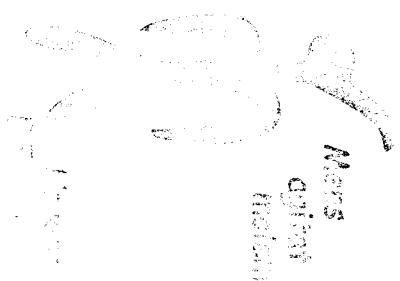


Е.П.ЯНИН

ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ  
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ  
(эколого-гигиенические аспекты)



ALIANOR  
MITY

Москва  
1997

**Я 622 Янин Е.П.**

Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (экологогигиенические аспекты) - М.: Изд-во «Диалог-МГУ», 1997. - 35 с.

В обзоре на основе анализа материалов отечественных и зарубежных авторов рассматриваются эколого-гигиенические аспекты загрязнения среды обитания полихлорированными бифенилами. Особое внимание уделяется последствиям использования ПХБ в электротехнической промышленности.

Табл. 3; список лит. - 38 назв.

## Рецензент

кандидат геол.-мин. наук И.В. Галицкая.

В настоящее время во всем мире производится около 80 тысяч видов химических продуктов, при этом каждый год на рынок поступает еще более тысячи новых соединений. Многие химические вещества являются ксенобиотиками и отличаются высокой степенью опасности для живых организмов и биосфера в целом. Среди них особое место принадлежит полихлорированным бифенилам (ПХБ), которые благодаря своим уникальным свойствам - химической, термической и биологической устойчивости и высокой диэлектрической постоянной, нашли широкое применение главным образом в электротехнической промышленности.

В коммерческом варианте ПХБ представляют собой сложные и очень стойкие к деградации в условиях окружающей среды смеси. Способность живых организмов аккумулировать хлорбифенилы, особенно в жировой ткани, приводит к тому, что эти соединения эффективно перераспределяются по пищевым цепям. В случае попадания в организм в больших количествах они могут приводить к поражению печени, селезенки и почек. Предполагается наличие у ПХБ канцерогенных и мутагенных свойств.

В настоящее время ПХБ являются типичными глобальными поллютантами, обнаруживаемыми практически во всех природных средах. Загрязнение окружающей среды полихлорированными бифенилами при их достаточно широком распространении во всем мире представляет существенную опасность для человека и других организмов. Именно поэтому эти соединения во многих странах включены в списки приоритетных загрязнителей.

**1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПХБ**

ПХБ составляют целый класс хлорированных углеводородов и производятся в коммерческих целях путем прогрессирующего хлорирования бифенила в присутствии подходящего катализатора (путем замещения атомов водорода на атомы хлора). Они включают 10 гомологов (по числу атомов хлора) и более 200 возможных изомеров [14]. Теоретически показана возможность

существования 209 изомеров ПХБ и родственных ПХБ соединений [35]; по другим данным, можно получить 290 различных хлорбифенилов [12].

Имеется много различных торговых названий смесей ПХБ с другими соединениями, содержащих от 32 до 62% хлора [15]. Так, препараты ПХБ известны под торговыми названиями «Арохлор» (США), «Фенохлор» (Франция), «Хлофен» (ФРГ), «Канехлор» (Япония), «Фенхлор» (Италия). У нас в стране производственное применение получили «Трихлорбифенил», «Пентахлорбифенил», различные типы совола, представляющие собой очищенные смеси тетра- и пентахлорбифенилов. Совол пластикаторный содержит очищенную смесь полихлорпроизводных дифенила; совол электропроизоляционный пентахлорбифенил; совол-10 - смесь полихлорбифенилов и трихлорбензолов [За]. Совместно с ПХБ часто применяются хлорнафталины [17].

В зависимости от числа атомов хлора, входящих в молекулу ПХБ, их физическое состояние может меняться от умеренно вязкой жидкости (арохлор 1221; 21% хлора) до твердого материала (арохлор 1260; 60% хлора). Коммерчески выпускаемые ПХБ - это всегда смеси изомеров этих соединений. Установлено, что, например, такой продукт, как арохлор 1260, включает в себя около 80 индивидуальных ПХБ. Коммерческие смеси ПХБ содержат различные примеси, среди которых были выделены хлорированные дибензофураны, дибензодиоксины и нафтатины [За;12;16]. По имеющимся данным [8], в ПХБ содержится от 1 до 15 мкг/кг ТХДЛ (2,3,7,8-тетрахлордибензопарациклин - наиболее токсичный представитель хлорированных диоксинов). Согласно оценкам экспертов Международного агентства по изучению рака (МАИР), полихлорированные бифенилы относятся к веществам группы 2а, т.е. к веществам, которые «вероятно канцерогенны для человека».

Различают высоко- и низкохлорированные ПХБ. Стабильность полихлорбифенилов возрастает с увеличением числа атомов хлора. ПХБ, обладающие более чем 4 атомами хлора (высокохлорированные ПХБ), не горят и не окисляются [12]. Молекулярная структура этих полимеризованных соединений близка к молекулярной структуре ДДТ, что во многом определяет общность поведения этих соединений в окружающей среде. Высокохлорированные ПХБ более интенсивно концентрируются живыми организмами.

Черогенны для человека».

В промышленности некоторых стран в свое время вместо ПХБ (в качестве замедлителей горения, в производстве красок и

клея) использовали полихлорированные терфенилы (ПХТФ)[15].

