

УДК 631.4 + 631.95

Научная специальность: 2.10.2

ISSN 1812-5220

© Проблемы анализа риска, 2024

Стойкие органические поллютанты: оценка риска при трансграничном переносе и биотрансформации

Башкин В. Н.,

Институт физико-химических
и биологических проблем
почвоведения РАН,
142292, Россия,
Московская обл., г. Пущино,
ул. Институтская, д. 2-1

Аннотация

В статье рассмотрены показатели, характеризующие оценку риска для здоровья населения при трансграничном переносе загрязняющих веществ (СОЗ) и их биотрансформации. Приведены величины концентрации этих соединений в атмосфере и показаны поля их осадения в различных регионах мира. Дана оценка риска для диоксинов и диоксино-подобных соединений.

Ключевые слова: СОЗ; трансграничный перенос; осадение; биотрансформация; оценка риска.

Для цитирования: Башкин В.Н. Стойкие органические поллютанты: оценка риска при трансграничном переносе и биотрансформации // Проблемы анализа риска. 2024. Т. 21. № 1. С. 34–49.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Persistent Organic Pollutants: Risk Assessment for Transboundary Transport and Biotransformation

Vladimir N. Bashkin,

Institute of Physicochemical
and Biological Problems in Soil
Science RAS,
Institutskaya str., 2-1,
Pushchino, Moscow region,
142290, Russia

Abstract

The article considers the indicators characterizing the assessment of the risk to public health during the transboundary transport of pollutants (POPs) and their biotransformation. The values of concentrations of these compounds in the atmosphere are given and the fields of their deposition in various regions of the world are shown. Risk assessments for dioxins and dioxin-like compounds are given.

Keywords: POPs; transboundary transport; deposition; biotransformation; risk assessment.

For citation: Bashkin V.N. Persistent organic pollutants: risk assessment for transboundary transport and biotransformation // Issues of Risk Analysis. 2024;21(1):34–49. (In Russ.).

The author declare no conflict of interest.

Содержание

Введение

1. Оценка трансграничного переноса

2. Пути воздействия диоксинов и диоксиноподобных ПХБ на человека

3. Оценка риска

Заключение

Список источников

Введение

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) представляют собой широкий класс химических соединений с различными физико-химическими свойствами и токсикологией. Здесь мы рассмотрим следующий приоритетный список СОЗ: гексахлорбензол (ГХБ); полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф); полихлорированные бифенилы (ПХБ); полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), включая бенз(а)пирен (В(а)Р). Загрязнение окружающей среды СОЗ является одной из глобальных проблем, которая привлекает внимание на национальном и международном уровнях. Трансграничные аспекты переноса СОЗ и загрязнения требуют изучения соответствующего воздействия на здоровье человека и окружающую среду, включая количественную оценку этого воздействия. В соответствии с Протоколом по СОЗ к Конвенции ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния, который вступил в силу в октябре 2003 г., стороны Протокола поощряют исследования, разработки, мониторинг и сотрудничество, связанные, в частности, с подходом, основанным на воздействии, который объединяет соответствующую информацию об измеренных или смоделированных концентрациях поллютантов, экологических и биогеохимических пищевых цепях, экспозициях и риске для здоровья человека и окружающей среды.

Следовательно, цель статьи — рассмотреть показатели, характеризующие оценку риска для здоровья населения при трансграничном переносе СОЗ и их биотрансформации.

1. Оценка трансграничного переноса

При оценке трансграничного переноса СОЗ обычно используют модельный регион, например, в рамках Европейской программы мониторинга окружающей среды, ЕМЕП (European Environmental Monitoring Program, ЕМЕР). С использованием моделей, учитывающих источники выбросов в различных регионах мира и различные метеорологические параметры, рассчитывается концентрация СОЗ в воздухе и создаются поля осаднения. Это дает возможность оценить изменения в загрязнении атмосферы и осаднении СОЗ и выбрать «горячие точки загрязнения» [1, 2]. В качестве примера, пространственное распределение осаднения ПХДД/Ф в регионе ЕМЕП, рассчитанное для начала

XXI века, показало «горячие точки», которые являются конкретными ячейками сетки ЕМЕП, характеризующимися самыми высокими значениями осаднения ПХДД/Ф. Осаднение ПХДД/Ф в одной «горячей точке» близ Праги (Чешская Республика) сократилось более чем в два раза по сравнению с предыдущими оценками (конец XX века) [3]. Такие рассчитанные поля осаднения для других рассматриваемых СОЗ также доступны в Интернете¹.

Рассмотрим ряд современных примеров для различных СОЗ. Так, при оценке концентрации различных поллютантов в воздухе выявлено превышение нормативов по качеству воздуха для ПАУ. Оценка воздействия на население высоких уровней концентраций, превышающих нормативные требования к качеству воздуха, была проведена с использованием результатов моделирования и измерения уровней загрязнения ПАУ в 2021 г. в регионе, где проводится Европейский мониторинг загрязнения окружающей среды (ЕМЕП). В Европейском союзе существует несколько пороговых значений для В(а)Р в качестве индикаторного соединения [4]. Пороговые значения включают целевую концентрацию В(а)Р в воздухе, равную 1 нг/м³, а также верхний и нижний расчетные пороговые значения (UAT и LAT), равные 0,6 и 0,4 нг/м³, соответственно. Также Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) использует референтный уровень 0,12 нг/м³ для В(а)Р, который указывает на уровень концентрации в воздухе, соответствующий избыточному пожизненному риску развития рака, равному 10⁻⁵ [5].

На рисунке 1 показаны среднегодовые смоделированные концентрации в воздухе (а) и потоки осаднения (б) в общей сложности для 4 ПАУ. Эти значения основаны на данных о выбросах за 2021 г. Полученные результаты были использованы для оценки численности населения в районах, где уровни концентрации превышали стандарты качества воздуха.

Около 11% населения стран ЕМЕП в 2021 г. проживало в районах, превышающих целевой уровень ЕС по среднегодовой концентрации В(а)Р в воздухе. Приблизительно 19% и 29% населения проживает в районах, превышающих значения верхнего порога оценки (UAT) и нижнего порога оценки (LAT), соответственно. Референтный уровень ВОЗ был превышен для 63% населения стран ЕМЕП.

