Потенциально опасные химические вещества

К потенциально опасным веществам (ПОВ), относится широкий набор веществ, способных оказывать негативное воздействие на живую природу и здоровье человека. ПОВ характеризуются различными физико-химическими свойствами и поведением в окружающей среде. Многие из ПОВ используются в потребительских товарах и средствах личной гигиены, а также в строительных материалах. К ПОВ относятся как новые СОЗ, которые недавно начали регулироваться и характеризуются ограниченными данными об уровнях загрязнения, распространении и воздействии, так и вещества, которые в настоящее время не регулируются из-за свойств, частично выходящих за рамки существующих критериев, позволяющих считать их СОЗ. Несмотря на ограниченность знаний, в последнее время ПОВ уделяется значительное внимание в рамках проводимых исследований, включая мониторинг и оценку их распространения в окружающей среде и потенциальных рисков.

Некоторые ПОВ были включены в Протокол CLRTAP по СОЗ для регулирования их производства и использования, в частности, гексахлорбутадиен (ГХБД), октабромдифениловый эфир (окта-БДЭ), пентахлорбензол (ПеХБ), пентабромдифениловые эфиры (ПБДЕ), перфтороктановые сульфонаты (ПФОС), полихлорированные нафталины (ПХН) и короткоцепочечные хлорированные парафины (SCCPs). Кроме того, ПОВ включены в приложения к Стокгольмской конвенции и в перечень приоритетных веществ AMAP, HELCOM, OSPAR для анализа уровней их загрязнения, оценки воздействия и регуляторной деятельности.

В соответствии с новой стратегией мониторинга ЕМЕП [ECE/EB.AIR/144/Add.1] на станциях мониторинга ЕМЕП в Северной Европе проводится мониторинг атмосферных концентраций ПОВ (например, гексабромциклододекана (ГБЦД), ПХН и ПеХБ). Кроме того, национальные сети мониторинга проводят измерения отдельных ПОВ во мхах в рамках мероприятий программы ICP-Vegetation. Также, в соответствии с планом работ ЕМЕП на 2022-2023 гг. проводится подготовительная работа по оценке уровней загрязнения, переноса и распространения ПОВ в окружающей среде. В рамках этой деятельности в 2023 году совместно с Целевой группой по измерениям и разработке моделей, Целевая группа по переносу загрязнения воздуха в масштабах полушария и Координационный Химический Центр планируется организовать семинар по мониторингу и модельной оценке ПОВ.

В рамках сотрудничества с HELCOM МСЦ-В осуществляет сбор информации о ПОВ с акцентом на район Балтийского моря. В данном разделе представлен обзор информации по ГБЦД, ПХН и ПеСБ, включающий нормативную деятельность, сведения об их производстве, использовании и выбросах, а также результаты мониторинга и модельных оценок их переноса и поведения в окружающей среде. Более подробную информацию можно найти в совместных отчетах центров ЕМЕП для HELCOM [*Gauss et al*., 2022].

Гексабромциклододекан (ГБЦД)

Гексабромциклододекан (ГБЦД[1]) является одним из наиболее распространенных бромированных антипиренов. В основном он применяется в качестве огнезащитной добавки к синтетическим материалам (например, вспененному (EPS) и экструдированному (XPS) пенополистиролу), которые используются в строительстве зданий (например, в качестве теплоизоляционных материалов), в мебели, текстиле для транспортных средств, упаковочных материалах, электрическом и электронном оборудовании. Выбросы ГБЦД в атмосферу и другие объекты окружающей среды могут происходить на всех этапах жизненного цикла изделий из ГБЦД, включая производство, транспортировку, использование и утилизацию [*Schrenk et al*., 2021]

ГБЦД является стойким, биоаккумулирующим, токсичным соединением, обладающим низкой растворимостью в воде, высоким сродством к твердым частицам и способностью к дальнему переносу в окружающей среде. Известно, что ГБЦД оказывает неблагоприятное воздействие на наземные и водные организмы и представляет риск для здоровья человека. Токсикологические эффекты ГБЦД включают репродуктивную токсичность и токсичность развития. Кроме того, предполагается, что ГБЦД может вызывать нейроповеденческие эффекты и эндокринные нарушения [*WHO*, 2013; *European Commission*, 2014; *Feiteiro et al*., 2021].

Регулирование

В связи с физико-химическими свойствами и неблагоприятным воздействием ГБЦД был включен в списки опасных загрязнителей различными национальными и международными организациями для ограничения производства и использования. В 2007 г. ГБЦД был включен в План действий HELCOM по Балтийскому морю как одно из веществ, представляющих особую опасность для Балтийского моря [*HELCOM*, 2007]. Стороны HELCOM договорились о жестком ограничении использования опасных веществ, включая ГБЦД, на всей водосборной площади Балтийского моря. ГБЦД также был включен в список химических веществ для приоритетных действий Конвенции OSPAR [*OSPAR*, 2009].

В 2009 г. ГБЦД рассматривался в качестве кандидата на включение в Протокол по СОЗ к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Были определены два варианта возможного включения ГБЦД в Протокол, а именно: включение в Приложение I к Протоколу с целью прекращения производства и использования и в Приложение II к Протоколу с целью ограничения некоторых видов использования [*UNECE*, 2010]. В 2013 г. ГБЦД был включен в Приложение A Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях как химическое вещество, производство и использование которого должно быть прекращено. ГБЦД относится к числу потенциально опасных химических веществ, которые рассматриваются в оценке AMAP [*AMAP*, 2016].

ГБЦД рассматривается как приоритетное вещество в Водной рамочной директиве ЕС [*EU*, 2013]. В соответствии с регламентами ЕС REACH[2] и CLP[3], ГБЦД классифицируется как химическое вещество,

---

[1] ГБЦД - стандартная аббревиатура (в единственном числе) группы стереоизомеров HBCDD, широко используемая в научных исследованиях.

