен для человека, вызывает перевозбуждение центральной нервной системы и повреждение печени. Возможно, он обладает канцерогенными свойствами. Пища является основным путем поступления в организмы людей. Применение гептахлора было запрещено более чем в 12 странах и строго ограничено в странах ЕС, Канаде, Японии, Новой Зеландии, США и др.

Гексахлорбензол

Традиционные названия: перхлорбензол

Гексахлорбензол – фунгицид, который использовался для обработки семян в конце 1940-х гг. Это побочный продукт синтеза и производства промышленных химикатов, таких как тетрахлорид углерода, перхлорэтилен, трихлорэтилен и пентахлорбензол, а также примесь в ряде пестицидных составов. Гексахлорбензол обнаружен во всех видах пищи. Установлено, что его высокие дозы смертельны для некоторых животных, в более низких концентрациях он вызывает поражения кожи у человека и серьезные репродуктивные нарушения у многих животных. Это соединение очень устойчиво и переносится на большие расстояния, имеет высокий коэффициент распределения, что приводит к его высокой биоконцентрации. Гексахлорбензол запрещен к применению в Австрии, Бельгии, Дании, странах ЕС, Нидерландах, Панаме, Великобритании, а также строго ограничен в Аргентине, Новой Зеландии, Швеции и др.

Мирекс

Традиционные названия: додекахлорпентациклодекан

Систематическое название: 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-додекахлороктагидро-1,3,4-метен-1Н-циклобутапентален

Мирекс является протравочным инсектицидом малой контактной активности. Его применяют главным образом против муравьев, ос, клопов и термитов, используют в промышленности в качестве антипирена в пластиковых, резиновых, красочных и электрических изделиях. В присутствии света мирекс разлагается с образованием фотомирекса, который более токсичен. Мирекс – один из самых стабильных и стойких пестицидов, очень устойчив к разложению, нерастворим в воде, обладает способностью к биоаккумуляции, прочно связывается с донными осадками. Это соединение разрушает эндокринную систему животных, подавляет иммунитет, обладает канцерогенными и тератогенными свойствами. Данные по неблагоприятному воздействию мирекса на человека ограничены. Это вещество попадает в организм главным образом через пищу, в частности, мясо, рыбу и дичь.

Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы – это смеси хлорированных углеводородов. С 1930-х гг. ПХБ широко используются в промышленных целях, например, в электрических трансформаторах и конденсаторах, в красителях, копировальных бумагах и пластмассах. Теоретически возможно существование 209 изомеров ПХБ – от трех моноклорированных изомеров до полностью хлорированного декахлорбифенила. С увеличением числа атомов хлора уменьшается растворимость в воде и давление пара, повышается растворимость в липидах. На практике коммерческие смеси разнообразных торговых марок в разных странах содержат различное число изомеров. Обычно ПХБ выделяются в окружающую среду в виде неочищенной смеси, содержащей другие реагенты. Они обладают невысокой летучестью и относительной персистентностью, химически стабильны и устойчивы к нагреванию, что создает угрозу окружающей среде. ПХБ без орто-заместителей (копланарные) проявляют диоксиноподобную токсичность. Известно 13 таких соединений, остальные являются некопланарными. Полихлорированные бифенилы нерастворимы в воде, склонны к адгезии на органических частицах в окружающей среде и биоаккумулируются в жировой ткани животных. Пища – основной путь их поступления в организм человека. Агентство по охране окружающей среды США относит ПХБ к веществам-канцерогенам, опасным для людей. Они нейротоксичны и вызывают внутриутробное поражение плода. Видимые изменения нервной системы по вине ПХБ наблюдались у животных, в том числе мышей, крыс, обезьян и перепелов [36, 48, 57]. Кроме того, несомненен гормоноподавляющий эффект ПХБ.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и фураны (ПХДФ)

Полихлорированные дибензо-пара-диоксины (диоксины) и полихлорированные дибензофураны (фураны) представляют две группы планарных трициклических соединений с очень сходными химическими структурами и свойствами. Ни диоксины, ни фураны не производятся в промышленности и не имеют коммерческого применения. Это побочные продукты неполного сгорания медицинских и бытовых отходов, а также производства нескольких хлорированных соединений. Существует 75 различных диоксинов и 135 изомеров фуранов. Минимум 20 соединений считаются потенциально токсичными. Приблизительно в 90% случаев поступления в организм человека происходит через пищу, в частности мясо животных. Ежедневная экспозиция приводит к накоплению ПХДД и ПХДФ в липидах, женском молоке и крови. Грудные дети получают более высокие дозы, поскольку материнское молоко часто бывает сильно загрязнено [49, 64]. Общую токсичность диоксинсодержащих смесей принято выражать в виде токсического эквивалента (ТЭК) определенному количеству чистого 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина (ТХДД) – самого токсичного и хорошо изученного диоксина [38]. Доказано, что эти вещества вызывают хлоракне у людей. Диоксины могут непосредственно влиять на рост и дифференциацию раковых клеток путем дисрегуляции генов, они также являются хорошо известными эндокрино- и иммунодепрессантами.

Токсафен

Традиционные названия: Полихлоркамфен; токсафен; полихлоркамфан; октахлоркамфен; муртокс; мелипакс; фенантокс; аллотокс; хлорфен; меликапс

Токсафен – соматический и контактный инсектицид, применяющийся для уничтожения вредителей хлопка, фруктов и т.д., а также клещей, поражающих сельскохозяйственных и домашних животных. Токсафен не токсичен для растительности. Низкая растворимость в воде, высокая стабильность и летучесть способствуют переносу токсафена, как и других пестицидов, на большие расстояния. Несмотря на то, что токсафен прекратили применять около 20 лет назад, в некоторых странах разрешается его использование в малых количествах. Токсафен индуцирует активность видоизмененных ферментов в печени и вызывает, в зависимости от дозы, неблагоприятные изменения в почках, щитовидной железе и нервной системе. Сообщалось о некоторых эстрогенных эффектах токсафена и его связи с возникновением раковых опухолей у животных [31]. Это вещество запрещено в нескольких странах, в том числе Египте, Индии, Корее, Сингапуре, в ЕС, его применение ограничено в Аргентине, Пакистане, Южной Африке, Турции и др.

Список данных соединений приведен в Конвенции в качестве приложений:

1. Приложение А (запрещение производства и ликвидация — альдрин, дильдрин, эндрин, хлордан, мирекс, токсафен, гептахлор);
2. Приложение В (ограничение использования — ДДТ);
3. Приложение С (непреднамеренное производство — ГХБ, ПХБ и ПХДД/ПХДФ).

После четвертого съезда сторон Конвенции, состоявшегося 4–8 мая 2009 г., было принято решение (индекс SC-4/12) о включении 9 дополнительных органических соединений:

1. Приложение А — α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, Линдан (γ -ГХЦГ), хлордекан, гексабромбифенил, гекса- и гептахлорбифениловый эфиры, пентахлорбензол, тетрабромдифениловый и пентабромдифениловый эфиры.
2. Приложение В — перфтороктановый сульфонат и его соли, перфтороктановый сульфонилфторид.
3. Приложение С — пентахлорбензол.

1.2. Хлорорганические пестициды (ХОП)

1.2.1. Физико-химические свойства ХОП

Хлорорганические пестициды (ХОП) — большая группа химических веществ, представленная галогенпроизводными алициклических и ароматических соединений. ХОП являются веществами антропогенного происхождения, т.е. не образуются в природе и попадают в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека. Благодаря ярко выраженным инсектицидным свойствам, на протяжении 1940-1960 гг. хлорорганические пестициды дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ) (рис. 1.1) являлись наиболее распространенными и широко используемыми препаратами. ХОП представляют собой твердые кристаллические вещества, которые обладают высокой термостабильностью, низким давлением насыщенного пара, плохой растворимостью в воде, но хорошей растворимостью в жирах и липидах. Физико-химические свойства соединений группы ДДТ, изомеров ГХЦГ представлены в таблице 1.1.