¹ Электронный ресурс: <http://www.msceast.org>

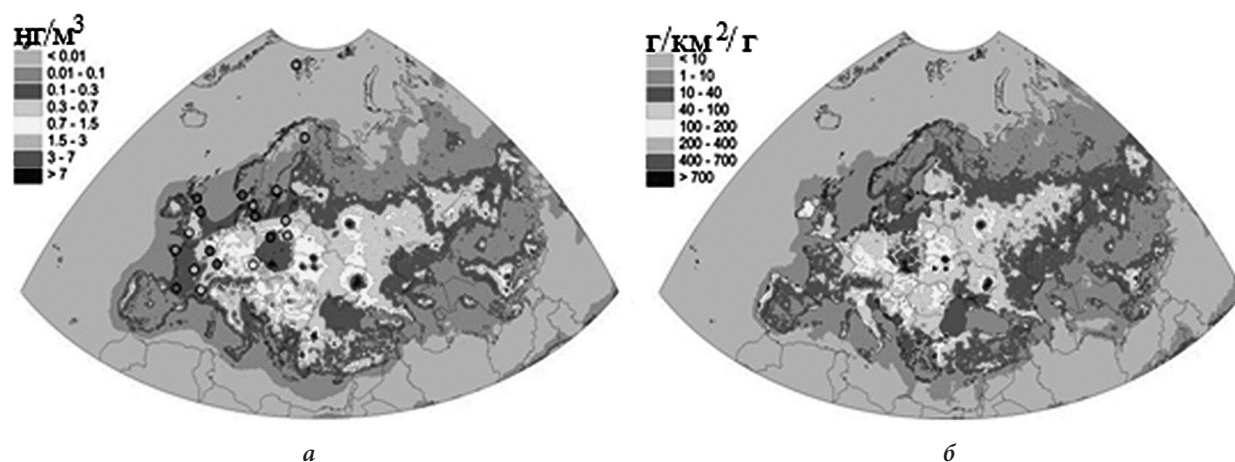


Рис. 1. Среднегодовые смоделированные концентрации в воздухе (а) и общие потоки осаждения (б) суммы 4 ПАУ на основе данных о выбросах за 2021 г. [1]

Figure 1. Average annual simulated concentrations in the air (a) and total deposition fluxes (b) of the sum of 4 PAHs based on emissions data for 2021[1]

Воздействие смеси из 4 ПАУ на население оценивалось с использованием коэффициентов токсической эквивалентности. Таким образом, параметры их токсичности известны для отдельных соединений ПАУ. Это позволяет рассчитать коэффициенты токсической эквивалентности (Toxicity Equivalent Factor, TEF). Затем эти значения можно сравнить с известной токсичностью В(а)Р. Коэффициенты TEF могут быть применены для характеристики канцерогенной активности каждого рассматриваемого ПАУ. Также возможно рассчитать эквивалентную концентрацию смеси ПАУ по отношению к В(а)Р. Эквивалентные концентрации В(а)Р для всех 53 ПАУ рассчитываются как сумма концентраций отдельных ПАУ, умноженная на соответствующие значения TEFs. Модельные оценки эквивалентных концентраций В(а)Р показывают более высокий процент населения в районах, превышающих целевой показатель ЕС и референтный уровень ВОЗ, а именно 15% и 71%, соответственно.

Информация о превышении руководящих принципов ЕС и ВОЗ по качеству воздуха для В(а)Р, а также данные об эквивалентных В(а)Р концентрациях ПАУ в воздухе могут быть использованы для анализа воздействия токсичных веществ на население, в частности, на здоровье человека.

При оценке глобальных источников выбросов СОЗ и полей концентраций наибольшая пространственная изменчивость среди рассматриваемых загрязняющих

веществ была продемонстрирована для значений, характеризующих концентрации В(а)Р в воздухе. Концентрации в диапазоне от 0,1 до 2 нг/м³ наблюдались в регионах с высокими выбросами, в частности, в Центральной и Западной Европе, Южной и Юго-Восточной Азии, и Центральной Африке (рис. 2а). В то же время в ряде стран, например, в Китае, Индии, Бангладеш, эти значения превысили уровень в 2 нг/м³. В Северной и Южной Америке рассматриваемые концентрации варьировались от 0,002 до 0,1 нг/м³. Основные источники выбросов В(а)Р расположены на суше, соответственно, концентрации над океанами были значительно ниже (0,0002–0,02 нг/м³). Однако в районах интенсивного морского судоходства и вдоль морских побережий были отмечены более высокие значения.

Среднегодовые концентрации ПХДД/Ф в воздухе колебались от 1 до 25 мкг-экв/м³ в большинстве районов земного шара (рис. 2б). Существует корреляция между значениями выбросов и концентрациями этих соединений, главным образом в Азии (Бангладеш, восточная и северная Индия, Япония, южные острова Индонезии, Корейский полуостров) и Африке. В то же время относительно низкие уровни (менее 0,5 фг ТЕQ — эквивалентное количество токсичности/м³) наблюдались над Канадой, Аляской, Сибирью и значительной частью Скандинавского полуострова, где выбросы ниже по сравнению с другими частями земного

шара. При этом необходимо учитывать особенности атмосферной циркуляции. Зимой преобладающие антициклонические системы над Канадой и Сибирью препятствуют переносу ПХДД/Ф из азиатских регионов с высокими выбросами. Летом эта циркуляция воздуха менее выражена. Соответственно, контраст между концентрациями ПХДД/Ф в Канаде, Сибири и азиатских регионах уменьшается.

Среднегодовые концентрации ПХБ-153 колебались от 0,05 до 1 пг/м³ на большей части суши Северного полушария (рис. 2в). В Европе, восточной части США и Восточной Азии (Южная Корея, Япония) были отмечены наибольшие антропогенные выбросы и самые высокие концентрации (>1 пг/м³). Региональный перенос ПХБ-153 также был зафиксирован в атмосфере, что привело к образованию обширной зоны повышенных концентраций над Северной Атлантикой. В то же время концентрации над океанами в Южном полушарии были значительно ниже, чем в Северном полушарии. Это связано как с более высокими выбросами в Северном полушарии, так и с ограниченным обменом воздушными массами между полушариями.

Самые высокие концентрации ГХБ в воздухе (30–50 пг/м³) наблюдались в Европе, восточной части России и Китае. В других частях Северного полушария концентрации находятся в пределах 8–30 пг/м³. Как и в случае с ПХБ-153, наблюдался отчетливый градиент концентраций в воздухе между Северным и Южным полушариями (рис. 2г). Нет никакой связи между текущими антропогенными выбросами этого загрязняющего вещества и его содержанием в атмосфере. Одной из причин может быть повторное выделение из почв и вод (ре-эмиссия) ранее поглощенного ПХБ-153.

Возможность трансграничного переноса рассматриваемых СОЗ оценивалась с использованием балансовых подходов. Для этого было рассчитано количество каждого из этих загрязняющих веществ, выбрасываемых в Европе (поступление) и переносимых за пределы региона ЕМЕП (отток). Показано, что от 20% до 80% СОЗ, выбрасываемых в Европейском регионе, было вынесено за его пределы. Следовательно, для ряда загрязняющих веществ, обладающих наибольшим потенциалом переноса на большие расстояния, таких как ПХБ, ГХГ и ГХБХБ, расчеты были выполнены в масштабе полушария. Проведены расчеты переноса СОЗ из различных групп источников (европейских, американских, азиатских, африканских), что позволило

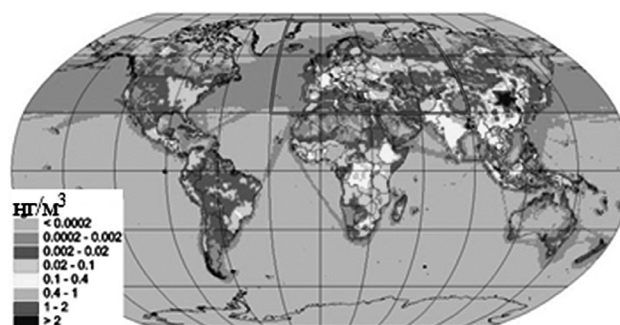
оценить важность межконтинентального переноса этих загрязняющих веществ.