[2] Постановление (ЕС) № 1907/2006 Европейского парламента и Совета от 18 декабря 2006 г. о регистрации, оценке, разрешении и ограничении химических веществ (REACH), учреждающее Европейское химическое агентство, вносящее изменения в Директиву 1999/45/ЕС и отменяющее Постановление Совета (ЕЭС) № 793/93 и Постановление Комиссии (ЕС) № 1488/94, а также Директиву Совета 76/769/ЕЕС и Директивы Комиссии 91/155/ЕЕС, 93/67/ЕЕС, 93/105/ЕС и 2000/21/ЕС

предположительно токсичное для репродуктивной функции и причиняющее вред детям, находящимся на грудном вскармливании. Кроме того, это химическое вещество рассматривается ECHA как очень токсичное для водной флоры и фауны с длительным характером действием[4]. Европейское химическое агентство включило ГБЦД в список веществ-кандидатов, вызывающих очень сильную озабоченность, и в список разрешенных веществ как стойкое, биоаккумулирующее и токсичное вещество (PBT). ГБЦД включен в Приложения I и IV Регламента ЕС 2019/1021 о стойких органических загрязнителях[5]. В соответствии со статьей 3 Регламента производство, размещение на рынке и использование ГБЦД должно быть ограничено. В соответствии со статьей 7 для ГБЦД олжны применяться специальные положения по утилизации отходов.

В 2019 году ГБЦД был включен в Приложение III Роттердамской конвенции, где перечислены запрещенные или строго ограниченные химические вещества [*Rotterdam Convention*, 2019]. В соответствии с этим решением экспорт ГБЦД возможен только с предварительного согласия стран-получателей, которые должны быть надлежащим образом проинформированы о связанных с ним рисках для здоровья и окружающей среды.

Производство, использование и выбросы

ГБЦД - промышленный химикат, относящийся к группе бромированных антипиренов. Он используется в качестве добавки в полимерных материалах, обеспечивая огнезащиту в течение срока службы транспортных средств, зданий, изделий, а также защиту при хранении. ГБЦД применяется в четырех основных типах полимерных изделий - вспенивающемся полистироле (EPS), экструдированном полистироле (XPS), ударопрочном полистироле (HIPS), а также в полимерных дисперсиях для текстиля.

ГБЦД производится для мирового рынка с конца 1960-х годов. В основном он производился в Китае, Европе, Японии и Соединенных Штатах Америки [*UNEP*, 2017]. Согласно отраслевой информации, мировое потребление ГБЦД в 2001 г. составило 16 700 т в год, из которых примерно 57% приходилось на Европу, 23% - на Азиатско-Тихоокеанский регион, 17% - на Северную Америку и 5% - на другие регионы [*Nordic Council of Ministers*, 2007]. С 2001 по 2011 г. мировое производство ГБЦД увеличилось до 31 тыс. т в год, в том числе около 13 тыс. т в год в ЕС и США и 18 тыс. т в год в Китае [*UNEP*, 2017].

Коммерческие продукты ГБЦД содержат смесь нескольких стереоизомеров, причем наиболее значительную долю составляет α-ГБЦД (72-90%), затем следуют β-ГБЦД (9-13%) и γ-ГБЦД (<0,5-12%) [*Schrenk et al.,* 2021]. Стереоизомеры ГБЦД характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, что обусловливает их различное распространение и поведение в окружающей среде, в том числе накопление в биоте. Стереоизомеры ГБЦД широко распространены в окружающей среде, включая биоту и человека, с преобладающими концентрациями α- ГБЦД [*WHO*, 2013; *Schrenk et al.,* 2021].

---

[3] Регламент (ЕС) № 1272/2008 Европейского парламента и Совета от 16 декабря 2008 г. о классификации, маркировке и упаковке веществ и смесей, изменяющий и отменяющий Директивы 67/548/ЕЕС и 1999/45/ЕС, а также вносящий изменения в Регламент (ЕС) № 1907/2006

[4] Источник: Европейское химическое агентство, https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15003/2/1

[5] Регламент (ЕС) 2019/1021 Европейского парламента и Совета от 20 июня 2019 года о стойких органических загрязнителях. Источник: http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1021/oj

Стереоизомеры ГБЦД не связаны химически с производимыми полимерами. Поэтому их выбросы в окружающую среду могут происходить на любом этапе жизненного цикла продукции (при производстве, изготовлении, переработке, транспортировке, использовании, обращении, хранении и утилизации) [*Schrenk et al*., 2021] Выбросы ГБЦД в процессе производства и использования оцениваются как незначительные по сравнению с выбросами из отходов [*ECHA*, 2009]. В связи с длительным сроком службы XPS и EPS важное значение имеет информация об историческом использовании материалов, содержащих ГБЦД. В рамках Стокгольмской конвенции было разработано руководство по подготовке кадастров производства, использования и утилизации ГБЦД, призванное помочь сторонам в осуществлении мер по ликвидации ГБЦД [*UNEP*, 2021].

В ЕС годовые выбросы ГБЦД в атмосферу, поверхностные и сточные воды в 2006 г. оценивались в 649, 924 и 1553 кг в год соответственно [*ECHA*, 2009]. Наибольшие выбросы в воду были отмечены в ЕС, а в Японии - в атмосферу (571 кг в год в воздух и 41 кг в год в воду) [*Managaki et al.*, 2009]

Мониторинг

ГБЦД включен в мониторинговые кампании ряда стран как потенциально опасный стойкий органический загрязнитель. В частности, измерения концентраций ГБЦД в воздухе доступны с мониторинговых площадок в Норвегии, Швеции и Финляндии. Из-за низкого давления пара и сродства к твердым частицам стереоизомеры ГБЦД обнаруживаются в атмосфере в основном в виде твердых частиц. В Северной Европе уровни содержания ГБЦД в воздухе измеряются с 1990-х годов [*de Wit*, 2002]. В частности, в 1990-1991 гг. наблюдаемые концентрации ГБЦД в воздухе на двух мониторинговых площадках в Балтийском море (у южной оконечности острова Готланд) составляли 5,3 и 6,1 пг/м^3.

На мониторинговых площадках Биркенес и Цеппелин в Норвегии измерения содержания в воздухе трех стереоизомеров ГБЦД (α-ГБЦД, β-ГБЦД и γ-ГБЦД) проводятся с 2006 года. Измеренные концентрации показали значительное снижение уровня содержания ГБЦД после 2006 г., однако многие наблюдаемые значения (особенно в период 2008-2020 гг.) были ниже предела обнаружения [*NILU*, 2021].