Промышленное производство их осуществляли путем прямого хлорирования терфенилов. В Японии с 1954 по 1972 г. было выпущено 2700 т ПХТФ [6]. Сведений о токсичности этих соединений очень мало, но было установлено их накопление в различных

объектах окружающей среды. В 1972 г. производство ПХТФ в США и Японии было прекращено. Известны также бромприводные бифенила (БДФ), которые встречаются значительно реже

и менее изучены в токсикологическом плане [За]. БДФ используются в качестве антиприенов, в производстве пластикаторов, ингибиторов горения, растворителей и дизлектриков. Их действие на живые организмы в целом сходно с таковым хлорпроизводных бифенилов, но они, как правило, менее токсичны. В некоторых исследованиях показано присутствие высоких концентраций этих соединений в воде и ложных отложениях поверхностных водоемов и водотоков. Известны случаи массового отравления людей БДФ из-за случайного загрязнения ими корма домашнего скота (в 1973 г. в США, шт. Мичиган). Контакт с большими животными и потребление зараженных молочных продуктов послужили причиной заболеваний фермеров и населения. В связи с этим случаем производство и использование БДФ в США было прекращено. Их применение возможно лишь в замкнутых системах. Согласно классификации экспертов МАИР, БДФ относятся к веществам группы 2б, которые «возможно канцерогенны для человека».

Различают высоко- и низкохлорированные ПХБ. Стабильность полихлорбифенилов возрастает с увеличением числа атомов хлора. ПХБ, обладающие более чем 4 атомами хлора (высокохлорированные ПХБ), не горят и не окисляются [12]. Молекулярная структура этих полимеризованных соединений близка к молекулярной структуре ДДТ, что во многом определяет общность поведения этих соединений в окружающей среде. Высокохлорированные ПХБ более интенсивно концентрируются живыми организмами.

## 2. ПРИМЕНЕНИЕ И ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ПХБ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Считается, что с 1929 г. мировая промышленность производила около 2 млн. т ПХБ [9]; по другим сведениям - 1 млн. т [15]. По имеющимся сведениям, в России было произведено от 300 до 500 тыс. т ПХБ. Важнейшей сферой применения ПХБ является

электротехническая промышленность (трансформаторы, конденсаторы, кабельная продукция). Например, в 1970 г. из общего количества ПХБ (33000 т) в США 56 % было использовано в качестве диэлектрика, охлаждающих и смазочных масел (36% в конденсаторах и 20% в трансформаторах). В Японии с 1962 по 1971 гг. израсходовано 44800 т, из них 65,4% в электротехнической промышленности. В Швеции в 1969 г. большая часть из импортированных 600 т ПХБ «упло» в электротехническую промышленность [15]. Они были использованы для пропитки электризационных материалов. ПХБ широко применялись как теплоносители, смазочные материалы, фунгициды для защиты красок (для придания последним негорючести и стабильности), в качестве пластикаторов в синтетических материалах (в том числе используемых как защитные и изолирующие материалы для электрических кабелей). Велико использование ПХБ в составе гидравлических жидкостей. С позиций охраны окружающей среды и возможностей последующей утилизации в настоящее время принято разделять применение ПХБ на три категории [15]:

1) Контролируемое замкнутые системы: ПХБ используются в качестве диэлектрика в высоковольтных трансформаторах и крупных конденсаторах, и имеют такой же срок службы, как и оборудование, в которое их заливают, при условии, что конструкция оборудования предотвращает утечку; когда же оборудование приходит в негодность, количество диэлектрика достаточно велико, что оправдывает целесообразность его регенерации.

2) Неконтролируемые замкнутые системы: ПХБ используются в системах теплопередачи и гидравлических системах, которые в принципе допускают возможность утечки; необходимость частого замещения небольших количеств этих соединений делает операции по их регенерации неподходящими; широко используются они и в малых конденсаторах (в том числе, в балластных конденсаторах, применяемых для люминесцентного освещения помещений), что весьма затрудняет сбор этих изделий для надлежащего удаления полихлорбифенилов.

3) Рассеивающие способы использования: ПХБ используются в рецептуре смазочных и охлаждающих масел, пестицидов, в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной

бумаге, в kleях, в замазках, в пластических маслах; при таком использовании они находятся в прямом контакте с окружающей средой, и практически нет возможных путей регенерации этих соединений, когда основной продукт приходит в негодность.

ПХБ попадают в biosферу вместе с отходами, содержащими пластмассы, а также при неполном горении этих веществ в мусоросжигателях, с отходами лакокрасочного, резинового производства, электротехнической и электронной промышленности, с бытовыми отходами, осадками сточных вод. По имеющимся данным [15], в твердых компонентах отходов различных заводов Японии содержания ПХБ не превышали 1 мг/кг, но в отходах одного из электротехнических заводов (производство конденсаторов) они достигали 8,26%. Среднее содержание этих соединений в осадках городских сточных вод ФРГ достигает 1,3 мг/кг сухой массы [22]. Предельная концентрация ПХБ в осадках сточных вод (при их возможном сельскохозяйственном использовании), согласно действующей в Германии инструкции по очистным илам, оставляет 0,2 мг/кг. В 1975 г. осадки сточных вод с очистных сооружений Нью-Йорка содержали ПХБ в среднем 3,4 мг/кг сухой массы. Концентрация этих веществ в верхнем слое отложений бухты Лоузербей на участке сброса шламов составляла более 1 мг/кг, а на удалении от места сброса колебалась в пределах 1-100 мкг/кг [37]. Использование осадков сточных вод в сельском хозяйстве обуславливает вероятность аккумулирования ПХБ в почвах и растениях. При сжигании твердых городских отходов и высыхании полей орошения в воздух поступает до 1 кг ПХБ на 1 млн. жителей [3a]. Значительные количества полихлорированных бифенилов образуются в целлюлозо-бумажной промышленности на стадии отбеливания целлюлозы с использованием хлора и его соединений (Федоров, 1993). Современная глобальная эмиссия этих соединений оценивается ~ в 2000 т [3a].