Рис. 1.1. Структурные формулы изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов

Таблица 1.1

Физико-химические свойства изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов [28, 40, 58]

Название соединения	M _r	Температура плавления, °С	Растворимость, мкг/л		Давление паров, Па	Н	K _{ов}	LD ₅₀
			вода	органические рас- творители				
α-ГХЦГ	290,83	159-160	10	1,8 г / 100 г этанола 6,2 г / 100 г эфира	6,0·10 ⁻³	6,9·10 ⁻⁶	3,8	500-600
β-ГХЦГ		314-315	5	1,1 г / 100 г этанола 1,8 г / 100 г эфира	4,8·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁷	3,78	6000
γ-ГХЦГ		112,5	17	1,9 г / 100 г бензола 6,4 г / 100 г этанола 20,8 г / 100 г эфира	5,6·10 ⁻³	3,5·10 ⁻⁶	3,72	125-225
δ-ГХЦГ		141-142	10	28,9 г / 100 г бензола 24,4 г / 100 г этанола 35,4 г / 100 г эфира 41,4 г / 100 г бензола	4,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻⁷	4,14	—
ε-ГХЦГ		112,5	4	—	6,7·10 ⁻²	5,1·10 ⁻⁶	4,26	—
2,4-ДДТ	354,49	74,2	0,085	—	1,5·10 ⁻⁵	5,9·10 ⁻⁷	6,79	250-400
2,4-ДДД	320,05	76-78	0,1	этанол, изооктан, CCl ₄	2,6·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁶	5,87	400
2,4-ДДЕ	318,03	—	0,14	—	8,3·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁵	6,0	2500-3400
4,4-ДДТ	354,49	109	0,025	ацетон, этанол	2,1·10 ⁻⁵	8,3·10 ⁻⁶	6,91	250-400
4,4-ДДД	320,05	109-110	0,09	ацетон, этанол	1,8·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁶	6,02	400-3400
4,4-ДДЕ	318,03	89	0,12	ацетон, этанол	8,0·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁵	6,51	2500-3400

M_r – относительная молекулярная массаK_{ов} – коэффициент распределения «октанол-вода»K_{оу} – коэффициент распределения органического углеродаН – константа Генри (для описания процессов в системе «вода-воздух»), атм·м³/мольLD₅₀ – летальная доза, при которой погибают 50% испытуемых животных (крысы, при введении в желудок), мг/кг массы тела

По своим химическим свойствам ХОП в обычных условиях очень инертны и практически не разлагаются под действием концентрированных кислот, щелочей и воды. Исключением являются изомеры ГХЦГ, которые при температуре 100°C и выше гидролизуются с образованием трихлорбензолов и трихлорфенолов и выделением хлористого водорода. Деструкция ХОП наступает в восстановительной среде и идет более интенсивно в присутствии катализаторов при повышенной температуре. Так, например, в спиртовом растворе едкой щелочи ДДТ количественно переходит в ДДЕ (реакция дегидрохлорирования). При нагревании бензольного раствора ДДТ с безводным хлористым алюминием наблюдается разложение ДДТ, о чем свидетельствует появление оранжевой окраски раствора. В присутствии сильных окислителей (азотной кислоты, оксидов хрома) разложение ДДТ и его метаболитов происходит с образованием бензофенолов [19].

При нагревании до температуры разложения, ГХБ разлагается с выделением ядовитых паров хлоридов, при 65°C бурно взаимодействует с диметилформамидом (ДМФА). ГХБ получают в промышленности хлорированием бензола избытком хлора в присутствии катализатора – хлорида алюминия [29].

В состав технической смеси ГХЦГ входили различные изомеры ГХЦГ различающиеся конформацией цикла, в технической смеси, полученной в результате фотохимического хлорирования, α-ГХЦГ составлял 55–70%, β-ГХЦГ – 5–14%, γ-ГХЦГ – 9–13% [13]. Кроме того, выпускали препараты другого состава, содержащие 25% и 90-99% (линдан) γ-ГХЦГ в качестве активного действующего вещества [72].

Основу технического препарата ДДТ составлял дихлордифенилтрихлорэтан, который был представлен двумя изомерами *n,n'*-ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан] и *o,n'*-ДДТ [1,1,1-трихлор-2-(*n*-хлорфенил)-2-(*o*-хлорфенил)этан], различающимися положением атомов хлора в бензольных кольцах. В состав технического препарата ДДТ, кроме этих двух изомеров, входили *n,n'*-ДДД [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан], *o,n'*-ДДД [1,1-дихлор-2-(*o*-хлорфенил)-2-(*n*-хлорфенил)этан], *n,n'*-ДДЕ [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этилен], *o,n'*-ДДЕ [1,1-дихлор-2-(*o*-хлорфенил)-2-(*n*-хлорфенил)этилен]. Обычный состав технического ДДТ следующий: *n,n'*-ДДТ - 77,1%, *o,n'*-ДДТ – 14,9%, *n,n'*-ДДД – 0,3%, *o,n'*-ДДД – 0,1%, *n,n'*-ДДЕ – 4,0%, *o,n'*-ДДЕ – 0,1% и следовые концентрации других соединений [23].

1.2.2. Закономерности распространения ХОП в окружающей среде

Стойкие органические соединения, попав в биосферу, вовлекаются в различные физико-химические процессы. Устойчивость СОЗ по отношению к фотохимическому, химическому и биологическому разложению в атмосфере, водной фазе и почве приводит к продолжительным срокам их циркуляции в окружающей среде. Несмотря на то, что рассматриваемая группа СОЗ имеет низкие значения давления паров, они все-таки обладают заметной способностью переходить в парогазовую фазу, т. е. испаряться в атмосферный воздух, например, с поверхности почвы, воды и т. д. и циркулировать между различными составляющими окружающей среды [19, 32, 69]. Они переносятся внутри различных составляющих биосферы (почва, водные системы, атмосфера) и из одной подсистемы в другую. В настоящее время СОЗ распространены повсеместно, о чем свидетельствуют факты их обнаружения как в абиотических, так и в биологических образцах из различных точек земного шара. О глобальном распределении СОЗ свидетельствуют факты их обнаружения в Арктике и Антарктике, регионах географически удаленных от возможных источников эмиссии этих соединений [35, 52, 55, 66]. Липофильность СОЗ приводит к их биоаккумуляции, т. е. накоплению в растениях или живых организмах (в основном, в жировых тканях) и увеличению концентраций данных соединений при переходе от низшего к высшему трофическому уровню пищевой цепи (биомагнификации).

Поведение ХОП, а также и ПХБ, в окружающей среде и распределение в различных составляющих природных экосистем определяются физико-химическими свойствами данных соединений (табл. 1.1). Закономерности распределения СОЗ в окружающей среде характеризуются различными показателями, важнейшими из которых являются растворимость в воде, коэффициент распределения октанол/вода, константа Генри и давление насыщенных паров [42]. Данные показатели для группы рассматриваемых здесь СОЗ представлены в табл. 1.1.

Коэффициент распределения октанол/вода – показатель липофильности соединения, который характеризует распределение вещества между водой и органическим веществом и определяется как отношение равновесной концентрации данного вещества в октаноле (C_o) к его концентрации в воде (C_B):

$$K_{OB} = C_o / C_B.$$

Вещества с более высоким значением $K_{ов}$ проявляют более гидрофобные свойства и легче связываются органическим веществом матрицы (почв, донных отложений, живых организмов и т. д.).

Константа Генри имеет большое значение при описании процессов распределения в системе вода-воздух. Согласно закону Генри, отношение парциального давления вещества в воздухе (P_a) к его концентрации в воде (C_v) равно отношению давления его насыщенного пара (P°) к его растворимости (S):

$$P_a/C_v = P^\circ/S = H, \text{ где } H - \text{константа Генри.}$$

Вещества с более высокими значениями константы Генри легче переходят в газовую фазу.

Давление насыщенных паров – максимальное давление паров данного соединения при переходе его в газовую фазу из твердого (сублимация) или жидкого состояния (испарение) при определенной температуре. Ведущие ученые Норвегии и Канады [69], основываясь на давлении паров, разделили соединения на группы по их поведению в атмосфере (перераспределение между газовой и аэрозольной фазами в атмосфере). Согласно им, соединения с давлением паров в интервале 10^{-2} - 10^{-4} Па при 25°C , т.е. ГХЦГ и некоторые ПХБ, способны находиться в атмосфере как в газовой, так и в аэрозольной фазе. Соединения с давлением паров ниже, чем 10^{-4} Па при 25°C (соединения группы ДДТ и высокохлорированные ПХБ) могут находиться в атмосфере только в аэрозольной фазе.