В 2020 г. в Цеппелине все стереоизомеры ГБЦД были обнаружены в >50% проб. Напротив, в Биркенесе только концентрация α-ГБЦД была выше предела обнаружения [*NILU*, 2021]. Результаты измерений стереоизомеров ГБЦД на площадке мониторинга Цеппелин, полученные в 2019 и 2020 годах, представлены на рис. 3.5. Видно, что в атмосфере преобладает α-ГБЦД. В предыдущие периоды наблюдений на норвежских мониторинговых площадках сезонные колебания концентраций ГБЦД в воздухе не были обнаружены [*NILU,* 2018, 2019]. Однако в марте 2019 года, а также в марте и апреле 2020 года на Цеппелине концентрации всех стереоизомеров ГБЦД демонстрировали максимальные значения. Кроме того, среднегодовые наблюдаемые концентрации ГБЦД (0,418 пг/м^3) в 2020 году оказались выше, чем в 2019 году (0,16 пг/м^3) [*NILU*, 2021].

В 2016-2019 гг. на площадках фонового мониторинга Паллас и Рао измеренные атмосферные концентрации суммы трех стереоизомеров ГБЦД находились на том же уровне, что и в Норвегии, ниже 0,1 пг/м^3 (0,020-0,064 пг/м^3 в Рао и <0,004-0,092 пг пг/м^3 в Паллас) [*Fredricsson et al*., 2021] Эти уровни хорошо согласуются с результатами пассивного отбора проб ГБЦД, проведенного в 2014 году в рамках Глобальной сети пассивного отбора проб атмосферы (GAPS). Большинство наблюдаемых

концентраций в фоновых районах в Центральной Европе (Кошетице, Чехия), Канаде (Алерт), США (Барроу) также были ниже 0,09 пг/м^3 [*Rauert et al.,* 2018].

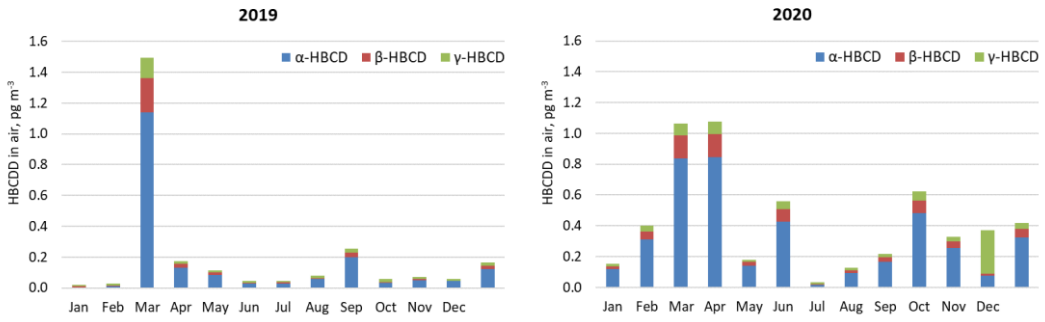

Рис. 3.5. *Концентрации α-, β- и γ-ГБЦД в воздухе, измеренные на площадке мониторинга Zeppelin в 2019 и 2020 гг.*

В Арктике исследования временных трендов ГБЦД, рассмотренные в рамках AMAP Assessment of Chemicals of Emerging Arctic Concern, показали возрастающие или неопределенные тенденции для воздуха, ледяного керна и биоты до 2005-2010 гг. В то же время данные после 2010 г. демонстрировали относительно стабильные или снижающиеся концентрации [*AMAP*, 2016].

Концентрации ГБЦД значительно выше в городском воздухе. Так, в 2014 г. концентрации α-ГБЦД в Париже составляли от 11 до 40 пг/м^3, а концентрации β-ГБЦД и γ-ГБЦД - 1,7-6,8 и 3,0-12,0 пг/м^3 соответственно [*Rauert et al*., 2018]. Значения наблюдаемых концентраций ГБЦД в городских районах Китая были еще выше и составляли от 3,21 до 123 пг/м^3 в Шанхае (2006 г.), от 20 до 1800 пг/м^3 в Пекине (2008-2009 гг.) и от 3,9 до 6700 пг/м^3 в Харбине (2008-2013 гг.) [*Li et al.*, 2012; *Hu et al.*, 2011; *Li et al.*, 2016].

Моделирование

В последнее время был проведен ряд исследований по оценке уровней концентраций ГБЦД в окружающей среде с использованием имеющихся подходов к моделированию. В частности, моделирование профилей диастереомеров ГБЦД в глобальной окружающей среде [*Li and Wania,* 2018] проводилось с использованием модели BETR-Global [*MacLeod et al*., 2011] в сочетании с динамической моделью потоков веществ, названной Chemicals in Products - Comprehensive Anthropospheric Fate Estimation model (CiP-CAFE) [*Li and Wania*, 2016], которая учитывала пути и выбросы ГБЦД на этапах производства, использования и утилизации. Результаты моделирования за 2015 год показали, что в мире было выброшено 340-1000 т ГБЦД, из которых 50-65% приходилось на γ-ГБЦД и 30-50% - на α-ГБЦД. Было показано, что α-ГБЦД преобладает в загрязнении воздуха населенных пунктов, тогда как γ-ГБЦД - в удаленных фоновых районах и в регионах, где расположены предприятия по производству и переработке ГБЦД. Также было отмечено, что после ликвидации производства ГБЦД ожидается увеличение относительного содержания α-ГХЦД.

Для оценки потенциала дальнего переноса (ПДП) и общей устойчивости (ОУ) ГБЦД использовались блочные модели массового баланса и многосредные модели с пространственным разрешением [*Arnot et al.*, 2009; *Vulykh et al.*, 2009]. В частности, дальний атмосферный перенос и время жизни ГБЦД в окружающей среде оценивались с помощью многосредной полусферной модели MSCE-POP

[*Vulykh et al*., 2009]. Модель предсказала время жизни смеси ГБЦД в атмосфере около 3 суток и характерное расстояние переноса около 1800 км.