Преодолевается, что к началу 1980-х гг. из всего объема произведенных ПХБ более половины попало на свалки и поля орошения, а большая часть остального количества поступила в окружающую среду вместе с жидкими промышленными отходами и в результате утечек из недостаточно герметичных систем или же при испарении в атмосферу во время сжигания на свалках материалов, содержащих эти соединения [15]. Примерно 20%

годового производства ПХБ регенерировалось, а остальное количество поступало в окружающую среду. С 1930 г. по 1980 г. в Северной Америке на свалках и полях орошения скопилось 0,3 млн. т таких соединений. Около 70% всех когда-либо произведенных ПХБ до сих пор используются или содержатся в установленном электротехническом оборудовании. Примерно 30% ПХБ рассеяны в окружающей среде, причем только 1% из них достиг океана. Остальные 29% аккумулированы в почвах, реках, озерах, являясь источником загрязнения для живых организмов на протяжении десятилетий [9]. ПХБ можно обезопасить на 99,9% методом высокотемпературного сжигания в специальных печах [9]. Однако этот процесс очень дорогостоящий и его нельзя использовать для обеззараживания больших количеств зараженных грунтов или масел, содержащих полихлорированные бифенилы.

В настоящее время во многих странах приняты законы, запрещающие или резко ограничивающие применение ПХБ [3]; известны также международные соглашения в области торговли, применения и хранения этих веществ, включая мероприятия дальнейшее производство и использование ПХБ, за исключением тех случаев, когда они используются в существующих электрических трансформаторах, конденсаторах и другом электрооборудовании [10]. В ФРГ разрешено использовать ПХБ лишь в замкнутых системах, например, в трансформаторах [12]. На сегодня в Германии имеется 600 тыс. трансформаторов, содержащих ПХБ. В 1973 г. Организация экономического сотрудничества и развития приняла постановление о защите окружающей среды путем контроля производства и использования ПХБ [6]. В 1977 г. страны-члены этой организации уменьшили объем производства ПХБ примерно до 23 тыс. т (в 1974 г. мировое производство оценивалось примерно в 36-38 тыс. т/год) и потребление до 7 тыс. т и ввели правила, регламентирующие обращение с ПХБ, их использование и удаление. Применение ПХБ в красках, пластиках, смазках, приводящее к их рассеянию в окружающей среде, было прекращено, но, как и прежде, их продолжали использовать в конденсаторах, люминесцентных лампах, в трансформаторах старого типа. В свое время, Агентство по охране окружающей среды США потребовало, чтобы к 1990 г. ПХБ были изъяты из

всех трансформаторов, установленных в американских жилых домах и служебных зданиях, больницах и торговых центрах [10]. Дальнейшая установка трансформаторов с ПХБ-заполнением внутри или вблизи торговых зданий запрещается. Однако при этом в эксплуатации остается еще около 140000 запломбированных электрических трансформаторов и конденсаторов (находящихся, что любопытно, в основном на службе компаний по утилизации отходов).

### 3. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПХБ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Поворотным моментом в «судьбе» ПХБ стал 1966 г., когда при изучении распространения ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан - самый известный и очень токсичный инсектицид) в окружающей среде было обнаружено, что наряду с пестицидами в популяциях рыб, птиц и млекопитающих активно концентрируются и полихлорированные бифенилы [31]. Высокие уровни этих соединений сразу же были связаны с влиянием промышленного загрязнения. Так, в шведских озерах их содержания в рыbach и птицах заметно возрастили с севера на юг [32]. Они были обнаружены в арктических морских птицах [25]; в крови и грудном молоке кормящих женщин и в крови детей в Японии [30]. В настоящее время ПХБ солеждаются почти в каждом элементе глобальной экосистемы и активно включаются в пищевые цепи. При перемещении ПХБ по пищевой цепочке их концентрации возрастают в сотни-тысячи раз. Например, для хищных птиц коэффициенты концентрирования (по отношению к воде) достигают 107-109.

Большинство ПХБ относительно плохо растворяются в воде, но хорошо растворимы в жирах и очень стабильны в типичных условиях окружающей среды. Они нарушают функции иммунной и эндокринной систем, особенно те, которые отвечают за воспроизведение и внутри трубное развитие. Из-за медленной скорости проливания, химической устойчивости и способности накапливаться в тканях организма ПХБ были названы «биологической бомбой замедленного действия» [9]. Очень часто их называют «супертоксикантами». Устойчивость к воздействию

многих факторов внешней среды и к микробиологическому расположению, а также значительная летучесть при довольно большом (в свое время) объеме производства определяют широкое распространение и сравнительно высокий уровень загрязнения ими природной среды, в которую, по расчетам, поступает до 80% всего производимого количества этих соединений [34].

ПХБ устойчивы даже при очень высоких температурах и начинают разлагаться лишь при температуре, значительно превышающей 800°C, когда они окисляются в диоксид углерода и соляную кислоту. При более низкой температуре в мусоросжигательных печах они вновь попадают в среду, при этом особую опасность представляет появление полихлорированных диоксинов [20], в первую очередь полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофuranов [22]. При перегреве трансформаторов в присутствии кислорода воздуха ПХБ также могут переходить в диоксины [4]. Считается, что главным источником попадания этих соединений в атмосферу (до 60% всех потерей) является сжигание отходов на свалках [5]. Особую опасность представляет (широко практикуемое, особенно в последнее время, в российских городах и поселках) сжигание мусора непосредственно в пределах жилой застройки.

Несмотря на то, что ПХБ очень устойчивы, их небольшая часть может превратиться в другие соединения в ходе биологических реакций и, вероятно, путем фотолиза. Поведение ПХБ в окружающей природной среде во многом похоже на поведение ДДТ [15]. Они также хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте, легких и через кожу млекопитающих; депонируются главным образом в жировой ткани и в какой-то степени преодолевают плацентарный барьер. ПХБ метаболизируются теплокровными животными, если по крайней мере на одном из которых два соседних атома углерода не имеют заместителей [22]. В результате некоторых окислительных ферментативных реакций, например при гидроксилировании ПХБ, могут образовываться продукты, более биологически активные, чем исходные (так называемая биологическая активация). Р.В. Галиуллин и др. [4] приводят данные зарубежных авторов о том, что в зонах использования некоторых гербицидов не исключается возможность трансформации в ПХБ. Например, в экспериментальных усло-

виях при фотолизе (под действием ультрафиолетовых лучей) монурона, дулуриона, метобромуриона, пропанила образовывались хлорированные бифенилы в виде смесей их изомеров. При обследовании территории Самаркандинского оазиса установлено, что из-за накопления в донных отложениях хлорорганических соединений общее содержание ПХБ в воде вниз по течению возрастило до 2,5 мкг/л (Башкин и др., 1993). Есть сообщения о том, что некоторые виды анаэробных бактерий, найденные в речных и эстuarных отложениях, разлагают ПХБ на безвредные составные вещества [6;10]. Необходимы детальные исследования в этом направлении.