Чрезвычайная персистентность ХОП стала причиной их повсеместного распространения в биосфере в результате процессов растворения, сорбции, биоаккумуляции, испарения. Высокие значения $K_{ов}$ и низкие растворимости в воде соединений группы ДДТ и изомеров ГХЦГ (табл. 1.1) способствуют тому, что в окружающей среде эти соединения связываются частицами почвы, донных отложений, взвешенными частицами в воде и воздухе [59, 71]. Адсорбция на твердых частицах имеет важное значение при перераспределении в окружающей среде. Максимальной адсорбционной способностью обладают тяжелые хорошо гумусированные почвы и донные отложения с высоким содержанием органического углерода [19]. В водоемах ХОП сорбируются аллохтонными и автохтонными частицами и оседают на дно водоема. В результате испарения и ветровой эрозии из почвы и водоемов ХОП поступают в атмосферу. Кроме того, они могут вовлекаться в повторные процессы испарения-конденсации и переноситься на большие

расстояния от источников, порождая региональное и глобальное загрязнение биосферы. Как и другие СОЗ, ХОП подвергаются глобальному перераспределению и переносятся в полярные регионы, в результате чего они обнаруживаются в различных объектах окружающей среды в Арктике [26, 47, 52, 54]. Процессы перераспределения СОЗ в окружающей среде зависят от температуры. Давление паров любого вещества увеличивается с увеличением температуры. Повышение температуры окружающей среды способствует переходу вещества в парогазовую фазу, тогда как при понижении температуры происходит процесс конденсации (рис. 1.2) [69].

Так, концентрации СОЗ в атмосферном воздухе проявляют сезонную зависимость и в теплое время года концентрации выше, чем в холодное. Температура воды на планете изменяется от примерно $+30^{\circ}\text{C}$ в районе экватора до $-1,7^{\circ}\text{C}$ в полярных регионах, тогда как температура воздуха изменяется в зависимости от сезона и географических координат в интервале от -90°C до $+50^{\circ}\text{C}$ [52]. Такой градиент температур обуславливает миграцию СОЗ из теплых регионов планеты в холодные, причем наблюдается перераспределение («фракционирование») этих соединений в зависимости от их физико-химических свойств [42, 69]. В настоящее время накопилось достаточное количество публикаций, доказывающих существование перераспределения СОЗ в глобальном масштабе [35, 37, 50]. Разные соединения в зависимости от физико-химических свойств проявляют различную способность переходить в парогазовую фазу и мигрировать от мест первоначального попадания в природную среду. Одновременное определение и анализ распределения СОЗ в донных отложениях и воде показали, что ДДТ и ПХБ имеют низкий потенциал к перераспределению и миграции от первоначальных источников. Распределение СОЗ между водой и донными отложениями обусловлено физико-химическими свойствами соединений и может быть описано показателем распределения октанол/вода ($K_{ов}$). Персистентные соединения с низкими значениями $K_{ов}$ в водоемах находятся преимущественно в водной фазе (в меньшей степени в донных отложениях), из которой способны переходить в парогазовую фазу и вовлекаться в атмосферный перенос.

Рис. 1.2. Глобальный перенос стойких органических загрязняющих веществ [69]

1.2.3. Метаболизм и деградация ХОП

Основные механизмы разрушения ХОП в окружающей среде можно условно разделить на абиотические – фотохимические реакции – и биотические процессы метаболического распада с участием живых организмов.

Фотохимическое разложение ХОП, в молекулах которых содержатся ароматические группировки и ненасыщенные химические связи, происходит в результате поглощения солнечной энергии в ультрафиолетовой и видимых областях спектра (рис. 1.3) [11, 21].

Рис. 1.3. Схема фотохимических превращений ДДТ [11]

Скорость фотохимического распада, а также состав конечных продуктов этой реакции зависят от среды, в которой происходит данный процесс. Исследования показали, что после облучения УФ ($\lambda = 254$ нм) в течение 48 ч. 80 % ДДТ разлагается, а среди продуктов найдены ДДЕ (основное количество), ДДД и кетоны. Дальнейшие эксперименты показали, что ДДД очень устойчив по отношению к УФ-излучению, а ДДЕ постепенно превращается в целый ряд соединений, среди которых обнаружены полихлорированные бифенилы (ПХБ). Большинство компонентов ПХБ, находящихся в атмосферном воздухе в газовой фазе, не претерпевают существенных изменений от воздействия света. ПХБ относятся к продуктам промышленного производства. Применение ПХБ основано на их химической инертности, негорючести, устойчивости до температур порядка 500°C. Пестицид применяется в качестве фунгицида для защиты дерева от микробиологического разрушения и др. Способность морских организмов накапливать ПХБ оценивают по конгенерам отличающихся по числу и положению атомов хлора в молекуле [9].

Линдан (γ -ГХЦГ) при УФ-облучении изомеризуется в α -ГХЦГ [11, 21, 39].

Химическая деструкция большинства ХОП обычно происходит в восстановительной среде (для некоторых веществ деструкция возможна также и в окислительных условиях) и идет более интенсивно в присутствии катализаторов и при повышенной температуре. Повышение pH, содержания кислорода, наличие солей тяжелых металлов ускоряют деструкцию ХОП [5, 6, 16].

В окислительной среде гидролитические превращения происходят с заменой атомов галогена на гидроксильную группу. Скорость гидролиза зависит от pH среды и температуры. Так, в кислых почвах и при низких температурах хлорорганические пестициды сохраняются значительно дольше [7].

У животных степень накопления ХОП определяется соотношением двух процессов – поглощения и выведения. Проникая в организм, химические соединения претерпевают изменения, идущие по двум направлениям: окисление, восстановление и гидролиз; конъюгация – образования комплексов в клетках с некоторыми низкомолекулярными соединениями.

Основным органом метаболизма ксенобиотиков в некоторых морских организмах (рыбах, млекопитающих) является печень, главным обра-

зом благодаря разнообразию и высокой активности находящихся здесь ферментов биотрансформации.

Продукты первого этапа метаболизма поступают в кровоток и способны оказывать действие на органы и системы. Печень выбрасывает в кровь также продукты второго этапа метаболизма. Из крови продукты превращения могут захватываться почками, легкими, другими органами, повторно печенью для экскреции с желчью. С желчью же метаболиты поступают в кишечник, где частично реабсорбируются и повторно поступают в печень (цикл печеночной рециркуляции).

Общая тенденция метаболизма заключается в превращении экзогенного вещества в более полярное соединение с последующим связыванием образовавшегося продукта с высокополярным фрагментом, облегчающим его выделение. У растений, не имеющих систем выделения, обычно происходит конъюгирование экзогенных веществ (или их метаболитов) с углеводами и депонирование их в местах, не связанных с общим метаболизмом [9].

У насекомых набор гидролаз меньше, чем у млекопитающих. В связи с этим у насекомых быстрое обезвреживание не происходит, например, ХОП и фосфорорганические пестициды они могут накапливать до летальных концентраций [9].

Окислительные процессы являются самыми распространенными направлениями трансформации химических соединений в организмах. Часто при этом происходит детоксикация ксенобиотиков. Основные типы окислительных процессов обозначаются как оксигеназные, оксидазные (дегидрогеназные) и пероксидазные. Окислительные процессы в клетках растений в основном катализируются пероксидазами. Восстановительные процессы в организмах исследованы не так хорошо, как окислительные. Известно, что в анаэробных условиях в почве происходит разложение циклических и ароматических углеводов с промежуточным образованием циклогексанона. Предполагается, что у растений нитросоединения восстанавливаются нитро- и азотредуктазами. У животных происходит также восстановление сульфидов [9, 62].

Гидролиз ускоряется под действием ферментов гидролаз. Активность гидролиза зависит от характера заместителей в молекуле расщепляемого соединения: объемные заместители по соседству с отщепляемой группировкой стерически затрудняют гидролиз, поэтому ХОП, имеющие

такие заместители в своей структуре, устойчивы к гидролизу и накапливаются в жировых тканях.

В результате ферментативного окисления ХОП микроорганизмами образуются различные метаболиты, которые могут оказаться как безвредными веществами, так и более опасными и токсичными, чем их предшественники.

У животных метаболизм ХОП контролируется ферментами, которые содержатся главным образом в печени и в меньшей степени в кишечнике и почках. Их активность у представителей разных систематических групп существенно различается, и у млекопитающих и птиц гораздо выше, чем у рыб и амфибий. В живых организмах главные направления разложения ДДТ можно представить следующей схемой (рис. 1.4).

У рыб отсутствуют некоторые ферменты метаболизма ксенобиотиков, не развита система образования водорастворимых метаболитов и конъюгатов, которые могли бы выводиться из организма. В связи с этим рыбы выделяют липофильные соединения в окружающую воду благодаря пассивной диффузии. Но это не защищает их от высокого уровня загрязнения такими соединениями, как ДДТ, альдрин, которые накапливаются в большом количестве из воды. В отличие от абиотических компонентов экосистем, период полураспада ДДТ в организме рыб составляет примерно 30 суток [19]. ДДЕ и ДДД менее токсичны для рыб, чем исходное соединение. Липофильные хлорорганические пестициды накапливаются в печени взрослых рыб и переносятся в гонады, оказывают негативное воздействие на репродуктивную функцию рыб [18].