В качестве примера рассмотрим атмосферные нагрузки на окраинные моря Европы: Балтийское, Северное, Черное, Средиземное и Каспийское. Среди всех рассматриваемых морей максимальные значения выпадения ГХБ наблюдаются в регионе Балтийского моря (около 1,3 г/км²/год), в то время как в других регионах эти значения варьируются от 0,3 до 0,6 г/км²/год. В то же время нынешний антропогенный вклад стран ЕМЕП незначителен и составляет всего несколько процентов, что является отражением строгих ограничений на использование ГХБ в Европе. Основным источником ГХБ является повторный выброс загрязняющих веществ, накопленных за предыдущие десятилетия, из почв. Следует подчеркнуть, что на долю этих выбросов приходится от 50 до 80% общего количества выпадений, в то время как атмосферный перенос из источников за пределами ЕМЕП составляет 20–40%.

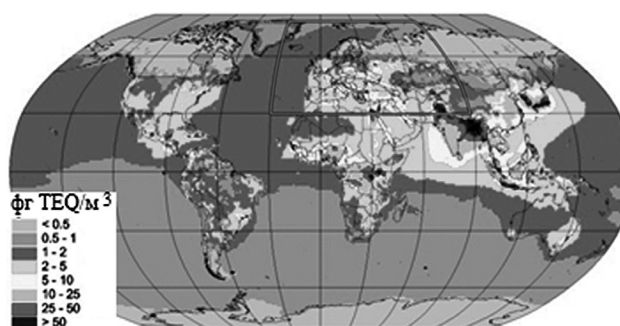
Рассматривая ПХДД/Ф, можно увидеть максимальные значения осаднения в Черном море и минимальные значения в Каспийском море. Повторный выброс ранее накопленных загрязняющих веществ колеблется от 50% (Северное море) до почти 60% (Каспийское море). Вклад нынешних европейских антропогенных выбросов достигает 28% в Черном море, более низкие значения отмечены для Балтийского и Средиземного морей. Остальные значения осаднения связаны с трансграничным переносом из других регионов.

Для В(а)Р существует отчетливый пространственный градиент значений осаднения в зависимости от расстояния от источника выбросов. Связь с атмосферными осадками выражена в гораздо меньшей степени. Максимальные значения осаднения (1,5–3 г/км²/год) наблюдаются вдоль южного побережья Северного моря, а минимальные значения наблюдаются в его северной части (0,1–0,2 г/км²/год).

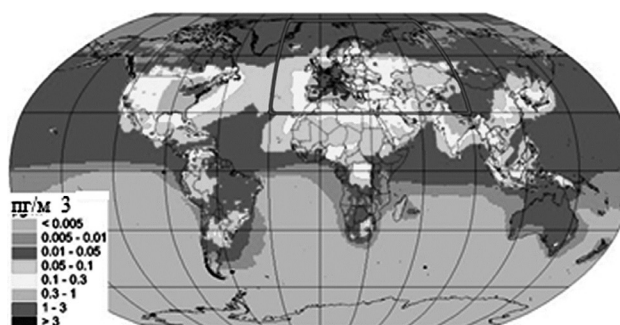
В регионе арктических морей уровень осаднения СОЗ значительно ниже, чем в морях умеренных широт. Основные значения осаднения В(а)Р в Арктике составляют менее 0,5 г/км²/год (рис. 3а), тогда как на побережье Канады и восточной части России эти значения достигают 15–50 г/км²/год или даже больше. Это можно объяснить антропогенными выбросами в этих регионах. Максимальные значения содержания ПХДД/Ф в осадках были отмечены для региона



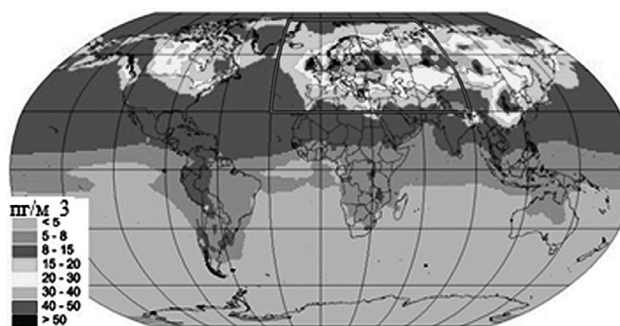
a



б



в



г

Рис. 2. Глобальное распределение среднегодовой концентрации в воздухе В(а) Р (а), ПХДД/Ф (б), ПХБ-153 (в) и ГХБ (г) в 2021 г. [1]

Figure 2. Global distribution of the average annual concentration in the air of B(a) P (a), PCDD/Fs (b), PCB-153 (c) and HCB (d) in 2021.

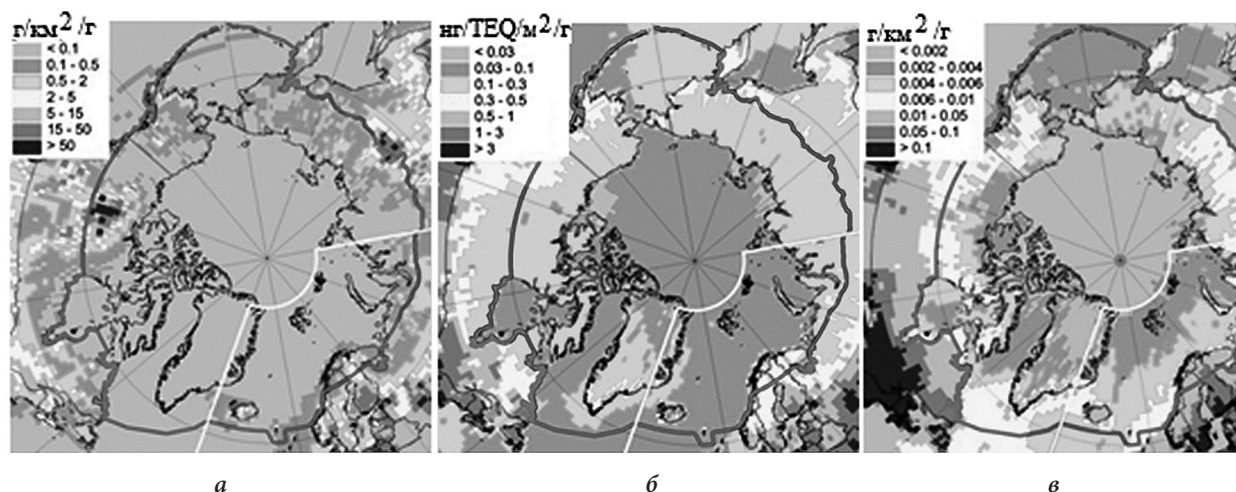


Рис. 3. Суммарные потоки осаждения В(а)Р (а), ПХДД/Ф (б) и ПХБ-153 (в) в Арктике в 2021 г. Показана граница Арктического региона, принятую АМАР, а белая линия обозначает границу области ЕМЕП [1]

Figure 3. Total deposition fluxes of B(a)P(a), PCDD/Fs (b) and PCB-153 (c) in the Arctic in 2021. The border of the Arctic region, adopted by АМАР, is shown, and the white line indicates the border of the EMEP region [1]

Исландии (0,5–3 нг ТЕQ/м²/год), а также в северных частях Скандинавского и Кольского полуостровов (0,3–0,5 нг ТЕQ/м²/год) (рис. 3б). Аналогичная картина наблюдается и для значений содержания ПХБ-153 в осаждении (рис. 3в).