Полихлорированные нафталины (ПХН)

Полихлорированные нафталины (ПХН) – группа диоксиноподобных химических веществ, включающая 75 теоретически возможных конгенеров, в молекулах которых от одного до восьми атомов хлора замещают атомы водорода нафталинового кольца [*Falandysz et al*., 2014] ПХН были одними из первых коммерчески производимых синтетических промышленных химикатов. Они характеризуются диэлектрическими, водоотталкивающими, огнезащитными и противогрибковыми свойствами. ПХН в основном применялись в электротехнической промышленности в качестве сепараторов в аккумуляторных батареях, пропиток для конденсаторов, связующих для электротехнической керамики, а также в композициях для покрытия кабелей [*Jakobsson and Asplund*, 2000]. Кроме того, они использовались в качестве присадок в смазочно-охлаждающие и моторные масла, в литье под давлением, а также в качестве консервантов древесины и бумаги [*Yamashita et al.,* 2000] Их крупномасштабное производство началось в 1920-х годах в США и Европе и было прекращено в 1980-х годах. Наряду с промышленным производством, ПХН могут непреднамеренно образовываться при сжигании отходов, в металлургических и хлорно-щелочных процессах. Кроме того, они обнаружены в качестве примесей в коммерческих смесях ПХБ [*Yamashita et al.,* 2000] Основными источниками их выбросов в окружающую среду являются диффузия при производстве, использовании и утилизации смесей ПХБ.

ПХН были определены как стойкие токсичные вещества, способные к дальнему переносу в окружающей среде и биоаккумуляции в биоте [*UNEP*, 2012]. Некоторые из конгенеров ПХН вызывают токсикологические эффекты, сходные с таковыми диоксиноподобных соединений [*Hanberg et al.*, 1990, *Blankenship et al.*, 1999; *Villeneuve et al.*, 2000; *Blankenship et al.*, 2000; *Kilanowicz et al.*, 2011; *Zacs et al.*, 2021; *Kilanowicz et al.*, 2019a, 2019b]. В ряде исследований был сделан вывод о том, что некоторые ПХН могут быть охарактеризованы и как канцерогенные загрязнители, однако в настоящее время они не включены в список Международного агентства по изучению рака (IARC) [*Li et al.*, 2021; *Zacs et al.*, 2021; *IARC*, 2022].

Токсичность смеси ПХН можно оценить с помощью коэффициентов относительной потенции (КОП), которые были предложены для ряда конгенеров ПХН [*Blankenship et al.*, 2000; *Falandysz et al.*, 2014]. Наиболее токсичными среди конгенеров ПХН считаются гекса-ХН и гепта-ХН, за ними следуют пента-ХН и тетра-ХН. Наибольшие значения КОП оценены для ПХН-63, ПХН-64, ПХН-66, ПХН-67, ПХН-68, ПХН-69, ПХН-70, ПХН-73 [*Fang et al.*, 2019; *Falandysz et al.*, 2014].

Регулирование

ПХН включаются в нормативные документы национальных и международных организаций с целью сбора информации об уровнях их концентраций в природных средах и тенденциях их изменений, а также для разработки мер по ограничению их использования и сокращению выбросов.

В 2009 г. ПХН были включены в Приложение I к Протоколу по стойким органическим загрязнителям к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния в числе новых СОЗ для запрещения производства и использования [*UNECE*, 2009]. Позднее, в 2015 г., ПХН были добавлены в

Приложения A (ликвидация) и C (непреднамеренное производство) Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях со специальными исключениями для использования в производстве полифторированных нафталинов, включая октафторнафталин [*UNEP*, 2015]. Следует отметить, что моно-ХН не включены в перечень Стокгольмской конвенции. ПХН также включены в Приложение VIII Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением.

В соответствии с Регламентом ЕС 2019/1021[6] ПХН рассматриваются как СОЗ и перечислены в Приложениях I, III и IV к Регламенту[7]. В соответствии со статьей 3 Регламента производство, размещение на рынке и использование ПХН должно быть ограничено. Особым исключением для ПХН является возможность размещения на рынке и использования продуктов, содержащих ПХН, которые уже использовались до или на момент 10 июля 2012 г. Статья 7 Регламента устанавливает специальные положения по обращению с отходами для ПХН. Положения о сокращении выбросов и требования к ПХН описаны в статье 6. ПХН также включены в Приложение V (Список запрещенных или ограниченных химических веществ) Регламента ЕС 649/2012, касающегося экспорта и импорта опасных химических веществ. В соответствии со статьей 15 экспорт ПХН невозможен.

ПХН включены в часть C Списка химических веществ для приоритетных действий OSPAR как группа веществ, которые в настоящее время не производятся и не используются в государствах OSPAR. Однако Договаривающиеся Стороны должны информировать OSPAR, если они обнаружат какие-либо свидетельства того, что эти вещества производятся, используются или сбрасываются.

Производство, использование и выбросы

ПХН использовались в основном в электротехнической промышленности в качестве сепараторов в аккумуляторных батареях, пропиток для конденсаторов, связующих для электротехнической керамики и спеченных металлов, а также для изоляции кабелей. Другие области применения ПХН включали пропитку древесины, бумаги и текстиля для достижения водонепроницаемости, огнестойкости и защиты от насекомых, плесени и грибков. Кроме того, ПХН используются в качестве добавки в моторные масла, маскирующих составов для гальванических покрытий, сырья для производства красителей, носителей красителей, конденсаторов и масел с индексом преломления [*Jakobsson and Asplund*, 2000; *ESWI*, 2011].

Производство ПХН было начато около 1910 г. как в Европе, так и в США. По данным *van de Plassche и Schwegler* [2002], большая часть ПХН была произведена в период с 1920-х по 1950-е годы, причем большая часть - в США. Общее мировое производство ПХН оценивается в 150-400 тыс. т в период 1920-1965 годов [*UNEP*, 2012]. До 1970-х годов ПХН оставались химическими веществами, производимых в больших объемах.

В 1920-х годах общее мировое производство ПХН составляло около 9000 т в год. В США в 1956 г. было произведено 3200 т, а в 1978 г. производство сократилось до 320 т в связи с заменой ПХН различными заменителями. Производство ПХН было прекращено в 1980 году [*Jakobsson and Asplund*, 2000]. В 1981 г. в США было импортировано небольшое количество ПХН (около 15 т), которое

---

[6] Регламент (ЕС) 2019/1021 Европейского парламента и Совета от 20 июня 2019 года о стойких органических загрязнителях

[7] В Регламенте (ЕС) 2019/1021 "полихлорированные нафталины означают химические соединения на основе нафталиновой кольцевой системы, в которых один или несколько атомов водорода заменены на атомы хлора".

использовалось в основном в маслах для определения коэффициента преломления и диэлектриках конденсаторов [*US EPA*, 1983]. В Японии в период с 1940 по 1976 гг. было произведено около 4000 т ПХН. В 1979 г. производство и использование было запрещено [*Yamamoto et al*., 2016].