Накопление ДДТ зависит от содержания липидов в органах и тканях гидробионтов. Например, зависимость накопления ДДТ можно расположить в следующем порядке: жир → печень → мышцы. Повышенное содержание липидов в рыбах из загрязненных пестицидами районов можно расценивать как ожирение и адаптацию к условиям существования [14].

ГХЦГ менее стоек, чем ДДТ, и легче подвергается микробиологическому разложению. Исследования, проведенные в модельных водоемах по определению содержания ГХЦГ в различных объектах экосистем, выявили основные факторы, влияющие на метаболизм этого пестицида. По экспериментальным данным [5], через сутки после внесения γ -ГХЦГ в модельный водоем концентрации в воде уменьшаются от 0,50 до 0,27 мг/л, в иле возрастают от 0 до 0,34 мг/кг, в высших водных растениях – от 0 до

2,3 мг/кг. Коэффициент накопления (K_H) γ -ГХЦГ для грунтов составил 1,3-4, для водных растений – от 8 до 67.

Коэффициент накопления K_H рассчитывают по формуле:

$$K_H = \frac{C_G}{C_B},$$

где C_G – концентрация пестицида в гидробионтах, мг/кг; C_B – концентрация пестицида в воде, мг/л.

Рис. 1.4. Схема метаболических превращения ДДТ в организме животных [28, 45, 68]: 1 – ДДТ; 2 – ДДЕ; 3 – ДДД; 4 – дихлордифенилхлорэтилен; 5 – эпоксид дихлордифенилхлорэтилена; 6 – дихлордифенилхлорэтан; 7 – дихлордифенилэтилен; 8 – дихлордифенилэтанол; 9 – дихлордифенилэтаналь; 10 – дихлордифенилэтановая (дихлордифенилуксусная) кислота

На примере экосистемы северо-западной части Тихого океана выявлено, что в поверхностных водах и зоопланктоне преобладает α -изомер 55-56 %, γ -изомер составляет 35-40 %, доля β -изомера была наименьшей – менее 10 %. У головоногих моллюсков количество β -изомера выше и составляет около 20 %. В тканях полосатого дельфина соотношение изомеров иное – преобладает β -изомер – до 80 %, затем следует α -изомер – 10-15 %, γ -изомер находится в минимальном содержании [63].

При внесении ГХЦГ в почву отмечается снижение концентрации α -изомера в пробах через 20 недель в анаэробных условиях на 30 %, а в аэробных – на 55 % [41].

При внесении линдана (γ -ГХЦГ) на поверхность почвы наибольшая часть препарата исчезает из почвы в первые дни, через три месяца остается только 10 % [4].

Процессы превращения γ -ГХЦГ под влиянием культуры бактерий *Pseudomonas aeruginosa* в первые три дня протекают с образованием α -, β -, γ -ГХЦГ, а также хлорциклогексана и тетрахлорбензола. При высоких концентрациях γ -ГХЦГ (400 мг/кг) наблюдается ускорение роста грамположительных бактерий [41].

Основные направления метаболизма линдана в объектах окружающей среды представлены на рис. 1.5.

При разложении γ -ГХЦГ образуется пентахлорциклогексан, который превращается в зависимости от условий среды преимущественно в ди- или трихлорбензол (в растениях); ди-, три- и тетрахлорфенол (под действием микроорганизмов); тиофенолы (в организмах насекомых). Промежуточное соединение пентахлорфенол относится к сильнодействующим ядовитым веществам ($LD_{50} = 29-36$ мг/кг) [46], но информации о его заметных количествах в объектах среды в литературе не встречается. Вероятно, это соединение быстро разлагается, в отличие от продуктов его дальнейшего превращения. В организмах различных животных и растений обнаружены ди-, три- и тетрахлорфенолы, ди- и тетрахлорбензолы [17], которые относятся к средне- и высокотоксичным соединениям. Образующийся при разложении линдана гексахлорбензол малотоксичен, но является высокоперсистентным, канцерогенным для млекопитающих [15]. Такими же свойствами обладает и образующийся при дальнейшем разложении пентахлорбензол.

Рис. 1.5. Схема метаболизма линдана в объектах окружающей среды [17, 19]

Концентрация и соотношение изомеров ГХЦГ в компонентах морской среды, открытых и закрытых водоемов и живых организмах зависят от многих факторов – физико-химических свойств воды и грунтов, освещенности, видовых особенностей процессов биотрансформации, а также от продолжительности нахождения пестицидов в среде. В экосистемах дельт рек и эстуариев, на границе река–море, где соленость резко возрастает, происходит основной переход во взвесь растворенных в речной воде ХОП. С увеличением солености растворимость ХОП в воде уменьшается, и они переходят во взвесь [8]. С этим связывают повышенное содержание ХОП в органах речных и эстуарных видов по сравнению с морскими видами [14].

Воздействие перечисленных и многих других факторов приводит к тому, что со временем и при продвижении по пищевой цепи накапливает-

ся наиболее устойчивая β -форма ГХЦГ [63]. Для оценки давности поступления пестицидов в экосистему используют отношение концентраций α - и γ -изомеров ГХЦГ. Высокое значение коэффициента, более единицы свидетельствует о давнем присутствии ХОП в среде; значение ниже единицы, т.е. преобладание γ -изомера, характерны для «свежего» поступления [19].

ДДТ существует в виде основного продукта и его метаболитов – ДДД и ДДЕ. О времени существования ДДТ в объектах судят по отношению концентраций ДДТ и продукта его деградации ДДЕ. Высокие значения коэффициента ДДТ/ДДЕ свидетельствуют о недавнем поступлении ДДТ в среду, низкое – о его длительном пребывании в системе и постепенном превращении в ДДЕ.

Относительная стабильность ДДЕ и β -ГХЦГ в окружающей среде определяется как химическими, так и физическими факторами. Устойчивость ДДЕ обусловлена низкой реакционной способностью π - π и π - n сопряженной системы связей, характерной для винильных соединений галогенов. Устойчивость β -изомера гексахлорциклогексана вызвана его малой растворимостью в водных системах и соответственно меньшей доступностью для дальнейшей химической и биохимической трансформации.

Основными биологическими механизмами разрушения ХОП в окружающей среде являются процессы метаболического распада с участием микроорганизмов. Почвенные микроорганизмы *Aerobacter aerogenes*, *Pseudomonas fluorescens*, *E. coli* и *Klebsiella pneumoniae* способны разлагать ДДТ в аэробных и анаэробных условиях, образуя 4-хлорбензойную кислоту и ДДЕ, соответственно, в качестве основных метаболитов. ДДЕ, основной метаболит ДДТ, чрезвычайно устойчив к биodeградации. В лесной почве период полураспада ДДТ был равен 20–30 годам [23].

Таким образом, концентрация и соотношение изомеров и производных ХОП в экосистеме постоянно меняются и зависят от физико-химических свойств воды и грунтов, а также от продолжительности нахождения пестицидов в среде.

1.2.4. Токсичность ХОП

Наиболее часто используемой характеристикой опасности химиката является количественная информация о его острой токсичности для некоторых лабораторных животных. Но для адекватной оценки влияния на по-

пуляцию, сообщества и экосистемы требуются более обширные эксперименты с привлечением не только животных, но и микроорганизмов и растений. В странах ЕС, например, принято использовать набор стандартных тестов, дающих необходимый минимум информации для итоговой оценки токсичности веществ. Для новых пестицидов, в частности, должны проводиться следующие тесты на летальные (Л) или эффективные (Э) дозы (ЛД, ЭД) и концентрации [9]:

- 1) на величину ЛД₅₀ для млекопитающих (орально на крысах);
- 2) ЛК₅₀ для млекопитающих (ингаляционно на крысах);
- 3) ЛК₅₀ для земляных червей;
- 4) ЭД₅₀ для почвенных бактерий;
- 5) ЛД₅₀ орально для птиц;
- 6) ЛК₅₀ орально для пчел;
- 7) ЛК₅₀ в течение 96 ч для рыб;
- 8) ЛК₅₀ в течение 48 ч для дафний;
- 9) ЭК₅₀ в опытах по ингибированию роста микроводорослей.