Основной приток (около 75%) В(а)Р в Арктику обусловлен антропогенными источниками ЕМЕП, и около 25% приходится на повторные выбросы. Вклад источников, не относящихся к ЕМЕП, в осаждение В(а)Р в Арктике незначителен. Повторные выбросы являются основной причиной осаждения ПХДД/Ф, ГХБ и ПХБ-153. В случае ПХДД/Ф вклад повторных выбросов и источников, не относящихся к ЕМЕП, сопоставим, в то время как антропогенные источники ЕМЕП обеспечивают 7% осаждения. Поскольку выбросы ГХБ в регионе ЕМЕП почти полностью прекратились, основными источниками осаждения в Арктике являются повторные выбросы в регионе ЕМЕП (около 70%) и из источников, не входящих в ЕМЕП (около 30%). Вклад повторных выбросов и антропогенных источников ПХБ-153 сопоставим (46% и 42% соответственно), а остальная часть приходится на источники, не входящие в ЕМЕП.

Загрязнение морских экосистем опасными загрязняющими веществами является одной из экологических проблем, признанных на национальном и международном уровнях. В частности, для защиты

окружающей среды Балтийского, Северного, Средиземного, Черного и Каспийского морей были разработаны международные соглашения, такие как HELCOM, OSPAR, Барселонская конвенция, Бухарестская конвенция и Тегеранская конвенция, соответственно. Кроме того, защита вод вокруг Европы (частично также в Арктике) является целью Рамочной директивы по морской стратегии.

2. Пути воздействия диоксинов и диоксиноподобных ПХБ на человека

Пути воздействия СОЗ на человека можно рассмотреть на примере ПХДД/Ф, часто называемых просто «диоксинами». Эти соединения (конгенеры) состоят из двух групп трициклических ароматических соединений со сходными химическими и физическими свойствами. Количество атомов хлора в каждой молекуле может варьироваться от одного до восьми. Количество атомов хлора и их расположение имеют первостепенное значение для токсикологической активности каждого конгенера. ПХДД/Ф никогда не производились намеренно, за исключением чистых веществ, используемых в качестве эталонов в аналитических и токсикологических исследованиях, и никогда не служили какой-либо полезной цели, в отличие от многих других СОЗ, таких как ПХБ и ДДТ. ПХДД/Ф образуются в качестве нежелательных побочных продуктов во многих

промышленных процессах и процессах сжигания. Было также показано, что они образуются в окружающей среде в результате лесных пожаров и извержения вулканов, а также при протекании ферментативно катализируемых процессов.

Основными источниками загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф в прошлом были производство и использование органических химикатов, содержащих хлор. ПХДД образовывались как непреднамеренные побочные продукты при производстве и использовании ПХБ и в сочетании с ПХДД/Ф в таких высокотемпературных процессах, как сжигание отходов, металлургическая промышленность, отопление домов и другие процессы производства энергии.

ПХДД/Ф также содержатся в остаточных отходах производства винилхлорида и хлор-щелочного процесса получения хлора. Факторами, благоприятствующими образованию ПХДД/Ф, являются высокие температуры, щелочная среда, присутствие ультрафиолетового излучения и радикалов в реакционной смеси химических продуктов.

ПХДД/ПХДБФ содержатся не только в дымовых газах, но и в твердых остатках любого процесса сжигания, таких как зольная пыль, шлак и летучая зола. Благодаря передовым технологиям и лучшему выгоранию золы и шлака (характеризующиеся низким содержанием органического углерода) концентрации ПХДД/Ф снизились.

Вторичными источниками ПХДД/Ф, их резервуарами являются те матрицы, в которых они уже присутствуют либо в окружающей среде, либо в виде тех или иных продуктов. Резервуары для продуктов включают в себя обработанную ПХБ древесину, трансформаторы, содержащие ПХБ, осадок сточных вод, компост и жидкий навоз, которые можно использовать

в качестве удобрений в сельском хозяйстве и садоводстве. Резервуарами в окружающей среде являются, например, свалки отходов, загрязненные почвы (главным образом, на бывших химических производствах или перевалочных площадках) и загрязненные донные отложения (особенно в портах и реках, где промышленные отходы сбрасываются непосредственно в водные пути).

Хотя эти резервуары могут быть сильно загрязнены ПХДД/Ф, химические и физические свойства этих соединений подразумевают, что диоксины и фураны будут оставаться адсорбированными на органическом углероде в почвах или других частицах. С другой стороны, мобилизация может происходить в присутствии липофильных растворителей (вымывание в более глубокие слои почвы и/или грунтовые воды) или в случаях эрозии или стока из верхнего слоя почвы (внутрипочвенный сток). Показано, что перенос ПХДД/Ф в результате эрозии почвы и стока не играет существенной роли в загрязнении окружающей среды и воздействии на человека.

ПХБ используются в коммерческих целях с 1929 г. в качестве диэлектрических и теплообменных жидкостей, а также во множестве других применений. Присутствие ПХБ в тканях человека и диких животных было впервые обнаружено в 1966 г. С тех пор исследования, проведенные во многих частях мира, выявили широкое распространение ПХБ в окружающей среде, включая отдаленные районы, где ПХБ не производятся и не используются. Имеются данные о том, что основным источником воздействия ПХБ на окружающую среду в целом является перераспределение ПХБ, ранее попавших в окружающую среду. Считается, что крупные водоемы, такие как Балтийское море и Канадские Великие озера, могут выбрасывать

Таблица 1. Источники эмиссии ПХДД/Ф [2, 6]

Table 1. Sources of emission of PCDD/Fs [2, 6]

Стационарные источники	
Сжигание отходов	Твердые бытовые отходы, клинические отходы, опасные отходы, сточные воды, осадки сточных вод
Сталелитейная промышленность	Сталелитейные заводы, агломерационные установки, прокатные станы горячей прокатки
Заводы по переработке отходов	Цветные металлы (плавка, литейное производство: Al, Cu, Pb, Zn, Sn)
Производство энергии	Электростанции на ископаемом топливе, сжигание древесины, свалочный газ
Рассеянные источники	
Транспорт	Автомобили
Отопление домов	Уголь, нефть, газ, древесина

в атмосферу значительное количество остатков ПХД от предыдущего использования в результате ре-эмиссии. Тот факт, что уровни ПХБ, по-видимому, снижаются аналогичным образом на разных широтах, указывает на то, что первичные источники все еще могут играть важную роль. Количество диоксиноподобных ПХБ может варьироваться в зависимости от окружающей среды, но источники, транспортировка и распределение, а также стойкость демонстрируют сходство с общими свойствами ПХБ.