ПХБ способны переносится на дальние расстояния, что во многом и определяет их значимость как глобального поллютанта биосферы. Очень серьезна проблема загрязнения ими морской среды, в которой, как считают некоторые исследователи [17], сосредоточено более 98% общего количества этих веществ, обнаруженного в окружающей среде. Исследования переноса ПХБ в реке Сене в районе Парижа в течение годового цикла показали, что их содержания были выше, чем других хлорорганических соединений, несмотря на ограничения по использованию в промышленности. Концентрации в речной воде составляли 25-250 нг/л, максимально до 990 нг/л. В 88% образцов содержание растворенных ПХБ оказалась выше, чем адсорбированных на речной взвеси. Установлено, что в растворенном виде переносится до 73% ПХБ [26]. Это свидетельствует об их активной миграции в водных системах. ПХБ достаточно интенсивно испаряются с водной поверхности (Aniline, 1973).

В настоящее время, как уже отмечалось, эти соединения обнаружены во всех компонентах среды и в самых различных районах мира, включая продукты питания.

Обобщение, выполненное Ф.Я. Ровинским с соавторами [17], показывает, что типичные глобальные «фоновые» уровни ПХБ составляют: в атмосферном воздухе - 24-63 нг/м<sup>3</sup> (ФРГ, Бавария), в атмосферных осадках - 20-60 нг/л (промышленные страны), поверхностные воды содержат от сотых долей нг/л до сотен нг/л, чаще всего в пределах 1-50 нг/л; в донных отложениях пресноводных водоемов, являющихся основным местом их накопления, где они вследствие высокой адсорбции и низкой

температуры проявляют большую устойчивость к деградации, их концентрации находятся в пределах 0,6-13,5 нг/кг (озера ФРГ). В отложениях озер Финляндии их содержания намного выше (76-436 нг/кг), что может быть связано с влиянием отходов целлюлозно-бумажной промышленности. В почвах типичные концентрации ПХБ составляют 1-30 нг/кг, в растительности - 1-80 нг/кг.

По данным Беннетта [24], средние уровни ПХБ составляют: в атмосферном воздухе 0,05-5 нг/м<sup>3</sup>, в почве 0,2 нг/кг, в природных водах 2-20 нг/л, растениях 9 мкг/кг, наземных диких животных 90 мкг/кг, рыbach 0,2 мг/кг. По данным ВОЗ [15], в воздухе содержания ПХБ колеблются от 50 нг/м<sup>3</sup> до менее чем 1 нг/м<sup>3</sup>, в «незагрязненных» пресных водах их концентрации обычно менее 0,5 нг/л, в умеренно загрязненных - 50 нг/л и в сильно загрязненных - до 500 нг/л. Почвы содержат 0,015 мг/кг. В очищенной водопроводной воде находили до 0,33 нг/л ПХБ [3а]. В пробах воздуха, отобранных на атолле Эниветок, расположенного далеко от всех источников загрязнения в Тихом океане, концентрация ПХБ в 1979 г. составила 0,54 нг/м<sup>3</sup> [23]. Данные анализов показывают, что «фоновые» уровни ПХБ в морской воде составляют примерно 0,5-2 нг/л [6]. Некоторые специалисты считают, что все имеющиеся в литературе значения концентраций ПХБ более 1 нг/л не могут быть достоверными уже по той причине, что эти соединения производятся в настолько небольшом количестве, что на обширных пространствах Мирового океана не могут создавать более высокие концентрации. Тем не менее, имеются данные, свидетельствующие о направленном росте концентраций ПХБ в объектах среды обитания. Например, если в 1976 г. в США они обнаруживались только в 39% проб тканей скворцов, то в 1980 г. в 95% (Clain, 1981, цит. по [3]). В западных районах Швеции годовое выпадение ПХБ из атмосферы в начале 1970-х гг. оценивалось в 6-120 мкг/м<sup>2</sup>, а в Кильской бухте (конец 1970-х гг.) ежегодное накопление ПХБ в осадках составляло 24-112 мкг/м<sup>2</sup> [6]. В пробах почв, отобранных вблизи места выброса ПХБ, содержания их достигали 1,4-61 мг/кг [3а]. Период полураспада этих соединений в почве составляет около 5 лет; среднее время нахождения в атмосферном воздухе 2-3 дня. ПХБ достаточно активно адсорбируются на взвешенных в атмосфере твердых частицах, оседают с ними и вымываются дождями.

#### 4. ТОКСИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПХБ НА ЖИВЫЕ ОРГАНİZМЫ

Полихлорированные бифенилы проникают в организм через легкие и неповрежденную кожу, а также хорошо всасываются из кишечника. Опыты на животных позволили выявить для ПХБ острую и хроническую токсичность, токсичность при попадании на кожу, токсичность при ингаляции. Данные токсиологических экспериментов на животных разных классов и наблюдений в природных условиях свидетельствуют о том, что импактное (локальное) загрязнение ПХБ может вызывать как гибель особей, так и патологии внутренних органов и тканей, а также мутагенез, гонадо- и эмбриотоксические эффекты [3]. ПХБ обладают ярко выраженным хроническим действием, т.е. эффектами длительно-го воздействия малых доз. Предполагается наличие у ПХБ канцерогенных свойств, которые были выявлены, в частности, в экспериментах. Возможно, что токсическое действие ПХБ отчасти связано с наличием в них полихлорированных диоксинов и ди-бензофuranов. Опыты на животных показали, что ПХБ интенсивно концентрируются в жире; уровни их содержания снижаются в следующем порядке: печень>кап>почки>мозг>плазма [3а].