В Великобритании производство было прекращено в середине 1960-х годов, хотя, по имеющимся данным, в 1970 г. небольшие количества ПХН все еще производились. В Германии в 1980-1984 гг. производилось около 100-300 т ПХН в год для использования в качестве промежуточного продукта для красителей [*UNECE*, 2007]. По данным *Popp et al*. [1997], до 1989 г. ПХН использовались на одном из немецких заводов по производству моделей и инструментов для автомобилестроения и горнодобывающей промышленности. Производство ПХН в Германии было прекращено в 1989 году.

ПХН могут непреднамеренно образовываться при неконтролируемом горении отходов, сжигании отходов (например, бытовых, клинических и промышленных) и других термических (бытовых и промышленных) процессах. К ним относятся процессы коксования, различные стадии обработки металлов, такие как вторичное производство меди, вторичное производство алюминия, производство магния, а также процессы спекания железа и электродуговые печи для производства чугуна, производство промышленных растворителей и процессы цементной промышленности, которые могут рассматриваться как источники выбросов [*ESWI*, 2011].

Хотя ПХН включены в Протокол по СОЗ к CLRTAP, официальные данные о выбросах в настоящее время не собираются. Кроме того, в Руководстве по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу не содержится информации о коэффициентах выбросов для ПХН [EEA, 2019]. В то же время в рамках Стокгольмской конвенции было разработано руководство по подготовке кадастров производства, использования и удаления ПХН, призванное помочь сторонам в реализации мер по ликвидации ПХН [*UNEP*, 2021].

Инвентаризация выбросов ПХН в Европе была составлена TNO на 2000 год. Общий годовой выброс ПХН в атмосферу оценивается в 1,03 тонны [*Denier van der Gon et al.*, 2007]. Инвентаризация проводилась на основе данных, представленных странами, и экспертных оценок в тех случаях, когда подробные данные отсутствовали. В 2000 г. доля сжигания отходов в общем объеме выбросов ПХН составила 74%. На долю сжигания в промышленности и технологических процессах приходилось 11%, затем следовали сжигание в жилых, коммерческих и прочих помещениях - 10% от общего объема выбросов ПХН. Оставшаяся часть была распределена между общественным производством электроэнергии и тепла, а также производством и использованием растворителей [*Denier van der Gon et al.*, 2007].

Инвентаризация выбросов ПХН была подготовлена Великобританией в рамках Национального плана реализации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. Выбросы ПХН в атмосферу и на землю оценивались за период 1990-2014 гг. По оценкам, выбросы ПХН в окружающую среду в Великобритании в 2014 г. составили около 104 кг в атмосферу и 98 кг на землю [*UK DEFRA*, 2017].

Мониторинг

Мониторинг содержания ПХН в различных компонентах окружающей среды и биоте проводился в Швеции [*Haglund et al.,* 2011]. В 2010 г. на двух мониторинговых площадках Raö и Pallas были

измерены атмосферные концентрации различных групп гомологов ПХН (рис. 3.6). Было установлено, что наибольшую долю в общей концентрации ПХН составляют менее галогенизированные ди-ХН и три-ХН. Концентрации ΣПХН в Raö составляли около 1,5 пг/м^3 в августе и 2,5 пг/м^3 в ноябре, а в Палласе - 0,5 и 1,5 пг/м^3 соответственно. Мониторинг концентраций ПХН вблизи источников выбросов различного типа показал, что в целом их уровень выше для заводов по сжиганию твердых бытовых отходов и металлургических предприятий. В то же время была отмечена важность дальнего атмосферного переноса ПХН [*Haglund et al*., 2021]

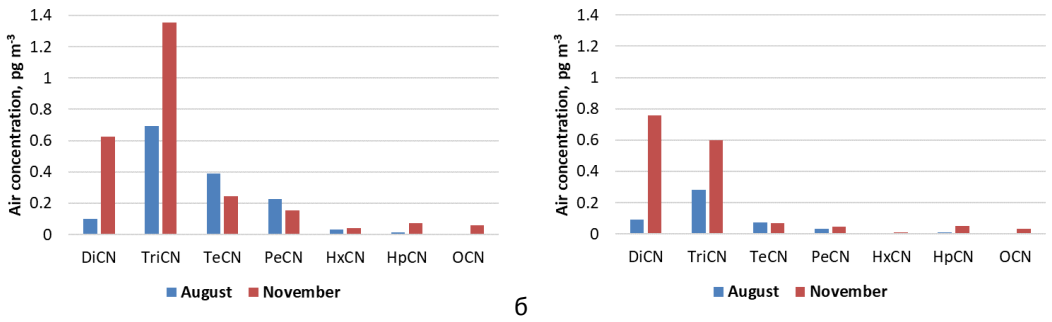

Рис. 3.6. *Атмосферные концентрации конгенеров ПХН, наблюдавшиеся в августе и ноябре 2010 г. на станциях Raö (а) и Pallas (б).*

Хотя ПХН считаются потенциально опасными органическими загрязнителями и включены в Протокол по СОЗ к Конвенции CLRTAP, в настоящее время они не включены в стратегию мониторинга ЕМЕП для регулярного контроля [ECE/EB.AIR/144/Add.1].

Измерения ПХН проводились в арктических и субарктических районах в 1993-2005 гг. Суммарные измеренные концентрации в атмосфере составляли от 0,16 до 40 пг/м^3 [*Bidleman et al*., 2010]. Было показано, что ПХН широко распространены в Арктике, причем для Европейской Арктики характерны более высокие уровни ΣПХН. Кроме того, было отмечено, что концентрации ΣПХН сопоставимы с концентрациями ΣПХБ. Атмосферные концентрации ΣПХН на мониторинговых площадках в Норвегии в 2001-2003 гг. составляли от 27 до 48 пг/м^3 (при среднем значении 35 пг/м^3) в Ню- Олесунде и от 9 до 47 пг/м^3 (при среднем значении 25 пг/м^3) в Тромсё [*Herbert et* al., 2005] На обоих участках среди гомологических групп ПХН наиболее значительным был вклад три-ХН (65-71%), затем следовали тетра-ХН (24-31%). Вклад пента-ХН был ниже (<4%) [*Herbert et al*., 2005].