Потенциал трансграничного загрязнения воздуха на большие расстояния соединениями ПХДД/Ф значителен, поскольку, являясь очень стойкими соединениями (величины коэффициентов их относительной трансформации в воде и органических растворителях, К_{ow} и К_{oc}, очень высоки), они будут интенсивно адсорбироваться на частицах в воздухе, почве и осадочных породах и накапливаться в жиросодержащих тканях. Сильная адсорбция ПХДД/Ф и родственных соединений частицами почвы и донных отложений означает, что их подвижность в окружающей среде незначительна, она может быть увеличена при одновременном присутствии органических растворителей, таких как минеральное масло. Атмосфера, вероятно, является наиболее важной для распределения этих соединений в окружающей среде и их дальнейшей судьбы.

Часть ПХДД/Ф, выбрасываемых в воздух, будет связана с частицами, в то время как остальная часть будет находиться в газовой фазе, которая может переноситься на большие расстояния (до тысяч километров). В газовой фазе процессы удаления включают химическую и фотохимическую деструкцию. В дисперсной фазе эти процессы имеют второстепенное значение, и дальность переноса дисперсной фазы будет в первую очередь зависеть от размера частиц. ПХДД/Ф чрезвычайно устойчивы к химическому окислению и гидролизу, и, следовательно, ожидается, что эти процессы не будут существенными в водной среде. Фотодеградация и микробная трансформация, вероятно, играют наиболее важную роль в поверхностных водах и донных отложениях.

Количество атомов хлора в каждой молекуле может варьироваться от одного до восьми. Среди возможных 210 соединений 17 конгенов имеют атомы хлора, по крайней мере, в положениях 2, 3, 7 и 8 исходной молекулы, и они являются наиболее токсичными, биоаккумулирующими и стойкими по сравнению

с конгенерами, не имеющими такой конфигурации. Все 2, 3, 7, 8-замещенные ПХДД и ПХДФ плюс компланарные ПХД (без замещения хлора в орто-положениях) проявляют одинаковый тип биологической и токсической реакции.

ПХДД/Ф имеют высокую липофильность, волатильность и устойчивость к разложению. Было обнаружено, что фотодеградация соединений, связанных с частицами, в воздухе незначительна. Это способствует длительному сохранению в окружающей среде и переносу на большие расстояния. Они также известны своей способностью к биоконцентрации и биомагнификации в типичных условиях окружающей среды, тем самым потенциально достигая токсикологически значимых концентраций.

Тетра-окта-ПХБ/ПХБФП имеют более низкое давление паров, чем ПХБ, и поэтому ожидается, что они не будут переноситься на большие расстояния в такой же степени; тем не менее, имеются свидетельства осаждения в арктических почвах и донных отложениях.

Благодаря своей химической, физической и биологической стабильности ПХДД/Ф способны сохраняться в окружающей среде в течение длительного времени. Как следствие, диоксины из так называемых «первичных источников» (образующихся в промышленных процессах или в процессе сжигания) переносятся в другие матрицы и попадают в окружающую среду. Такими вторичными источниками являются осадок сточных вод, компост, свалки и другие загрязненные территории. ПХБ и ПХДД/Ф являются липофильными (липофильность возрастает с увеличением хлорирования) и обладают очень низкой растворимостью в воде. Из-за их стойкой природы и липофильности, как только ПХДД/Ф попадают в окружающую среду и живые организмы, они сохраняются в течение очень длительного времени, как и многие другие галогенированные ароматические соединения.

Период полураспада ПХДД в почве составляет 10–12 лет, тогда как фотохимическая деградация, по-видимому, происходит значительно быстрее, но с большими вариациями, которые могут быть объяснены экспериментальными различиями (используемые растворители и т.д.). Высокохлорированные ПХДД/Ф, по-видимому, более устойчивы к разложению, чем те, у которых всего несколько атомов хлора [2].

Физико-химические свойства ПХБ и их метаболитов позволяют этим соединениям легко усваиваться

организмами. Высокая растворимость в липидах и низкая растворимость в воде приводят к консервации ПХБ/Ф, ПХБ и их метаболитов в жировых тканях. Связывание с белками также может способствовать их удержанию в тканях. Скорость накопления в организмах варьируется в зависимости от вида, продолжительности и концентрации воздействующего вещества, а также условий окружающей среды. Высокая резистентность ПХДД/Ф и ПХБ, включая их метаболиты, приводит к тому, что токсические эффекты могут проявляться в организмах, пространственно и во времени удаленных от первоначального выброса.

Всасывание тетрахлордibenзо-п-диоксина (ТХДД) в желудочно-кишечном тракте у грызунов составляет 50–85% от введенной дозы. Период полувыведения у грызунов колеблется от 12 до 31 дня, за исключением морских свинок, у которых элиминация происходит медленнее — от 22 до 94 дней. Период полураспада у более крупных животных намного длиннее, составляя около одного года у макак-резусов и 7–10 лет у человека [2].

Было обнаружено присутствие PCDD/Fs в пробах арктического воздуха в еженедельных пробах фильтров (фаза твердых частиц), собранных в Alert в Канаде. Мониторинг ПХДД/ПХДФФ проводится с 1969 г. в рыбе и рыбобойных птицах Балтийского моря. Уровни ПХДД/Ф в яйцах гильемот, выраженные в TEQ-величинах, снизились с 3,3 нг/г липидов примерно до 1 нг/г в период с 1969 по 1990 гг. С 1990 г. это сокращение, по-видимому, выровнялось, и сегодня не ясно, есть ли снижение или нет. Рыба (сельдь) демонстрирует аналогичную картину.

Таким образом, как физические характеристики, так и данные об окружающей среде подтверждают перенос ПХД/Ф и ПХБ на большие расстояния. Однако существуют различия как между группами, так и внутри них в отношении этого переноса.

На протяжении десятилетий многие страны и межправительственные организации принимали меры по предотвращению образования и высвобождения ПХДД/Ф, а также запрещали или строго ограничивали производство, использование, обработку, транспортировку и утилизацию ПХБ. Как следствие, во многих развитых странах выбросы этих веществ в окружающую среду сократились. Тем не менее, анализ продуктов питания и грудного молока показывает, что они все еще присутствуют, хотя и в более низких

количествах, чем те, которые были измерены в 1960-х и 1970-х гг. В настоящее время основным источником ПХБ в окружающей среде в целом, по-видимому, является ре-эмиссия.