Известно также, что ПХБ облегчают поглощение кадмия и накопление его в почках. У подопытных животных в присутствии этих соединений содержание кадмия увеличивается почти вдвое [21]. В то же время, допускается, что, в свою очередь, воздействие кадмия при высоких дозировках ПХБ модифицирует качественно и количественно динамику преобразования этих соединений в мышечной ткани [33]. Эксперименты на японских перепепах показали, что в мышцах последних в присутствии кадмия увеличивалось присутствие наиболее токсичных и устойчивых к деградации в процессе метаболизма форм ПХБ. Кроме того, интенсивность концентрирования ПХБ в присутствии кадмия в мышцах грызунов несколько раз превышала их накопление при отсутствии кадмия в диете (соответственно 143640 нг/кг и 48548 нг/кг сухой массы за 30-дневный период эксперимента). Имеются также указания на положительную корреляцию между концентрациями ртути и ПХБ в организме животных [27].

Уже в 1930-е гг. были зарегистрированы случаи отравления полихлорированными бифенилами рабочих, контактировавших с этими соединениями в производственных условиях. Специфика возникающих при этом профессиональных заболеваний характеризовалась поражениями кожи с угревидными высыпаниями, иногда с поражением печени, а в некоторых случаях с фатальным исходом. В 1963 г. стали известны случаи достаточно массовых отравлений рабочих на японских предприятиях по производству конденсаторов [15].

В настоящее время установлено, что токсичность или биологическая активность ПХБ существенно зависит от степени хлорирования бифенильных ядер этих соединений и позиции атомов хлора в них относительно фенил-фенильной связи [1]. При использовании равновесливых доз наиболее токсичные ПХБ вызывают патологический синдром, сходный с тем, который дают наиболее токсичные соединения, принадлежащие к другим классам галогенизованных ароматических углеводородов. Симптомы интоксикации, вызванной ПХБ и родственными галогенизованными ароматическими углеводородами, довольно схожи между собой, хотя существуют значительные видовые, возрастные и половые различия их токсического действия.

К симптомам отравления ПХБ некоторые исследователи относят [35]: 1) прогрессирующее снижение веса, не связанное с уменьшением потребления пищи, 2) кожные заболевания и расстройства (изменение цвета кожи, появление сыпей, выпадение волос, отеки, гиперкератоз, 3) гиперплазия эпителиальной выстилки выводящих желчных протоков, желчного пузыря и мочевого тракта, 4) инволюция (обратное развитие) элементов лимфоидной системы организма, в том числе атрофия тимуса и селезенки, 5) увеличение печени (гепатомегалия) и повреждения в этом органе: некрозы, кровоизлияния (геморрагия), гиперплазия внутрипеченочных желчных протоков, 6) порфирия - нарушение метаболизма порфирина и связанное с этим пожелтение кожи, 7) дисфункция эндокринных и репродуктивных систем организма - изменение уровней стероидных и тироидных гормонов в плазме, 8) менструальных циклов, нарастание количества выкидышей, атрофия семенников и угнетение сперматогенеза у самцов, 9) тератогенез, 9) канцерогенез.

Многократно исследовали ПХБ на их канцерогенность, мутагенность и генотоксичность как в экспериментальных условиях на животных, так и при эпидемиологических обследованиях людей. Имеется мало прямых эпидемиологических доказательств неблагоприятного влияния на здоровье людей низких уровней загрязнения среды ПХБ. Тем не менее эти соединения достаточно обоснованно продолжают рассматриваться как потенциальные канцерогены (в основном исходя из экспериментальных данных). Есть мнение, что, по-видимому, канцерогенные потенции ПХБ для человека сильно преувеличены. Однако, известно, что ПХБ ведут себя как очень слабые генотоксины или инициаторы канцерогенеза в различных биологических системах. Западные специалисты приходят к выводу, что ПХБ могут быть потенциально канцерогенными при определенных специфических обстоятельствах [1].

Исследования последних лет позволили уже с достаточно высокой долей уверенности предположить, что ПХБ действительно потенциально обладают мутагенным и канцерогенным воздействием. Их опасное действие на человека проявляется в результате длительного контакта с этими веществами, содержащимися в окружающей среде [22]. По данным, полученным на основе экспериментов с животными, канцерогенное действие осуществляется в результате двухступенчатого механизма: «генетической инициации» и «эпигенетического промоторования». Инициаторы в процессе взаимодействия с ДНК вызывают необратимые соматические мутации, причем обычно достаточно малой дозы инициатора. Считается даже, что для этого воздействия не существует пороговых значений концентраций, ниже которых оно не проявляется. Промотору требуется более длительное время воздействия на организм, чтобы он вызвал появление опухоли. Промоторы имеют особое значение, поскольку они усиливают действие инициатора, а их собственное воздействие на организм в течение некоторого времени является обратимым. ПХБ являются промотором. Известны исследования, в которых показано, что причинным агентом возникновения у живых организмов опухолей в условиях окружающей среды служили ПХБ. Сведения о токсическом действии полихлорбифенилов на людей, контактировавших с этими соединениями профессио-

нально или в результате аварий и утечек, видимо, не могут служить основой для экстраполяции опасности, обусловленной низкими уровнями экспозиции ПХБ в условиях окружающей среды, так как в настоящее время отсутствуют четко документированные доказательства в пользу летального или канцерогенного действия малых концентраций ПХБ. В тоже время известно достаточное количество данных, опосредованно свидетельствующих о негативном воздействии загрязнения среды обитания ПХБ на состояние здоровья человека.