В 2000-2001 гг. атмосферные концентрации ПХН были измерены в двух сельских/полусельских районах Великобритании и в одном удаленном районе на западном побережье Ирландии [*Lee et al*., 2005]. В Ирландии концентрация ΣПХН варьировала от 1,7 до 55 пг/м^3 (при среднем значении 15 пг/м^3). В северо-западной части Великобритании концентрации ΣПХН варьировали от 31 до 310 пг/м^3 (при среднем значении 110 пг/м^3), в юго-западной части страны наблюдаемые значения варьировали от 31 до 180 пг/м^3 (при среднем значении 85 пг/м^3). Отмечено, что наблюдаемые концентрации ΣПХН были близки или превышали концентрации ΣПХБ для всех участков.

Моделирование

В последнее время был проведен ряд исследований по оценке физико-химических свойств и уровней содержания ПХН в окружающей среде с использованием имеющихся подходов к моделированию. В частности, в исследованиях [*Puzyn and Falandysz*, 2007; *Puzyn et al*., 2009] с помощью модели QSPR были оценены коэффициенты распределения, константы закона Генри и растворимость в воде 75 ПХН. Коэффициенты распределения и растворимость в воде также были определены с помощью модели QSPR в исследовании *Chayawan и Vikas* [2015] и рекомендованы для использования в модельных оценках загрязнения ПХН. Значения времени полураспада для всех конгенеров ПХН в результате реакции с радикалом OH в атмосфере были рассчитаны с использованием подхода QSPR [*Puzyn et al*., 2008]. Показано, что средние значения периодов полураспада для ПХН различных гомологических групп варьируются от 2 суток для моно-ХН до 343 суток для окта-ХН. Квантово-механические дескрипторы и QSPR также применялись для прогнозирования давления паров переохлажденной жидкости ПХН [*Sosnovska et al.*, 2014; *Vikas and Chayawan*, 2015].

Дальний атмосферный перенос и общая стойкость конгенера ПХН-47 оценивались с помощью многосредной полусферной модели MSCE-POP [*Vulykh et al.*, 2005b]. Модель предсказала время жизни ПХН-47 в окружающей среде около 3,2 месяца и расстояние атмосферного переноса около 2300 км, что свидетельствует о значительном потенциале дальнего переноса этого соединения.

Пентахлорбензол (ПХБ)

Пентахлорбензол (ПХБ) - это хлорированный ароматический углеводород, состоящий из бензольного кольца с 5 атомами хлора, замещающими атомы водорода. При комнатной температуре ПХБ находится в виде белого кристаллического твердого вещества. Характеризуясь относительно высоким давлением переохлажденной жидкости и пара [*Mackay et al.*, 2006], ПХБ присутствует в атмосфере преимущественно в газообразной фазе. Он обладает очень низкой растворимостью в воде. В то же время он имеет высокий коэффициент распределения вода-октанол. ПХБ был обнаружен в пробах воздуха, дождя, поверхностных вод, донных отложений и биоты, собранных в различных точках земного шара, включая удаленные регионы [*UNEP*, 2007].

Намеренно полученный ПХБ использовался в изделиях из ПХБ, для производства квинтозена и как разбавитель красок красителей. Среди других применений - использование в качестве пестицида и антипирена [*UNEP*, 2007]. Как непреднамеренный побочный продукт ПХБ может присутствовать в качестве примеси в растворителях или пестицидах. Он также может образовываться при различных процессах горения, термических и промышленных процессах, включая сжигание отходов. Следует отметить, что сжигание ПХБ может приводить к образованию других токсичных соединений, таких как полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны.

ПХБ считается стойким и биоаккумулирующим веществом, оказывающим опасное воздействие на здоровье человека и живую природу, особенно на водные организмы. Мониторинг уровня загрязнения окружающей среды свидетельствует о том, что ПХБ обладает значительным потенциалом дальнего атмосферного переноса. Он имеет длительное время пребывания в атмосфере и характеризуется высокой стойкостью в анаэробных условиях в донных отложениях и почвах [*Canada Communication Group*, 1993].

Регулирование

ПХБ включен в ряд программ различных национальных и международных мероприятий, направленных на сбор данных о его экологических уровнях и тенденциях их изменения. Кроме того, разработаны меры по ограничению его использования и снижению выбросов в окружающую среду.

ПХБ является одним из новых СОЗ, которые в 2009 году были включены в Приложение I (запрет на производство и использование) к Протоколу по СОЗ Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния [*UNECE*, 2009]. Однако в настоящее время инвентаризация выбросов ПХБ в рамках Конвенции официально не ведется [*UNECE*, 2015], а коэффициенты выбросов для ПХБ отсутствуют в Руководстве по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [*EEA*, 2019].

Оценки управления рисками, проведенные в соответствии со Стокгольмской конвенцией [*UNEP*, 2007, 2008a, 2008b], показывают, что ПХБ обладает значительным потенциалом переноса на большие расстояния и может вызывать значительные негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды. В 2009 г. ПХБ был включен в Приложение A (ликвидация) и Приложение C (непреднамеренное производство) Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях без особых исключений [*UNEP*, 2009]. ПХБ включен в Список веществ-кандидатов OSPAR 1998 года [*UNEP*, 2007].

В соответствии с регламентами ЕС REACH[8] и CLP[9], ПХБ классифицируется как очень токсичное для водных видов вещество с длительным действием[10]. ПХБ включен в Приложения I, III и IV Регламента ЕС 2019/1021 по СОЗ[11]. Статья 3 Регламента требует запрета на производство, размещение на рынке и использование ПХБ. В соответствии со статьей 7 и Приложением IV Регламента к ПХБ применяются специальные положения по утилизации отходов. Положения о сокращении выбросов и требования к ПХБ описаны в статье 6. Кроме того, ПХБ включен в часть B Приложения III, что, однако, не требует обязательного мониторинга этого вещества в окружающей среде. ПХБ рассматривается как приоритетное вещество в Водной рамочной директиве ЕС[12] .