Попадая в организм, ПХБ и ПХДД/Ф накапливаются в жировых тканях и медленно высвобождаются. Период лактации или значительная потеря веса увеличивает выброс этих веществ в кровь. ПХБ могут проникать через плаценту от матери к плоду, а также выделяться с грудным молоком. Концентрации ПХБ и ПХДД/Ф в грудном молоке обычно выше, чем в коровьем молоке или других продуктах детского питания. Информация о временных тенденциях свидетельствует о том, что концентрации этих препаратов в грудном молоке значительно снизились с 1970-х гг. в странах, в которых запрещено или ограничено их использование. Однако в последние годы эти тенденции к снижению выровнялись. По сравнению со взрослыми, ежедневное потребление этих СОЗ детьми, находящимися на грудном вскармливании, на 1–2 порядка выше. Недавнее исследование показало более высокие средние уровни ДДТ, ПХДД/Фс и ПХБ в грудном молоке в промышленно развитых районах (10–35 пг I-TEQ/г молочного жира) и более низкие уровни в развивающихся странах (10 пг I-TEQ/г молочного жира). Было проведено очень мало исследований среди населения Арктики в отношении воздействия этих веществ на детей. Однако вполне вероятно, что различия в воздействии между детьми и взрослыми, наблюдаемые во многих промышленно развитых регионах, существуют и в арктических регионах [2, 7].

Содержание ПХБ в грудном молоке показано на рис. 4а. Эти значения в развитых странах, прежде всего в Европе, довольно однородны и составляют около 100 нг/г. В развивающихся странах эти значения сильно различаются. Например, данные по Мексике, Вьетнаму и Тунису сопоставимы с данными, наблюдаемыми в Европе, в то время как в Гане и Южной Африке эти показатели были значительно ниже. В некоторых случаях такая изменчивость может быть объяснена наличием свалок использованного электрооборудования, содержащего ПХБ. Например, в Тунисе в начале 2000-х гг. было выявлено 1079 трансформаторов, загрязненных ПХД, что составляет 720 т жидких ПХБ и 2900 т загрязненного оборудования в стране. Есть предположения, что аналогичные примеры могут

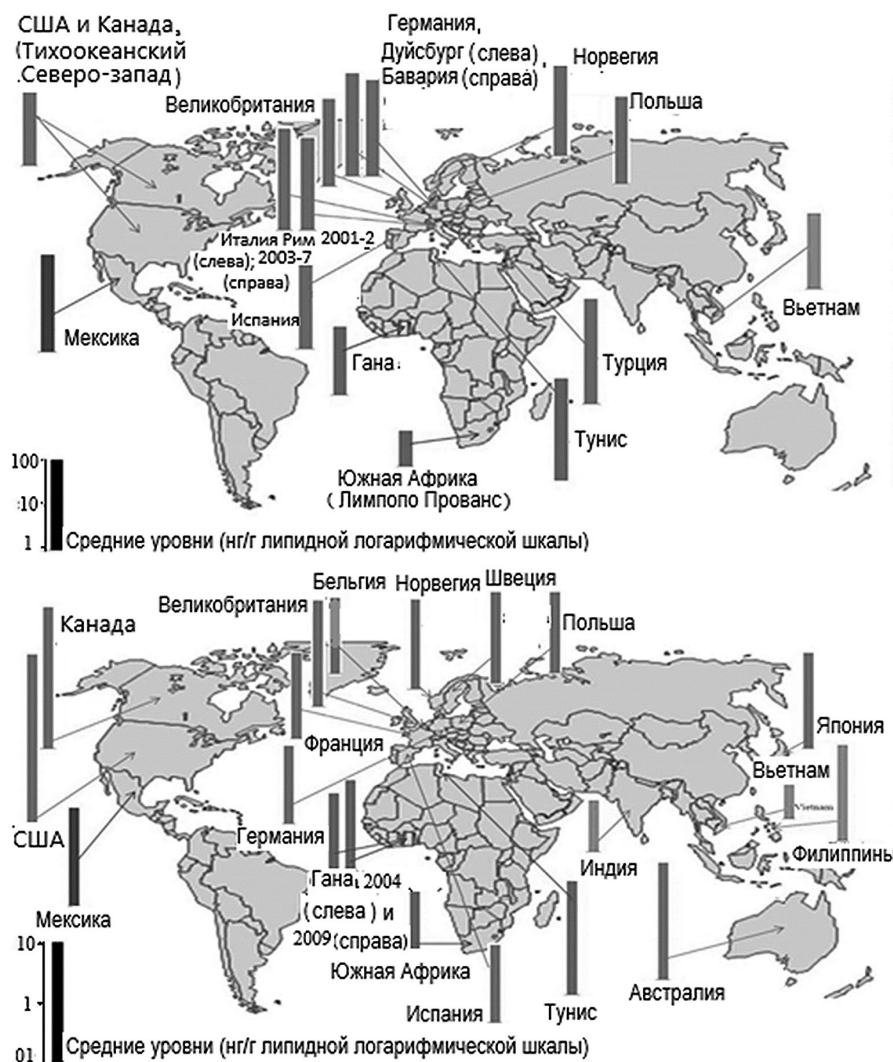


Рис. 4. Среднее арифметическое содержание СОЗ в грудном молоке (нг/г липидной массы), отобранное после 2000 г. в странах развитого и развивающегося регионов: (а) ПХБ; (б) ПХДД/Ф [7]

Figure 4. Arithmetic means of POPs in human milk (ng/g lipid weight) sampled post year 2000 from countries in the developed and developing regions: (a) PCBs; (b) PBDEs [7]

быть и в других странах, как в Африке, так и в Юго-Восточной Азии.

Содержание ПХДД/Ф в грудном молоке показано на рис. 4б. Среди развитых стран в Канаде и Соединенных Штатах рассматриваемые значения выше, чем в других развитых странах, особенно в Европе. Низкие значения в Европе объясняются введенным Европейским союзом в 2004 г. запретом на производство, использование и импорт продуктов на основе пента- и окта-соединений. В то же время следует учитывать следующую тенденцию — как в развитых, так

и в развивающихся странах в некоторых случаях наблюдаются сопоставимые уровни содержания ПСДД/Ф в грудном молоке, но в европейских странах, Японии и Австралии эти значения имеют тенденцию к снижению из-за введенных строгих ограничений. В других странах наблюдается противоположная тенденция, например, в Гане или Ботсване (рис. 4б).

Важно понимать, что для оценки риска для здоровья человека необходимо рассчитать два параметра: среднюю суточную дозу потребления СОЗ за всю жизнь человека (ПСДД) и коэффициент опасности