По каждому из тестов получают соответствующие оценки, которые суммируются и дают фактор эффективности воздействия (EF). Последний, а также фактор экспозиции (E) могут быть вычислены для каждой среды отдельно. Затем для этих сред вычисляют факторы риска:

$$\begin{aligned} X &= EF_s E_s \text{ (почва),} \\ Y &= EF_w E_w \text{ (вода),} \\ Z &= EF_a E_a \text{ (воздух),} \end{aligned}$$

которые нормализуются в факторы растворимости – S_x , S_y и S_z (принимается, что максимальные значения X , Y и Z равны 1, а минимальные – 0).

Предварительные заключения о токсичности или риске делаются на основании полученных величин: риск считается высоким при $S_i \geq 0,55$, потенциально значимым – при $0,55 > S_i \geq 0,30$, незначительным или отсутствующим – при $S_i < 0,30$ [9].

В середине XX века наиболее полно выявлена опасность хлорорганических соединений для наземных и водных организмов. Опасность инсектицидов для рыб и водных беспозвоночных начала проявляться уже в результате исследований в 1940-1950-х гг. В 60-е гг. было установлено, что острое токсическое влияние этих веществ на наиболее чувствительных гидробионтов проявляется в диапазоне концентрации от 10^{-3} до 10^{-12} г/л [2, 3]. Столь высокая чувствительность к малым концентрациям

определяется, с одной стороны, чрезвычайной токсичностью этих веществ, с другой – специфическим характером их действия на жизненные функции. Они легко поражают любых представителей членистоногих, в частности ракообразных, представители которых составляют основную часть морского и пресноводного зоопланктона.

Гибель гидробионтов массовых видов понижает способность экосистемы к самоочищению, поскольку жизнедеятельность таких водных организмов, как бактерии, водоросли, ракообразные, моллюски, обеспечивает трансформацию органического вещества в водоеме.

Широкое применение пестицидов создает необходимость тщательного изучения их вредного воздействия на организм человека с учетом как ближайших, так и отдаленных последствий. В связи с этим необходим жесткий контроль их содержания в пищевых продуктах.

Контроль загрязнения окружающей среды основывается на санитарно-гигиенических нормативах допустимого содержания вредных химических веществ в воздухе, в воде, почве, и в продуктах питания. В основе нормирования лежит установление минимальных значений концентраций загрязняющих веществ, которые гарантируют безопасность для здоровья человека и среды его обитания. Безопасные уровни содержания ХОП в воздухе, воде, почве, кормах сельскохозяйственных животных приведены во многих работах и нормативных документах (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Значение гигиенических нормативов – безопасные уровни
содержания ХОС в окружающей среде [1, 15, 16, 19]**

Норматив/среда	ГХЦГ	ДДТ	ПХБ
ПДК/ Воздух	0,001 мг/м ³	0,001 мг/м ³	0,001 мг/м ³
ПДК/ Вода	0,002 мг/дм ³	0,1 мг/дм ³	0,001 мг/дм ³
ПДК/ Почва	0,1 мг/кг	0,1 мг/кг	0,00006 мг/кг

В таблице 1.3 представлены установленные в РФ гигиенические нормативы (предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных веществ) безопасности пищевых продуктов для человека, требования по соблюдению этих нормативов при изготовлении, ввозе и обороте пищевых продуктов [20].

Таблица 1.3

**ПДК хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов
в пищевых продуктах, мг/кг сырой массы [20]**

Норматив	Изомеры ГХЦГ	ДДТ и его метаболиты	Конгены ПХБ	Примечание
ПДК, мясо	0,1	0,1	—	
ПДК, яйца	0,1	0,1		
ПДК, молоко	0,05	0,05		
ПДК, рыба	0,2	0,2	2,0	Морская
	0,2	2,0		Осетровые,
				лососевые, сельдь
	0,03	0,3		Пресноводная
ПДК, мясо	0,2	0,2		Морские животные
ПДК, икра рыб	0,2	2,0		
ПДК, печень рыб	1,0	3,0	5,0	
ПДК, зерно	0,5	0,02	—	
ПДК, овощи	0,1	0,1		
ПДК, фрукты	0,05	0,1		

Действующие нормы ДДТ и его метаболитов (ДДЕ, ДДД), принятые в различных международных организациях по одним наименованиям продуктов такие же, как и в России (фрукты и овощи, молоко), а по другим (яйца, мясо, крупы) приблизительно в 5 раз выше (табл. 1.4).

Таблица 1.4

**Действующие нормы ДДТ и его метаболитов (ДДЕ, ДДД),
принятые различными международными организациями [10]**

Источник сведений или организация	Норма ДДТ и метаболитов
ФАО/ВОЗ, допустимое дневное потребление	20 мкг/кг
ВОЗ, Руководство по питьевой воде	1 мкг/л
Руководство ВОЗ по ДДТ, молоко (в жире)	1 мкг/г жира
US EPA*, минимальный уровень риска (MRL)	0,5 нг/кг/день
US EPA, Фрукты и овощи	0,1–0,5 мг/кг
US EPA, Яйца, крупы	0,5 мг/кг
US EPA, Молоко	0,05 мг/кг
US EPA, Мясо	5,0 мг/кг

*US EPA – Агентство по защите окружающей среды США

ПДК по содержанию ДДТ и его метаболитов, установленные Сан-ПиН 2.3.2.1078-01, более низкие для некоторых продуктов, чем нормы US EPA (яйца, мясо). Содержание ГХЦГ в международных стандартах не нормируется, так как считается, что его уровень низкий.

1.3. Полихлорированные бифенилы (ПХБ)

1.3.1. Физико-химические свойства ПХБ

ПХБ использовались как электропроводящие жидкости в электрооборудовании, смазочно-охлаждающие жидкости, а также при производстве пластификаторов, пестицидов, красок, лаков [19, 22]. ПХБ, как правило, представляют собой тяжелые высококипящие маслообразные жидкости с диэлектрическими свойствами. ПХБ чрезвычайно инертны и плохо растворяются в воде [30]. Физико-химические свойства ПХБ представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Физико-химические свойства полихлорированных бифенилов [30, 58]

Группа конгенов	Молекулярная масса	Давление паров, Па	Растворимость в воде, мг/л	log Ков
Монохлорбифенил	188,7	0,9-2,5	1,21-5,5	4,3-4,6
Дихлорбифенил	223,1	0,008-0,60	0,06-2,0	4,9-5,3
Трихлорбифенил	257,5	0,003-0,22	0,015-0,4	5,5-5,9
Тетрахлорбифенил	292,0	0,002	0,0043-0,010	5,6-6,5
Пентахлорбифенил	326,4	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
Гексахлорбифенил	360,9	0,0007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
Гептахлорбифенил	395,3	0,00025	0,000045	6,7-7
Октахлорбифенил	429,8	0,0006	0,0002-0,0003	7,1
Нонахлорбифенил	464,2	—	0,00018-0,0012	7,2-8,16
Декахлорбифенил	498,7	0,00003	0,000001	8,26

Индивидуальные ПХБ различаются количеством n (от 1 до 10) и положением атомов хлора в молекуле. Теоретически возможно существование 209 индивидуальных ПХБ (рис. 1.6), отличающихся различным количеством атомов хлора и их положением в молекуле, однако только около 130 из них были идентифицированы в объектах окружающей среды до настоящего времени. Ныне принятая ИЮПАК нумерация конгенов ПХБ была предложена в 1980 г. [44].

Рис. 1.6. Обобщенная структурная формула полихлорированных бифенилов (ПХБ)

Индивидуальные конгены ПХБ проявляют различные физико-химические свойства, которые, в конечном счете, обуславливают различное поведение в окружающей среде и токсичность. Состав технических смесей зависит от условий синтеза и обычно включает чрезвычайно широкий спектр ПХБ. ПХБ имеют низкую растворимость в воде, которая уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле [44].

Два бензольных кольца в молекуле бифенилов могут располагаться в одной плоскости или под углом друг к другу (до 90°). Количество и расположение заместителей влияет на степень поворота бензольных колец относительно оси связи. Так, отсутствие атомов хлора в *орто*-положениях или наличие лишь одного заместителя в *орто*-положении (моно*орто*замещенные бифенилы) способствует сохранению плоской структуры, и такие ПХБ называют планарными или копланарными конгенерами [30, 53]. Ранее считалось, что токсичность ПХБ увеличивается с увеличением числа атомов хлора в молекуле, однако было доказано, что устойчивость, способность к биоаккумуляции и токсичность индивидуальных изомеров зависят от положения атомов хлора в молекуле. Обнаружено, что наиболее токсичными являются ПХБ, не содержащие атомов хлора в *орто*-положениях, и моно*орто*замещенные ПХБ (копланарные ПХБ) [44].