Производство, использование и выбросы

В прошлом ПХБ целенаправленно производился в качестве компонента изделий из печатных плат для электротехнического оборудования. Кроме того, он использовался как промежуточное химическое вещество для производства фунгицида квинтозена. Другие области применения ПХБ – это использование в качестве разбавителя красок, пестицидов и антипиренов. Основные европейские и американские производители квинтозена изменили технологические процессы, чтобы отказаться от использования ПХБ. Он также может присутствовать в низких концентрациях в гербицидах, пестицидах и фунгицидах в качестве примеси и продукта деградации. Количественная

---

[8] Постановление (ЕС) № 1907/2006 Европейского парламента и Совета от 18 декабря 2006 г. о регистрации, оценке, разрешении и ограничении химических веществ (REACH), учреждающее Европейское химическое агентство, изменяющее Директиву 1999/45/ЕС и отменяющее Постановление Совета (ЕЕС) № 793/93 и Постановление Комиссии (ЕС) № 1488/94, а также Директиву Совета 76/769/ЕЕС и Директивы Комиссии 91/155/ЕЕС, 93/67/ЕЕС, 93/105/ЕС и 2000/21/ЕС.

[9] Регламент (ЕС) № 1272/2008 Европейского парламента и Совета от 16 декабря 2008 года о классификации, маркировке и упаковке веществ и смесей, изменяющий и отменяющий Директивы 67/548/ЕЕС и 1999/45/ЕС, а также вносящий изменения в Регламент (ЕС) № 1907/2006.

[10] https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/62913.

[11] Регламент (ЕС) 2019/1021 Европейского парламента и Совета от 20 июня 2019 года о стойких органических загрязнителях.

[12] Директива 2000/60/ЕС Европейского парламента и Совета от 23 октября 2000 г., устанавливающая рамки действий Сообщества в области водной политики..

информация об историческом производстве и использовании ПХБ отсутствует [*UNEP*, 2007a; *UNEP*, 2008].

В настоящее время наиболее значимым источником выбросов ПХБ в окружающую среду может быть непреднамеренные образования ПХБ в ходе различных промышленных процессов (например, сжигание ископаемого топлива, производство стали и чугуна, сжигание отходов). Кроме того, в качестве источника выбросов рассматривается очистка сточных вод, в результате которой образуются осадки сточных вод, содержащие ПХБ [*ESWI*, 2011].

Европейский регистр выбросов и переноса загрязняющих веществ (E-PRTR) содержит спецификации для отчетности о выбросах ПХБ в окружающую среду. Небольшое число стран-членов ЕС сообщают о выбросах ПХБ в атмосферу и воду (Бельгия, Финляндия, Франция, Италия, Люксембург, Португалия, Испания и Великобритания).

В рамках базы данных E-PRTR лишь ограниченное число предприятий по всей Европе представили данные о выбросах ПХБ в атмосферу за период 2008-2011 гг. Согласно этим данным, основной вклад принадлежит производству чугуна и стали. Другими незначительными источниками были очистные сооружения, а также предприятия по переработке растительного и животного сырья. Зарегистрированные выбросы ПХБ в атмосферу от предприятий черной металлургии составили от 348 до 1779 кг в год (на основе данных трех металлургических предприятий, представивших отчеты за 2008-2010 гг. и двух - за 2011 г.).

Выбросы ПХБ в воду, представленные в E-PRTR (2007-2020), иллюстрируют небольшое число источников. Практически каждый год о выбросах сообщали производства органических химикатов, очистные сооружения, нефтеперерабатывающие заводы и предприятия по переработке опасных отходов. По данным E-PRTR, выбросы ПХБ в воду от производства органических химических веществ составляли от 11 до 44 кг в год, в среднем 30 кг в год, а от очистных сооружений - от 14 до 84 кг в год, в среднем 40 кг в год. Вклад нефтеперерабатывающих заводов составил от 2 до 121 кг в год при среднем значении 30 кг в год.

По экспертным оценкам [*Bailey*, 2007], мировые выбросы ПХБ около 2000 г. составили 85 тонн в год. Наибольший вклад вносило сжигание биомассы, угля и твердых отходов. Однако было отмечено, что эти оценки выбросов ПХБ имеют значительную неопределенность (потенциально до порядка величины). Обновление этих оценок привело к увеличению суммарных годовых выбросов примерно на 121 тонн в год [*Bailey et al.*, 2009], где большее значение придавалось использованию пестицидов и деградации химических веществ.

Отдельными странами было проведено несколько национальных инвентаризаций выбросов ПХБ. Общее количество выбросов ПХБ в 2003 году, приведенное Канадой в стратегии управления рисками, составило 41,9 кг в год [*Environment Canada*, 2005]. Наиболее значимыми источниками в канадском отчете по управлению рисками были сжигание бытовых отходов в бочках, сжигание твердых бытовых отходов и сжигание опасных отходов.

По данным US EPA Toxics Release Inventory годовые выбросы ПХБ в США в период 2000-2004 гг. составляли от 763 до 1512 кг в год. Инвентаризация включала выбросы в атмосферу, сбросы в поверхностные воды, подземные инъекции, выбросы на землю и перенос за пределы площадки для захоронения. Атмосферные выбросы составляли примерно 74-100 кг в год [*UNEP*, 2007a;b].

Общий сброс ПХБ в Европе в 2010 г. оценивался в 2632 кг в год с использованием метода массового расхода [*ESWI*, 2011]. Около 88% из них попало в атмосферу и почву, и только примерно 12% - в отходы. Доминирующее положение в выбросах ПХБ занимает производство электроэнергии на угле (79%).

В рамках Национального плана реализации Стокгольмской конвенции по стойким органическим загрязнителям [*UK DEFRA*, 2017; *Ireland EPA*, 2018] был подготовлен кадастр выбросов ПХБ в Великобритании и Ирландии. Выбросы ПХБ в атмосферу, воду и на сушу оценивались за период 1990-2014 гг. в Великобритании и до 2015 г. в Ирландии. По оценкам, выбросы ПХБ в окружающую среду в Великобритании в 2014 году составили около 33 кг в атмосферу, 3 кг в воду и 9 кг на землю [*UK DEFRA*, 2017]. В Ирландии выбросы ПХБ в атмосферу, воду и на сушу в 2015 г. оценивались в 14 кг, 0,15 кг и 0,002 кг соответственно [*Ireland EPA*, 2018].