Биотрансформация в наибольшей степени определяет судьбу и поведение попавших в организм полихлорированных бифенилов. В процессе метаболизма ПХБ подвергаются гидроксилированию и дехлорированию. Окисленные метаболиты выделяются желчью и обнаруживаются в фекалиях [3а]. Как правило, соединения этого класса плохо метаболизируются, поэтому их удаление из организма идет очень медленно. Малая скорость выведения может вызвать биоаккумуляцию резистентных к метаболизму ПХБ, что, в свою очередь, зачастую и чревато проявлением токсичных свойств последних. Токсичными могут быть не только неметаболизируемые ПХБ, но и продукты, образуемые во время метаболизма некоторых соединений этого класса.

## 5. ОСОБЕННОСТИ И ПУТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ

### ПХБ НА ЧЕЛОВЕКА

Воздействие ПХБ на людей осуществляется тремя основными путем, связанными: а) с трудовой деятельностью, б) с аварийными утечками, в) с загрязнением среды обитания.

Профессиональное воздействие происходит не только в процессе производства ПХБ, но и при использовании их в электротехнической промышленности и в других сферах деятельности [15]. В производственных условиях полихлорбифенилы поступают в организм через органы дыхания, а также через кожу. Первый путь, видимо, наиболее значим. Уровни содержания ПХБ в воздухе рабочих зон могут достигать очень высоких величин. Например, в воздухе одного из заводов по производству конденсаторов их концентрации находились в пределах 0,01-0,05 мг/м<sup>3</sup>

(типичный «глобальный» фон - до 5 нг/м<sup>3</sup>). В сыворотке крови рабочих содержание полихлорбифенилов составляло 10-65 мкг/100 мл, тогда как «типично» содержание у людей, не подвергавшихся какому-либо специальному воздействию этих соединений, составило в среднем 0,5 мкг/л [15]. Чаще всего тяжелые и даже смертельные отравления хлорпропионовыми бифенилами наблюдались при применении их в смеси с хлорпроизводными нафтальина [3а]. Полихлорпроизводные нафтальина изменяют как заменители смол, для пропитки тканей и для изоляции проводов.

В общем случае при профессиональном воздействии эти соединения способны поражать печень, вызывать кожные заболевания, а также обладают фотосенсибилизирующими свойствами [18]. Отравления носят, как правило, хронический характер. У пострадавших от воздействия ПХБ (главным образом, у профессиональных рабочих) фиксируются лисепсические явления, головокружение, боли в правом подреберье и в области желудка; отмечается увеличение печени, повышение уровня билирубина, снижение холестерина и сахара в крови; в моче обнаруживаются уробилин и желчные пигменты. Признаки поражения печени обычно появляются через 1-1,5 года после начала работы в неблагоприятных условиях. В тяжелых случаях может наступать острая желтая атрофия печени. Наблюдаются гипер- или гипоцидные гастриты, дуodenиты, язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки. Наиболее часты заболевания кожи (преимущественно лица и шеи), акнеподобные узелки, комедоны; в дальнейшем - обильная бледно-розовая акнеформная сыпь. При тяжелых формах возникают множественные сливные нагнаивающиеся угря и фурункулы. Период полугараспада ПХБ в крови рабочих, занятых производством конденсаторов менее 5 лет, составлял несколько месяцев, тогда как у рабочих со стажем более 10 лет - 2-3 года [15].

Увеличение смертности или частоты возникновения раковых заболеваний у людей, контактирующих в производственных условиях с ПХБ, практически не отмечено. По оценкам американских специалистов, заболевания кожи начинают развиваться у рабочих при концентрациях ПХБ в воздухе помещений от 0,2 мг/м<sup>3</sup> и выше. У рабочих, занятых на производстве мощных конденсаторов их концентрации находились в пределах 0,01-0,05 мг/м<sup>3</sup>

трансформаторов, отмечали расстройства дыхательного тракта, включая такие симптомы, как кашель (13,8%), свистящее дыхание (3,4), тяжесть в груди (10,1) и раздражение верхних дыхательных путей или глаз (48,2). Установлено также, что наличие значительных количеств ПХБ в организме женщин-профессиональных рабочих способно понизить у них эффективность лактации. Ретроспективные исследования уровня смертности среди 2657 чел., проработавших более 3 мес. на трансформаторных заводах, не выявили никаких отклонений, не отмечали заметного увеличения встречаемости рака печени или прямой кишки [1]. Возможно, нужны более длительные исследования.

Очень близки к профессиональному воздействию случаи отравления ПХБ при авариях или случайном попадании их в продукты питания. Классическим примером является случайное попадание ПХБ в рисовое масло из жидкости теплообменника в процессе рафинации, что явилось причиной бытового экспонирования с этим соединением нескольких тысяч человек сначала в японском городе Юшио, где в 1968 г. явно пострадало более 1000 человек и в тайваньском селении Ю-Чент (1979 г.) и возникновения у этих людей сходных болезненных явлений, получивших название болезни Ю-Чент соответственно [3;12; 36]. В 1968 г. в Японии на производстве по очистке рисового масла в него попал канехлор-400. Его содержание в масле достигало 0,0462-0,2%. Употребление отравленного рисового масла в пищу повлекло за собой исхудание, поражение печени, селезенки и почек, а также развитие злокачественных новообразований. Заболевание характеризовалось также истощением, головной болью, общим недомоганием, затруднением дыхания, инфекциями дыхательных путей. Отмечались чувство онемения и боли в конечностях, понижение чувствительности, снижение или отсутствие рефлексов, повышенное выделение кортикостеронов. Кроме того, наблюдалось потемнение кожи, особенно у детей, рожденных от матерей, которые пострадали от отравления. Таких новорожденных детей стали называть black babies («черные малютки»). У новорожденных фиксировалось увеличение печени. У многих пострадавших развивалось хлоракне - тяжелое кожное заболевание, сопровождающееся продолжительными гнойными процессами, частично с образованием абсцессов.