В объектах окружающей среды ПХБ присутствуют в виде смесей отдельных изомеров, которые обладают различной токсичностью. Поэто-

му для оценки общей токсичности ПХБ в данной системе используют систему токсических показателей, которые были определены в результате токсикологических исследований для различных *орто*-незамещенных, моно-*орто*- и ди-*орто*-замещенных ПХБ [65].

В результате горения ПХБ могут образовываться вещества более токсичные хлороводород, диоксины и дибензофураны. Обнаружено, что пиролиз технических смесей ПХБ приводил к образованию некоторых дифензофуранов. Дибензофураны являются также побочными продуктами технического синтеза ПХБ [30].

1.3.2. Распространение, метаболизм и деградация ПХБ

ПХБ распространены повсеместно в окружающей среде. Атмосферный транспорт играет важнейшую роль при глобальном распределении ПХБ. Индивидуальные конгенеры ПХБ по-разному распределяются в атмосфере в зависимости от количества атомов хлора в молекуле [69]. Так, моноклорбифенилы находятся преимущественно в атмосфере, *орто*замещенные ПХБ с 1-4 атомами хлора переносятся к полярным полюсам в результате повторных процессов испарения-конденсации между воздухом и водой/почвой. ПХБ с 4-8 атомами хлора находятся в средних широтах, а ПХБ с 8-9 атомами хлора остаются в местах их первичного попадания в окружающую среду. В атмосфере ПХБ находятся в виде паров и аэрозольных ассоциатов. ПХБ в виде паров более мобильны и способны переноситься воздушными массами на большие расстояния, чем в составе аэрозольных ассоциатов. ПХБ с давлением паров более 10^{-4} мм рт. ст. (моно- и дихлорбифенилы) в атмосфере находятся практически только в виде паров, тогда как ПХБ с давлением паров менее 10^{-8} мм рт. ст. (три-, тетра-, пента, гекса- и гептахлорбифенилы) – в виде аэрозольных ассоциатов, а ПХБ с давлением паров от 10^{-4} до 10^{-8} могут находиться как в виде паров, так и в составе аэрозольных частиц [43]. Таким образом, низкохлорированные ПХБ легче подвергаются атмосферному переносу.

ПХБ поступают в водоемы из атмосферы с мокрыми и сухими выпадениями, а также в результате вымывания из почвы. В водоемах ПХБ перераспределяются между водой и донными отложениями. Высокохлорированные ПХБ, не имеющие заместителей в *орто*-положениях и характеризующиеся низкой растворимостью в воде и высоким коэффициентом

распределения октанол/вода ($K_{ов}$), склонны сорбироваться в донных отложениях, тогда как низкохлорированные ПХБ с более высокой растворимостью в воде и низким $K_{ов}$ находятся преимущественно в водной массе. В верхних слоях донных отложений ПХБ легче подвергаются вымыванию и вовлекаются в процессы перераспределения [25, 33, 36].

Устойчивость ПХБ в окружающей среде зависит от количества атомов хлора и расположения их в молекуле. В атмосфере преобладающим процессом трансформации ПХБ является взаимодействие с гидроксил-радикалом, тогда как роль фотолиза в разложении ПХБ, находящихся в атмосфере, оказалась незначительна. Расчетные значения периодов полураспада для различных ПХБ в результате взаимодействия с гидроксил-радикалом увеличивались с увеличением числа атомов хлора в молекуле от 2 дней для бифенила до 75 дней для гексахлорбифенила, а общая деструкция ПХБ в результате данной реакции составила 8300 т в год [27, 30].

В воде преимущественным механизмом абиотического разложения ПХБ является фотолиз, а вклад процессов гидролиза и окисления незначителен (ATSDR, 2000). В процессе фотолиза происходит разрушение хлор-углеродной связи и поэтапное замещение атомов хлора водородом [34]. Биодегградация ПХБ в поверхностной воде обычно является аэробным процессом и зависит от структуры отдельных изомеров и условий окружающей среды. Известно, что низкохлорированные ПХБ (моно- и дизамещенные) легче подвергаются биоразложению деградации, чем высокохлорированные [22].

Биодегградация ПХБ является основным механизмом разложения ПХБ в донных отложениях и почве и может протекать в анаэробных и аэробных условиях. Аэробная деградация ПХБ обычно идет в два этапа: преобразование ПХБ в соответствующие бензойные кислоты и затем минерализация хлорбензоатов до диоксида углерода и неорганических хлоридов. В анаэробных условиях происходит восстановительное дехлорирование ПХБ, в результате которого происходит отщепление атомов хлора без разрушения бензольных колец и образуются менее токсичные моно- и дихлорбифенилы. Скорость биодегградации ПХБ также определяется положением и количеством атомов хлора в молекуле. Возрастающее количество хлорзаместителей в целом в молекуле и *орто*-положениях в частности существенно ингибирует биодегградацию ПХБ (рис. 1.7) [22, 24, 70].

Глобальное перераспределение ПХБ было зафиксировано с помощью использования полупроницаемых мембранных устройств для отбора

проб атмосферного воздуха, которые были зафиксированы через определенные расстояния с юга Англии до севера Норвегии [35]. В пробах воздуха, отобранных таким образом, качественный состав изомеров ПХБ в воздухе изменялся с юга на север и в более северных точках наблюдалось увеличение доли низкохлорированных ПХБ.

Рис. 1.7. Схема метаболических превращения ПХБ микроорганизмами [67]

ПХБ обычно считаются стойкими органическими загрязнителями, однако многие конгенеры ПХБ, включая хиральные ПХБ (оба фенильных кольца имеют несимметричный характер замещения относительно оси, образованной центральной С–С-связью бифенильной системы и составляют до 6% по массе технических смесей ПХБ и подвергаются значительному атропоизомерному обогащению у диких животных, лабораторных животных и людей), биотрансформируются посредством сложного, видовозависимого метаболического пути в гидроксированные, метилсульфонилированные, сульфатированные, глюкуронидированные и другие метаболиты (рис. 1.8) [51].

Рис. 1.8. Упрощенная схема метаболизма ПХБ 136 [51]: Nuc – клеточный N-или S-нуклеофил; P450 – цитохром P450 (CYP2Bs) фермент; GST – глутатион-S-трансфераза; UGT – глюкуронозилтрансфераза; SULT – сульфотрансфераза; ДНК-аддукты – соединение какой-либо молекулы с ДНК¹

¹ Бывают малые и объемные. Образование ДНК-аддуктов в организме часто происходит под действием канцерогенов, их метаболитов, либо провоцируется канцерогенами, и ведет к изменению структуры, невозможности правильного протекания процессов транскрипции ДНК и мутациям.

Окисление хиральных ПХБ, в особенности тех, которые имеют 2,3,6-трихлорзамещенную структуру в одном бензольном кольце, до гидрокси-ПХБ широко изучалось с использованием рекомбинантных ферментов, микросом печени, изолированных гепатоцитов, печени, гиппокампа и кожных срезов, полученных из млекопитающих. Насколько известно, окисление ПХБ у амфибий, рыб или птиц до настоящего времени не исследовалось. Косвенные данные, например, из токсикокинетических исследований, позволяют предположить, что ПХБ также подвержены биотрансформации у многих видов животных.

Например, ПХБ 136 может быть окислен путем направленного введения кислорода в мета-С–Н связь, или путем образования эпоксидных промежуточных продуктов. Эпоксиды ПХБ 136 могут либо перегруппировываться с образованием гидрокси-ПХБ 136, либо подвергаться 1,2-сдвигу с образованием 3-гидрокси-ПХБ 150 из эпоксида дигидродиола и реагировать с клеточными нуклеофилами, такими как глутатион. Гидрокси-ПХБ далее окисляются до дигидроксилированных метаболитов, таких как 4,5-дигидрокси-ПХБ 136. Альтернативно, моно- и дигидроксилированные метаболиты ПХБ 136 могут подвергаться второй стадии метаболизма до конъюгатов глюкуронида или сульфата. Подобно другим дигидроксилированным метаболитам ПХБ, 4,5-дигидрокси-ПХБ 136, вероятно, может быть окислен через радикал семихинона до хинонов ПХБ, которые впоследствии будут реагировать с клеточными нуклеофилами посредством реакции замещения хлора. Конъюгаты глутатиона, образующиеся из эпоксидов ПХБ 136, будут метаболизироваться в несколько этапов до соответствующих метилсульфонильных метаболитов.

1.3.3. Токсичность ПХБ

ПХБ обладают низкой токсичностью при однократном воздействии, но высокой кумулятивной способностью при длительном контакте. Основные каналы поступления в организм человека – через кожу, легкие, а также через трофические цепи в загрязненных районах.