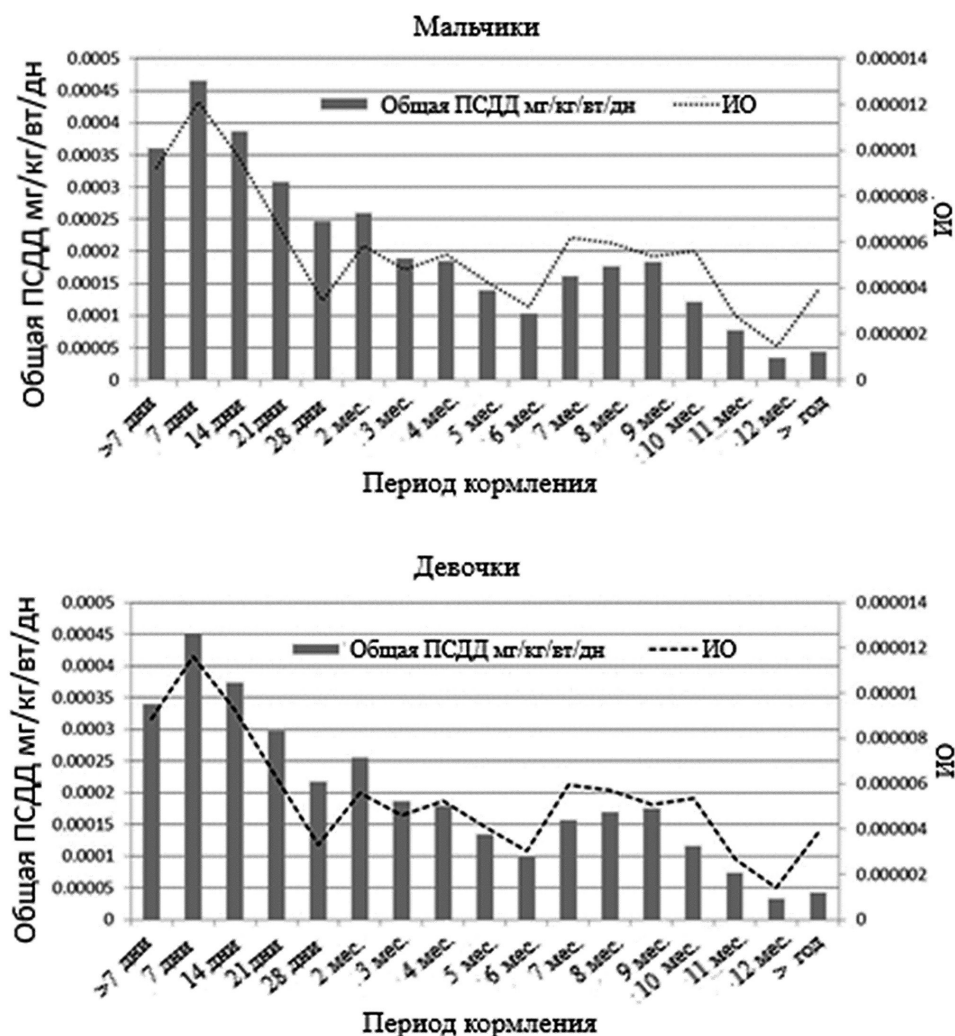


Рис. 5. Оценка воздействия на младенцев в разбивке по полу, см. пояснения в тексте [8]

Figure 5. Assessment of the impact on infants by gender [8]

(НҚ). Таким образом, индекс LADD может варьироваться от $3,30 \times 10^{-5}$ до $7,84 \times 10^{-4}$ мг/кг массы тела в сутки. При этом наибольшее значение ПСДД обычно наблюдается как у младенцев женского, так и мужского пола в первую неделю лактации, после чего наблюдается постепенное снижение с увеличением продолжительности периода кормления (рис. 5). Значения индекса опасности (ИО) в таких случаях значительно ниже единицы и варьируются от $1,40 \times 10^{-6}$ до $1,21 \times 10^{-5}$ (рис. 5). Эти значения указывают на то, что остатки хлорорганических пестицидов, обнаруженные в грудном молоке, в данном случае

представляют низкий риск для младенцев. Но следует иметь в виду, что наибольшее всасывание этих токсичных веществ происходит в начале периода грудного вскармливания [8].

Было показано, что эти вещества, и особенно ПХБ, могут встречаться в повышенных концентрациях в арктической фауне. Пищевой рацион людей, проживающих в Арктике, в значительной степени зависит от морских млекопитающих. Следовательно, это приводит к большему накоплению рассматриваемых загрязнителей в различных органах аборигенов, даже по сравнению с промышленно развитыми районами.

3. Оценка риска

Существует множество исследований канцерогенности 2,3,7,8-ТХДД у случайно подвергшихся воздействию работников. Эпидемиологические исследования людей, подвергшихся такому воздействию в связи с аварией в Севезо (Италия), позволили получить ценную информацию. Наблюдался повышенный риск развития рака яичников и щитовидной железы, а также некоторых неоплазий кроветворной ткани; однако эти результаты были основаны на малых выборках. Эпидемиологические исследования, проведенные в когортах, наиболее подверженных воздействию 2,3,7,8-ТХДД, дали убедительные доказательства повышенного риска развития всех вместе взятых видов рака.

Исследования противоопухолевых эффектов у детей показали задержку развития нервной системы и нейроповеденческие эффекты, включая

неонатальную гипотонию. У детей в Севезо, которые подвергались сильному воздействию ТХДД, наблюдалось небольшое, преходящее повышение уровня печеночных ферментов, общего количества лимфоцитов и их подгрупп, активности комплемента и непостоянных головных болей. Кроме того, изменение соотношения полов (превышение числа женщин над числом мужчин) наблюдалось у детей, рожденных от родителей, сильно подверженных воздействию ТХДД.

В течение последних десятилетий был проведен ряд различных оценок риска, связанного с диоксинами и родственными соединениями [7–9]. С середины 1990-х гг. в оценки часто включались компланарные ПХБ. В 1997 г. ВОЗ учредила группу экспертов по диоксинам и родственным соединениям. На основе схемы коэффициента токсической эквивалентности (TEF), приведенной в табл. 2, был предложен показатель

Таблица 2. Значения TEF ВОЗ для оценки риска для человека

Table 2. WHO TEF values for human risk assessment

Конгенер	Величина TEF	Конгенер	Величина TEF
1	2	3	4
Дибензо-р-диоксины		не-орто-ПСБ	
2,3,7,8-ТХДД	1	ПХБ 77	0.0001
1,2,3,7,8-ПнХДД	1	ПХБ 81	0.0001
1,2,3,4,7,8-ГХДД	0.1	ПХБ 126	0.1
1,2,3,6,7,8-ГХДД	0.1	ПХБ 169	0.01
1,2,3,7,8,9-ГХДД	0.1		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0.01		
ОХДД	0.0001		
Дибензофураны		моно-орто-ПСБ	
2,3,7,8-ТХДФ	0.1	ПХБ 105	0.0001
1,2,3,7,8-ПнХДФ	0.05	ПХБ 114	0.0005

Окончание табл. 2

1	2	3	4
2,3,4,7,8- ПнХДФ	0.5	ПХБ 118	0.0001
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	0.1	ПХБ 123	0.0001
1,2,3,6,7,8- ГХДФ	0.1	ПХБ 156	0.0005
1,2,3,7,8,9- ГХДФ	0.1	ПХБ 157	0.0005
2,3,4,6,7,8- ГХДФ	0.1	ПХБ 167	0.00001
1,2,3,4,6,7,8-ГпСДФ	0.01	ПХБ 189	0.0001
1,2,3,4,7,8,9- ГпСДФ	0.01		
ОХДФ	0.0001		

общего дневного потребления (TDI) для диоксинов и родственных соединений. Это предложение было основано на кинетических расчетах зависимости доз от нагрузки на организм и наоборот. Подход с учетом нагрузки на организм привел к снижению потребности в коэффициенте безопасности для экстраполяции между видами. Группа экспертов ВОЗ подсчитала, что достоверный уровень отсутствия/приемлемости риска, вероятно, может быть найден в диапазоне 14–37 пг/кг массы тела в сутки. Применяв коэффициент запаса прочности 10 к этому диапазону, предложен TDI на уровне 1–4 пг/кг массы тела. Подчеркнуто, что TDI представляет собой допустимую суточную дозу для пожизненного воздействия и что случайное кратковременное превышение TDI не будет иметь последствий для здоровья при условии, что не будет превышено усредненное потребление за длительные периоды. Кроме того, было признано, что незначительные эффекты могут проявляться у некоторых групп населения промышленно развитых стран в целом при нынешних уровнях потребления (2–6 ТЕQ/кг массы тела в день). В начале XXI века Европейская комиссия и Научный комитет по продовольствию предложили временный TDI в размере 14 пг/кг массы тела для 2, 3, 7, 8-ПХДД/Ф и диоксиноподобных ПХБ.