Мониторинг

Атмосферные концентрации ПХБ измерялись на двух станциях мониторинга ЕМЕП в Норвегии и Чехии - Zeppelin (NO0042R) и Kosetice (CZ0003R), соответственно. В 2004-2006 гг. концентрация ПХБ в воздухе на станции Zeppelin изменялась от 7,5 до 105 пг/м^3 при среднегодовых концентрациях 19,5 пг/м^3 в 2004 г. и 23,9 пг/м^3 в 2006 г. Измерения концентраций ПХБ в воздухе на станции Кошетице проводились в течение более длительного периода, начиная с 2001 года и по настоящее время. В 2001-2005 гг. среднегодовые концентрации ПХБ в воздухе изменялись от 13 до 55 пг/м^3 с минимальной концентрацией 0,5 пг/м^3 и максимальной 441 пг/м^3 [*Dvorska et al.*] В 2011-2020 гг. наблюдались практически одинаковые уровни среднегодовых концентраций ПХБ в воздухе, равные 6,2-11,6 пг/м^3, за исключением 2020 г., когда наблюдалась максимальная среднегодовая концентрация 15,5 пг/м^3 (рис. 3.7а). Сезонные изменения концентраций ПХБ показали, что минимальные значения наблюдались в летний период года, а максимальные - в зимний (рис. 3.7б).

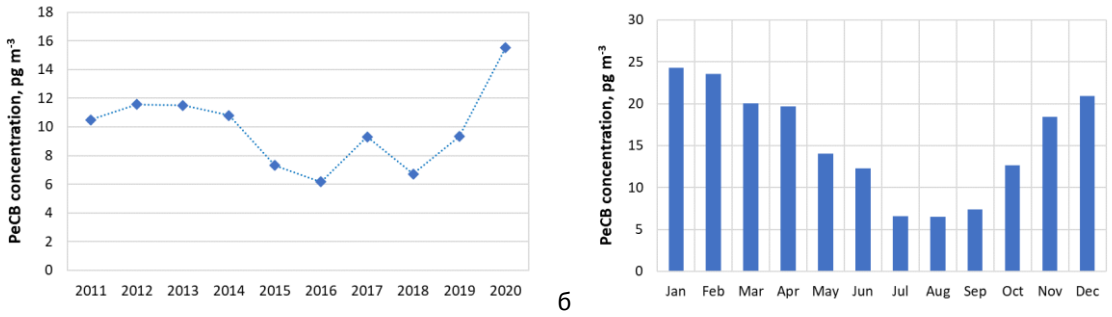

Рис. 3.7. *Среднегодовые концентрации ПХБ в воздухе, измеренные на площадке мониторинга Кошетице (CZ0003R) в период 2011-2020 гг. (а) и сезонные колебания наблюдаемых концентраций ПХБ в воздухе в 2020 г. (б).*

Пространственное распределение концентраций ПХБ в воздухе Норвегии было проанализировано на основе измерений, выполненных с помощью пассивного отбора проб воздуха [*Halvorsen et al.*, 2021] Концентрации ПХБ были измерены в 97 точках Норвегии летом 2016 года. Наблюдаемые концентрации варьировали от 16 до 38 пг/м^3 при средней концентрации 22 пг/м^3. Отношение максимальной и минимальной наблюдаемых концентраций ПХБ составляло около 2 раз, что свидетельствует о низкой пространственной изменчивости концентраций и потенциально значимой роли дальнего переноса загрязнения.

Моделирование

Для оценки физико-химических свойств, экспертных оценок выбросов и уровней загрязнения ПХБ в глобальном и региональном масштабах были применены модельные подходы. В частности, в исследовании [*Shen and Wania*, 2005] был получен полный набор физико-химических свойств (например, коэффициент распределения октанол-вода K_{OW}, давление насыщенных паров P, константа закона Генри H, коэффициент распределения октанол-воздух K_{OA}) и их температурная зависимость, необходимые для моделирования. Подход основан на сборе и оценке данных измерений из литературы, подборе литературных значений путем осреднения или линейной регрессии и оценке неопределенности этих значений.

Пространственное распределение и дальний перенос ПХБ оценивались в работе [*Shen et al.,* 2005] на основе данных мониторинга 40 станций пассивного отбора проб воздуха на территории Северной Америки. Измерения проводились за 2000 год с целью получения среднегодовых концентраций. Эмпирическая дальность распространения ПХБ, рассчитанная по данным мониторинга, составила около 13000 км. Модельные предсказания характерной дальности распространения, выполненные моделями TaPL3 и ELPOS, показали более высокие значения - около 84000 км.

Точность оценок глобальной эмиссии ПХБ [*Bailey et al.,* 2007] оценивалась в исследовании [*Bailey et al*., 2009] с использованием экологической модели Globo-POP [*Wania and Mackay,* 1995]. Модель запускалась при постоянной интенсивности эмиссии ПХБ, равной 100000 кг в год, с использованием физико-химических свойств из [*Shen and Wania*, 2005]. Несмотря на значительные неопределенности в параметризации модели и свойствах ПХБ, использованных при моделировании, модельные прогнозы для ПХБ оказались близки к наблюдаемым концентрациям ПХБ в атмосфере. Было показано, что снижение уровня загрязнения ПХБ будет зависеть от скорости деградации ПХБ в почве, донных отложениях и воде. Кроме того, концентрации ПХБ будут наблюдаться в течение нескольких лет после полного прекращения выбросов. Текущие концентрации ПХБ, вероятно, в некоторой степени поддерживаются за счет вторичной эмиссии из почвы, подвергшейся воздействию в прошлом.

Оценка дальнего атмосферного переноса и общей стойкости ПХБ проводилась в работе [*Вулых и др.,* 2005a] с использованием многосредной полусферной модели MSCE-POP. Модель предсказала расстояние атмосферного переноса ПХБ около 8300 км при использовании обычного точечного источника выбросов. Период полураспада ПХБ в окружающей среде оценивался примерно в 6 месяцев, что свидетельствует о значительном потенциале переноса этого загрязнителя на большие расстояния.

Заключительные замечания и дальнейшая деятельность

Обзор литературы по ГБЦД, ПХН и ПХБ показал, что информации о физико-химических свойствах, концентрациях в окружающей среде и уровнях выбросов недостаточно для детальной оценки их переноса и накопления в окружающей среде. Для модельной оценки загрязнения этими веществами необходимы дополнительные данные мониторинга их концентраций в окружающей среде и временных трендов, а также составление кадастров выбросов. Кроме того, важное значение для оценки уровня загрязнения имеет углубление понимания процессов, определяющих их

распространение (например, распределение между газовой и аэрозольной формами в атмосфере, обмен между атмосферой и другими средами, разложение в средах).