Это заболевание может длиаться годами, оно почти не поддается медикаментозному лечению. Частыми сопутствующими заболеваниями являются тяжелые изменения во внутренних органах (в печени, почках, поджелудочной железе, нервной системе). К 1982 г. число больных болезнью Юшио составило 1788, а болезнь Ю-Чент (к 1983 г.) - 2060 человек. Через пять лет после начала заболевания содержание ПХБ в крови составляло 1-30 ppv. К концу 1982 г. умерло 112 больных болезнью Юшио, причем 11 от злокачественных опухолей. Из больных болезнью Ю-Чент умерло 24 человека; у 12 из них были обнаружены различные патологии печени.

Показателен случай, наблюдавшийся в г. Сиракузы (США, шт. Нью-Йорк), где зимой 1983 г. произошел взрыв высоковольтного трансформатора, приведший к утечке значительных количеств ПХБ (Stark A. et al., 1986, цит. по [1]). Возникновение сильного пожара удалось предотвратить. Было выявлено 52 человека, в разной степени контактировавших с ПХБ. Среди них - строители, полицейские, пожарники, электрики. Контрольную группу составляли люди (68 человек), практически не контактировавшие с ПХБ и близко соответствующие людям первой группы по возрасту, полу, профессиональному навыкам. Обе группы тщательно опрашивали относительно их здоровья до и после аварии, проводили биохимический анализ крови, регистрируя уровни некоторых ферментов, общего белка, холестерина, триглицеридов и ПХБ. Через 6 месяцев после аварии было проведено повторное аналогичное исследование обеих групп людей. Исследователи пришли к выводу, что произошедший контакт с ПХБ не стал причиной заметного расстройства здоровья. У некоторых людей было отмечено легкое и быстро проходящее раздражение кожи. Как правило, у контактировавших с ПХБ происходил незначительный подъем уровня содержания этих соединений в крови. При этом отмечали наличие значительного и достоверного различия уровней ПХБ в крови людей злоупотребляющих алкоголем и людей умеренно пьющих. Был сделан вывод о том, что у пьющих людей метаболизм ударных доз ПХБ идет медленнее, чем у людей не злоупотреблявших алкоголем. Отмечена строгая корреляция между уровнями триглицеридов и ПХБ в крови людей.

Особая опасность может возникать при авариях ПХБ-содержащих установок в случае возникновения пожара, когда эти соединения могут подвергаться пиролизу, в результате чего образуются токсичные изомеры - хлорированные дибензофураны (из класса диоксинов). Если ПХБ не контактировали с огнем, то последствия таких аварий могут быть менее драматичными [1].

В мире, видимо, аварии с выбросами ПХБ достаточно часты. Например, в Финляндии только за 1982-83 гг. было зарегистрировано 28 таких аварий [3а]. Во время одной из аварий уровня хлорбифенилов в воздухе достигали  $16 \text{ мг}/\text{м}^3$ ; у 15 человек было зафиксировано острое отравление: наблюдались тошнота, головокружение, головная боль, раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, потливость. В другом случае (взрыв трансформатора) пострадало около 500 человек. У пострадавших возникали хлоракне, кожные сыпи, поражение печени, нарушение сна, импотенция, психические расстройства. В сыворотке крови повысилось содержание холестерина и триглицеридов, возникла гипертензия. У троих людей развился рак кожи. Через 9-18 месяцев после отравления концентрации ПХБ в крови составили 20-29 ppb.

Симптоматика, весьма похожая на наблюдавшуюся у пациентов с болезнью Юшо, была установлена у рабочих одной из японских конденсаторных фабрик. Она включала пигментацию пальцев и ногтей, угревидные высыпания в челюстной области, на спине и бедрах [15]. Симптомы отравления ПХБ, по-видимому, носят обратимый характер. В частности, после прекращения экспонирования уровня этих соединений в сыворотке человека начинают ощутимо снижаться.

В организме человека распределение ПХБ в общем случае подчиняется следующей закономерности: жир > полежедочная железа > печень > мозг > кровь > почки. Содержание полихлорированных бифенилов в организме человека варьирует в широких пределах. Минимальные уровни их в жировой ткани человека наблюдались в северных странах (Норвегия, Англия) и составляли 0,8-1,0  $\text{мг}/\text{кг}$ , в Финляндии и США 1,0-2,97  $\text{мг}/\text{кг}$ , в Австрии 3,5  $\text{мг}/\text{кг}$ , в Японии 5,43  $\text{мг}/\text{кг}$  [15].

Накопленные в жировой ткани и грудном молоке ПХБ очень слабо подвержены метаболизму и сохраняются в организ-

ме длительное время. Среднее время нахождения этих соединений в теле человека оценивается в 3-5 лет, а поступление их происходит в настоящее время практически постоянно, в основном с рыбой, мясом, жирами. С молочной и растительной пищей поступление меньше, так как в коровьем молоке содержания полихлорангидров в 50-100 раз ниже, чем в женском, а в овощах и фруктах концентрации ПХБ, как правило, очень низкие [2]. Результаты многих исследований свидетельствуют, что содержание ПХБ в липидах крови человека возрастает с увеличением их концентраций в жировой ткани.

Еще в 1982 г. американские ученые [28] рассчитали допустимый уровень поступления ПХБ для взрослого человека, который составляет 3  $\text{мкг}/\text{кг}$  массы в день, для детей - 1  $\text{мкг}/\text{кг}$  массы в день (расчет сделан для 1000-дневного периода с 10-кратным коэффициентом надежности). Исходя из того, что ребенок массой 5 кг потребляет в сутки 1 л женского молока, допустимый уровень ПХБ должен быть 5  $\text{мкг}/\text{сут}$ . Для взрослого человека (средний вес 60-70 кг) поступление ПХБ составляет 180-200  $\text{мкг}/\text{сут}$ . Согласно материалам ВОЗ [15], суточное поглощение ПХБ человеком при уровнях последних, встречаемых в воздухе и питьевой воде, не должно превышать из каждого указанного источника 1  $\text{мкг}$ .

Особую тревогу во всех странах вызывает поступление ПХБ в организм детей с молоком матери, результатом чего могут являться нарушения у детей роста, ослабление защитных функций организма.