Заключение

Было продемонстрировано, что диоксины и многие ПХБ являются резистентными соединениями и подвержены биоаккумуляции. Они могут переноситься воздушным и водным путем на большие расстояния. Их осаждение может наблюдаться вдали от места выброса, где они накапливаются в наземных и водных экосистемах. Наиболее наглядным свидетельством такого переноса на большие расстояния является обнаружение ПХДД/Ф и ПХБ, также как и ДДТ, в Арктике [10–11]. Благодаря трансграничному переносу на большие расстояния эти вещества в настоящее время являются повсеместными загрязнителями экосистем, а также присутствуют в пищевой цепи. Таким образом, большая часть населения Земли подвергается воздействию ПХДД/Ф и ПХБ. Более того, поскольку диоксины и ПХБ передаются от матери к плоду через плаценту и от матери к новорожденному при грудном вскармливании, младенцы подвергаются риску вредного воздействия в наиболее критический период своего развития [12]. Есть лишь несколько сообщений о диоксинах у людей из арктических регионов, но есть множество образцов животных, проанализированных на наличие диоксинов и ПХД, которые дают информацию о воздействии

на человека через пищу [13]. Поскольку многие люди, живущие в Арктике, по-прежнему практикуют охоту и рыболовство, которые составляют важную часть их рациона, воздействие на них диоксинов, ПХД и других загрязняющих веществ может быть повышенным по сравнению с людьми, живущими в промышленно развитых частях мира.

Список источников [References]

1. Ilyin I., Batrakova N., Gusev A., Rozovskaya O., Shatalov V., Strizhkina I., Vulykh N., Travnikov O. Heavy metals and POPs: Pollution assessment of toxic substances on regional and global scales. Meteorological Synthesizing Centre — EAST. Moscow. 2021. 160 p.
2. Bashkin V.N., Environmental Chemistry: Asian Lessons. Singapore: Kluwer Academic. 2003. 490p.
3. Bashkin V.N. Xenobiotic (pesticides, PCB, dioxins) cycles. Encyclopedia of Ecology, 2d edition. 2008. p. 3821–3829, <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00767-9>
4. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air // Official Journal of the European Union L 23, 26 January 2005, p. 3–16.
5. WHO. Evolution of WHO air quality guidelines: past, present and future. Copenhagen. WHO Regional Office for Europe. 2017. URL: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0019/331660/Evolution-air-quality.pdf.
6. Fielder H. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment // Chemosphere. 1996.32(1):55–64. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00228-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00228-6)
7. Mochungong P., Zhu J. DDTs, PCBs and PBDEs contamination in Africa, Latin America and South-southeast Asia — a review(J). AIMS Environmental Science. 2015;2(2):374–399. <https://doi.org/10.3934/environsci.2015.2.374>
8. Witczak A.; Pohoryło A.; Abdel-Gawad H. Endocrine-disrupting organochlorine pesticides in human breast milk: changes during lactation // Nutrients. 2021;13(1):229. <https://doi.org/10.3390/nu13010229>
9. Alcock R., Bashkin, V., Bisson, M., et al. Health risk of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. Bonn: WHO. 2003. 252 p.
10. Цыганков В.Ю., Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., Коваль И.П., Боярова М.Д. Хлорорганические соединения в грудном молоке женщин юга Дальневосточного региона России // Экология человека. 2020. № 4. С. 12–18. <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2020-4-12-18>
- [Tsygankov V. Yu., Gumovskaya Yu.P., Gumovsky A. N., Koval I. P., Boyarova M. D. Organic chlorine compounds in breast milk of women in the south of the Russian far east // Human Ecology. 2020;(4):12–18 (In Russ.). <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2020-4-12-18>].
11. Ковшов А. А., Чашин В. П. Оценка риска здоровью коренных жителей Чукотского автономного округа в условиях воздействия стойких загрязняющих веществ // Здоровье населения и среда обитания. 2019. № 12. С. 4–10. <http://doi.org/10.35627/2219-5238/2019-321-12-4-10>
- [Kovshov A. A., Chashchin V. P. Health risk assessment for indigenous people of Chukotka Autonomous Okrug exposed to persistent pollutants. // Public Health and Life Environment. 2019;(12):4–10 (In Russ.). <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2019-321-12-4-10>]
12. Московчук О. Б., Московчук К. М., Евстафьева Е. В. Элементный статус и содержание пестицидов в организме женщин-родильниц. Современные аспекты экологической медицины: теория и практика на Крымском полуострове. М.: «Научно-издательский центр ИНФРА-М». 2023, С. 197–201. [Moskovchuk O. B., Moskovchuk K. M., Evstafieva E. V. The elemental status and content of pesticides in the body of women in childbirth. In: Modern aspects of environmental medicine: theory and practice on the Crimean Peninsula. Moscow: “INFRA-M Scientific and Publishing Center”. 2023, P. 197–201. (In Russ.)]
13. Башкин В. Н., Галиулина Р. А. Оценка риска загрязнения окружающей среды и биологических субстратов человека пестицидом ДДТ и его метаболитами // Проблемы анализа риска. 2023. Т. 20. № 4. С. 28–42. <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2023-20-4-28-42>
- [Bashkin V. N., Galiulina R. A. Assessment of the risk of pollution of the environment and human biological substrates by the pesticide DDT and its metabolites // Issues of Risk Analysis. 2023;20(4):28–42, (In Russ.), <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2023-20-4-28-42>]

Сведения об авторе

Башкин Владимир Николаевич: доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН

Количество публикаций: более 400

Область научных интересов: геоэкологические риски, газовая промышленность, биогеохимия, поллютанты

Researcher ID: J-4621-2018

Scopus Author ID: 7005340339

ORCID: 0000-0001-5656-3011

Контактная информация:

Адрес: 142292, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, д. 2–2, ИФХБПП РАН

vladimirbashkin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию: 23.11.2023

Одобрена после рецензирования: 29.11.2023

Принята к публикации: 12.12.2023

Дата публикации: 29.02.2024

The article was submitted: 23.11.2023

Approved after reviewing: 29.11.2023

Accepted for publication: 12.12.2023

Date of publication: 29.02.2024