Наиболее опасными считаются копланарные изомеры, которые имеют не более одного атома хлора в *орто*-положении (2,2',6,6'). По токсичности они идентичны полихлорированным дибензо-*n*-диоксинам и полихлорированным дибензофуранам. Токсичность ПХБ измеряется по

шкале токсичности, сходной со шкалой для диоксинов/фуранов. Эквиваленты токсичности разработаны для 12 конгенов ПХБ.

Характерная черта поведения ПХБ в окружающей среде – их очень медленное разложение. Имея выраженные липофильные свойства, ПХБ обладают высокой способностью к биоаккумуляции в жиросодержащих компонентах (коэффициент накопления в некоторых биологических объектах достигает десятков миллионов). Выявлены высокие содержания ПХБ в грудном молоке, жировых тканях людей. ПХБ способны проникать через плаценту и концентрироваться в тканях плода [61, 65].

Уже в 1930-е гг. были зарегистрированы случаи отравления ПХБ рабочих, контактировавших с этими соединениями в производственных условиях. В 1963 г. стали известны массовые отравления рабочих на японских предприятиях по производству конденсаторов. Известен пример массового отравления людей ПХБ вследствие нарушения герметичности теплообменной аппаратуры в процессе рафинирования рисового масла. Этот случай, вошедший в историю как *«инцидент Юшо»*, произошел в Японии в 1968 г. Признаками отравления были увеличение и гиперсекреция грудных желез, тошнота, рвота, расширение и порфирия печени, патологические изменения периферийной нервной системы и состава крови, нарушение функции надпочечников [12].

Из симптомов профессионального отравления, вызываемого ПХБ у рабочих, соприкасающихся с этим продуктом в условиях производственной деятельности, чаще всего отмечают хлоракне (поражение кожи), а также неврологические явления в виде головных болей, утомляемости, чувства ползания мурашек в конечностях.

Острые токсикозы проявляются в поражении кожи, печени, почек, легких, центральной нервной системы. Попадая в организм, ПХБ хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте, в легких, проникают через кожу и накапливаются в основном в жировой ткани. В большинстве проб жировой ткани содержание ПХБ составляет 1 мг/кг или менее (содержание в крови – 0,3 мкг/100 мл), большие количества – до 700 мг/кг – обнаруживали в образцах жировой ткани людей, подвергавшихся профессиональному воздействию (содержание в крови – 200 мкг/100 мл) [12].

ПХБ относятся к иммунотоксикантам. Их опасность для здоровья человека заключается, прежде всего, в том, что они являются мощными факторами подавления иммунитета («химический» СПИД). ПХБ облада-

ют выраженным эмбриотоксическим и потенциальным канцерогенным эффектами (LD_{50} варьирует от 0,79 до 11 г/кг). Попадая в организм плода и ребенка, ПХБ способствуют развитию врожденного уродства и детской патологии (отставанию в развитии, снижению иммунитета, поражению кроветворения). Кроме того, ПХБ вызывают снижение числа мест имплантации, количества новорожденных и увеличение продолжительности беременности. При длительном введении ПХБ обезьянам до и во время беременности, а также в период лактации наблюдались ранние выкидыши, преждевременные роды, гибель плодов вскоре после рождения. Однако, самое опасное влияние ПХБ на человека заключается в их мутагенном действии, что негативно сказывается на здоровье последующих поколений людей [30, 44].

Установлено, что эта группа соединений может вмешиваться в гормональный механизм и вызывать эндокринные поломки, кроме того, ПХБ могут имитировать или блокировать действие тиреоидных гормонов.

Период полувыведения у человека составляет 5 лет.

1.4. Список литературы

1. Беспамятов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспамятов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Брагинский, Л.П. Миграция стойких пестицидов в пресноводных экосистемах / Л.П. Брагинский, Ф.Я. Комаровский, Ю.К. Пищолка, О.В. Маслова // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах: труды всесоюзного совещания. – Л.: Гидрометеиздат, 1980. – С. 226–231.
3. Брагинский, Л.П. Теоретические аспекты проблем «нормы и патологии» в водной экотоксикологии / Л.П. Брагинский // Теоретические вопросы водной токсикологии: Материалы 3-го советско-американского симпозиума. – Л.: Наука, 1981. – С. 29–40.
4. Вирченко, Е.П. Поведение изомеров в ГХЦГ в почвах / Е.П. Вирченко, Ц.И. Боровиков // Тр. ИЭМ. – М.: Гидрометеиздат, 1985. – № 13/118. – С. 18–23.

5. Врочинский, К.К. Гидробиологическая миграция пестицидов / К.К. Врочинский, М.М. Телитченко, А.И. Мережко. – М.: МГУ, 1980. – 120 с.
6. Галиулин, Р.В. Биогеохимический подход к экологическому нормированию стойких хлорорганических соединений в агроландшафтах / Р.В. Галиулин // Биохимические основы экологического нормирования. – М.: Наука, 1993. – С. 49–64.
7. Зеленин, К.Н. Что такое химическая экотоксикология / К.Н. Зеленин // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 6. – С. 32–36.
8. Израэль, Ю.А. Антропогенная экология океана / Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 532 с.
9. Исидоров, В.А. Введение в химическую экотоксикологию / В.А. Исидоров. – СПб.: Химиздат, 1999. – 351 с.
10. Конвенция о принятии международных мер в отношении отдельных стойких органических загрязнителей. – Стокгольм, 2001. – 44 с.
11. Кросби, Д. Перенос и превращение пестицидов в атмосфере / Д. Кросби. // Миграция и превращения пестицидов в окружающей среде: труды I Всесоюзного совещания. – М.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 5–10.
12. Кухарчик, Т.И. Полихлорированные бифенилы в электрооборудовании / Т.И. Кухарчик, С.В. Какарека, П.В. Цытик. – Минск, 2003. – 28 с.
13. Лобов, В.П. Пестициды. / В.П. Лобов, Г.А. Ефимов. – Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 276 с.
14. Маслова, О.В. Зависимость накопления ДДТ от содержания липидов в тканях эстуарных рыб / О.В. Маслова // Гидробиологический журнал. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 75–77.
15. Мельников, Н.Н. Пестициды и окружающая среда / Н.Н. Мельников, А.И. Волков, О.А. Короткова – М.: Химия, 1977. – 240 с.
16. Мельников, Н.Н. Химия и технология пестицидов / Н.Н. Мельников. – М.: Химия, 1974. – 765с.
17. Основные токсичные метаболиты пестицидов, широко применяемых в народном хозяйстве / Гидрометеорология. Сер. 87. Мониторинг состояния окружающей природной среды: Обзорная информация. – Обнинск, 1989. – Вып. 2. – 51 с.
18. Попова, Г.В. Накопление пестицидов в воспроизводительной системе рыб и их гонадотоксические действия / Г.В. Попова, Л.Д. Шамрова // Экспериментальная водная токсикология. – 1987. – № 12. – С. 191–201.

19. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев, А.В. Денисова, И.Г. Пушкарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 270 с.
20. СанПиН 2.3.2.1078-01 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы (с изменениями на 6 июля 2011 года). – М.: Минздрав России, 2002. – 154 с.
21. Тинсли, И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
22. Фидлер, Х. Материалы Субрегионального совещания по выявлению и оценке выбросов стойких органических загрязнителей / Х. Фидлер. – М., 1998. – 233 с.
23. Цыденова, О.В. Хлорорганические соединения в экосистемах озера Байкал и его бассейна: автореф. дис. ... канд. хим. наук / О.В. Цыденова. – Барнаул, 2005. – 23 с.
24. Abramowicz, D.A. Aerobic and Anaerobic PCB Biodegradation in the Environment / D.A. Abramowicz // Environmental Health Perspectives Supplements. – 1995. – V. 103. – № 5. – P. 97–99.
25. Achman, D.R. Exchange of polychlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River estuary / D.R. Achman, B.J. Brownawell, L. Zhang // Estuaries. – 1996. – V. 19. – P. 950–965.
26. Allen-Gil, S.M. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic lakes / S.M. Allen-Gil, C.P. Gubala, R. Wilson [et al.] // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1997. – V. 33. – No. 4. – P. 378–387.
27. Atkinson, R. Atmospheric Chemistry of PCBs, PCDDs, and PCDFs. / R. Atkinson. – In: Chlorinated Organic Micropollutants // Environmental Science & Technology, 1995. – P. 53–72.
28. ATSDR. Toxicological profile for DDT, DDE, DDD / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
29. ATSDR. Toxicological profile for hexachlorobenzene / Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
30. ATSDR. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs) / Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000.

31. ATSDR. Toxicological profile for toxaphene / Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2014.
32. Axelman, J. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface / J. Axelman, F. Wania, D. Broman // *Environmental Pollution*. – 1998. – V. 102. – P. 3–23.
33. Baker, J.E. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior / J.E. Baker, S.J. Eisenreich // *Environmental Science & Technology*. – 1990. – V. 24. – P. 342–352.
34. Barr, J.R. Photolysis of environmentally important PCBs / J.R. Barr, T. Oida, K. Kimata // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 33. – P. 199–204.
35. Bidleman, T.F. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides / T.F. Bidleman // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1999. – No. 115. – P. 115–166.
36. Burgess, R.M. Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: Trends resulting from PCB solubility and chlorination / R.M. Burgess, R.A. McKinney, W.A. Brown // *Ibid.* – 1996. – V. 30. – P. 2556–2566.
37. Burkow, I.C. Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic / I.C. Burkow, R. Kallenborn // *Toxicology Letters*. – 2000. – P. 112–113.
38. Chen, M.-W. Association between Organochlorine Pesticide Levels in Breast Milk and Their Effects on Female Reproduction in a Taiwanese Population / M.-W. Chen, H. Santos, D. Que [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2018. – V. 15. – P. 931.
39. Crosby, D.C. Atmospheric reactions of pesticides / D.C. Crosby // *Pesticide Chemistry: Human Welfare and Environment*. – 1983. – V. 3. – P. 327–332.
40. DDT and its derivatives: environmental aspects. – WHO: World Health Organization, 1989. – 98 p.
41. Doelman, P. Rate of microbial degradation of high concentration of α -hexachlorocyclohexane in soil under aerobic and anaerobic conditions / P. Doelman, E. Haanstra // *Chemosphere*. – 1985. – V. 14. – № 5. – P. 565–570.
42. Erdman, L. Atmospheric Input of Persistent Organic Pollutants to the Mediterranean Sea / L. Erdman, A. Gusev, N. Pavlova. Technical Report Series UNEP/WMO/MSC-E. – Athens, 1999.

43. Erickson, M.D. Analytical chemistry of PCBs. / M.D. Erickson. – Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1992. – 667 p.
44. Giesy, J.P. Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment / J.P. Giesy, K. Kannan // *Critical Reviews in Toxicology*. – 1998. – V. 28. – №6. – P. 511–569.
45. Gold, B. Metabolism of a DDT metabolite via a chloroepoxide / B. Gold, T. Leuschen, G. Brunk, R. Gingell // *Chemico-Biological Interactions*. – 1981. – V. 35. – P. 159–176.
46. Gunter, F.A. Residue of pesticides and other contaminants in the total environment / F.A. Gunter, J.D. Gunter // *Residue Reviews*. N.-Y. – 1979. – V. 72. – P. 71–72.
47. Harner, T. Organochlorine contamination of the Canadian Arctic, and speculation on future trends / T. Harner // *Ibid.* – 1997. – V. 8 (½). – P. 51–73.
48. Hartwell, S.I. Benthic habitat contaminant status and sediment toxicity in Bristol Bay, Alaska / S.I. Hartwell, A.D. Apeti, A.S. Pait, T. Radenbaugh, R. Britton // *Regional Studies in Marine Science*. – 2018. – V. 24. – P. 343–354.
49. Health Canada Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada, Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs) and Chemical-Specific Factors, Version 2.0 [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.canada.ca/en/health-canada.html>
50. Jones, K. C. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science / K. C. Jones, Voogt P. // *Environmental Pollution*. – 1999. – V. 100. – P. 209–221.
51. Kania-Korwel, I. Chiral polychlorinated biphenyls: absorption, metabolism and excretion – a review / I. Kania-Korwel, H.-J. Lehmler // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – P. 2042–2057.
52. Macdonald, R.W. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways / R.W. Macdonald, L.A. Barrie, T.F. Bidleman [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2000. – V. 254. – P. 93–234.
53. Mizukami, Y. Exploratory ab initio MO calculations on the structures of polychlorinated biphenyls (PCBs): a possible way to make a coplanar PCB stable at coplanar conformation / Y. Mizukami // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1999. – V. 488. – P. 11–19.
54. Muir, D.C.G. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments / D.C.G. Muir, N.P. Grift, W.L. Lockhart // *Ibid.* – 1995. – V. 160/161. – P. 447–457.

55. Negoita, T.G. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in soils from the East Antarctic coast / T.G. Negoita, A. Covaci, A. Gheorghe, P. Schepens // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2003. – V. 5. – No. 2. – P. 281–286.
56. Orris, P. Persistent Organic Pollutants and Human Health / P. Orris, L.K. Chary, K. Perry, J. Ausbury. – A Publication of the World Federation of Public Health Association's Persistent Organic Pollutants Project, 2000. – 38 p.
57. Porpora, M. Placental Transfer of Persistent Organic Pollutants: A Preliminary Study on Mother-Newborn Pairs / M. Porpora, R. Lucchini, A. Abballe [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2013. – V. 10. – No. 2. – P. 699–711.
58. PubChem – open chemistry database at the National Institutes of Health (NIH). Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
59. Quemerais, B. Concentrations and sources of PCBs and organochlorine pesticides in the St. Lawrence River (Canada) and its tributaries / B. Quemerais, C. Lemieux, K.R. Lum // *Chemosphere*. – 1994. – V. 29. – No. 3. – P. 591–610.
60. Ritter, L. An assessment report on DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane-Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene-Polychlorinated Biphenyls-Dioxins and Furans / L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget. – The International Program on Chemical Safety (IPCS) within the Framework of the Inter-Organization Program for the Sound Management of Chemicals (IOMC), 1995. – 24 p.
61. Tanabe, S. Bioindicators of POPs / S. Tanabe, A. Subramanian. – Japan: Kyoto University Press and Trans Pacific Press, 2006. – 190 p.
62. Tanabe, S. Contamination by Persistent Toxic Substances in the Asia-Pacific Region / S. Tanabe // *Persistent Organic Pollutants in Asia: Sources, Distributions, Transport and Fate*. – A. Li, S. Tanabe, G. Jiang, J.P. Giesy and P.K.S. Lam (Editors). – *Developments in Environmental Science*. – 2007. – V. 7. – P. 773–817.
63. Tanabe, S. Polychlorobiphenyls, DDT and hexachlorocyclohexane isomers in the Western North Pacific ecosystem / S. Tanabe, H. Tanaka, R. Tatsukawa // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1984. – V. 13. – P. 731–738.
64. Tsygankov, V.Yu. Hexachlorocyclohexane (HCH) in human blood in the south of the Russian Far East / V.Yu. Tsygankov, M.D. Boyarova,

P.F. Kiku, M.V. Yarygina // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – V. 22. – P. 14379–14382.

65. Van den Berg, M. Toxic equivalency factors (TEF) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife / M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld [et al.] // Environmental Health Perspectives. – 1998. – V. 106. – P. 775–792.

66. Van den Brink, N.W. Directed transport of volatile organochlorine pollutants to polar regions: the effect on the contamination pattern of Antarctic seabirds / N.W. Van den Brink // Science of the Total Environment. – 1997. – V. 198. – No. 1. – P. 43–50.

67. Van Dort, H.M. Priming Microbial meta- Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls That Have Persisted in Housatonic River Sediments for Decades / H.M. Van Dort, L.A. Smullen, R.J. May, D.L. Bedard // Environmental Science & Technology. – 1997. – V. 31. – P. 3300–3307.

68. Walker, C.H. Variation in the intake and elimination of pollutants Organochlorine insecticide / C.H. Walker // Persistent organic pollutants. – N.-Y.: Academic Press, 1975. – P. 73–131.

69. Wania, F. Tracking the distribution of persistent organic pollutants / F. Wania, D. Mackay // Environmental Science & Technology. – 1996. – V. 30. – No. 9. – P. 390–396.

70. Williams, W.A. Low-temperature microbial aerobic degradation of polychlorinated biphenyls in sediment / W.A. Williams, R.J. May // Environmental Science & Technology. – 1997. – V. 31(12). – P. 3491–3496.

71. Zeng, E. In situ measurements of chlorinated hydrocarbons in the water column off the Palos Verdes Peninsula, California / E. Zeng, C. Yu, K. Tran // Ibid. – 1999. – V. 33. – P. 392–398.

72. Zhulidov, A.V. Levels of DDT and hexachlorocyclohexane in burbot (*Lota lota* L.) from Russian Arctic rivers / A.V. Zhulidov, R.D. Robarts [et al.] // Science of The Total Environment. – 2002. – V. 292. – P. 231–246.