Так, исследования накопления ПХБ в организме жителей арктических районов Канады показали, что в обследованной группе населения у 19% суточное количество поступающих в организм с пищей этих соединений превышает допустимый уровень, составляющий 1  $\text{мкг}/\text{кг}$  массы тела [29]. Главным источником попадания ПХБ в организм людей является использование в пищу мяса морских млекопитающих (нерпа, нарвал, моржи), составляющего значительную часть суточного рациона для ряда коренных жителей. Распространение ПХБ в арктические районы происходит, по-видимому, путем дальних перемещений по воздуху. Они были обнаружены здесь в пробах воды, снега, льда, воздуха. Содержание ПХБ в ворвани нерпы было в пределах 0,9-

3,0 мг/кг, в мясе арктического гольца - 0,01-0,1 мг/кг. В цельном грудном молоке женщин, проживающих на побережье бухты Гудзон в Северном Квебеке, содержание ПХБ находилось в пределах 16-514 мкг/л, в среднем 111,3 мкг/л. В грудном молоке женщин из Южного Квебека - соответственно 5-115 мкг/л и 28,4 мкг/л. Содержание ПХБ в жире грудного молока у женщин первой группы варьировало от 0,5 до 14,7 мг/кг (в среднем 3,60 мг/кг), у женщин второй группы - 0,3-3,2 мг/кг (0,77 мг/кг). Обнаружена обратная корреляция между содержанием в грудном молоке ПХБ и длительностью грудного вскармливания и его положительная корреляция с возрастом женщины и количеством потребляемой рыбы. Содержание ПХБ в крови младенцев, равное 150 мкг/кг, составляет минимальный уровень, вызывающий токсические явления. Согласно приводимым авторами цитируемой статьи расчетам, этот уровень при содержании ПХБ в грудном молоке 110 мкг/л достигается примерно через 18 месяцев грудного вскармливания. При концентрации в грудном молоке 500 мкг/л указанный уровень достигается через 3 месяца. Было установлено снижение гуморального и клеточного иммунитета. У грудных детей северо-восточного побережья Канады обнаружено снижение содержания Т-клеток в крови по сравнению с их уровнем у грудных детей южной территории. Частота возникновения инфекционных заболеваний среди детей Северного Квебека в 10-15 раз выше, чем в Южном Квебеке. Обоснованно предполагается, что снижение иммунитета и высокая заболеваемость инфекционными болезнями среди детей коренных жителей северного побережья Канады связаны с действием ПХБ и родственным им веществом. Приводимые данные указывают на необходимость организации подобных исследований в морских прибрежных районах России (на Крайнем Севере и Дальнем Востоке).

## 6. ПХБ В РОССИИ

К началу 1990-х гг. на территории России были закрыт ряд производств, использующих ПХБ, но, видимо, не сколько из-за экологических причин, а скорее всего в связи с общим промышленным спадом. Однако в стране по-прежнему функционируют

предприятия, в том числе электротехнического профиля, использующие эти соединения в своем технологическом цикле, в окрестностях которых сформировались устойчивые зоны загрязнения окружающей среды ПХБ (прежде всего, почв и лесных отложений), являющихся вторичным источником загрязнения воздуха, воды и пищевых продуктов. Очень актуальна проблема сжигания отходов на свалках, когда происходит загрязнение среды не только ПХБ, но и диоксинами и дибензофuranами, образующимися при неполном горении хлорированных бифенилов; не решен вопрос утилизации вышедших из строя или отслуживших свой срок изделий, содержащих ПХБ.

Имеются сведения, что в пределах бывшего СССР в электрических конденсаторах и трансформаторах скопилось около 500000 т ПХБ [20]. Массовый выпуск трансформаторов и конденсаторов с ПХБ-заполнителями в СССР начался примерно в начале 1960-х гг. и активно продолжался до начала 1990-х гг. По некоторым данным, в СССР в свое время было изготовлено около 100 000 трансформаторов с ПХБ (преимущественно соловом) емкостью от 10 до 2500 кг каждый.

Многие исследователи называют проблему загрязнения территории страны полихлорированными бифенилами одной из приоритетных для России. В свое время была сделана попытка осуществить Федеральную целевую программу «Задачи населения и окружающей природной среды от диоксинов и диоксино-подобных соединений на 1993-1995 годы», в которой, судя по ее содержанию, определенное место отводилось и ПХБ («Зеленый мир», 1994, N 10). Однако каких-либо сведений о ее выполнении в открытой печати не публиковалось. В печати лишь сообщалось, что на 1997 г. на НИОКР в рамках этой программы было выделено 7,5 млрд. рублей.

К настоящему времени в России обоснованы и утверждены предельно допустимые концентрации (ПДК), ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) полихлорированных бифенилов для некоторых природных сред: ПДК в воздухе рабочей зоны - 1 мг/м<sup>3</sup> (трихлорбифенилы); ОБУВ в атмосферном воздухе - 1 мкг/м<sup>3</sup> (сумма ПХБ); ПДК в воде водоемов - 1 мкг/л (сумма ПХБ); ОДК для почвы - 0,06 мг/кг (сумма ПХБ) и 0,03 мг/кг

(ТХД, трихлодифенилы); ПДК в рыбе - 2 мг/кг; ПДК в печени рыбы и продуктов из нее - 5 мг/кг. Согласно действующему в России «Перечню веществ, продуктов, производственных процессов и бытовых факторов, канцерогенных для человека», политироанные бифенилы отнесены к веществам «с ограниченными доказательствами канцерогенности для человека».

В силу различных причин особенности загрязнения окружающей среды ПХБ изучены очень слабо, а имеющиеся данные единичны и разрознены. Тем не менее они свидетельствуют о том, что проблема загрязнения среды обитания в России этими соединениями чрезвычайно актуальна. В частности, сообщения о хлоракне и других массовых поражениях у рабочих г.Уфы публиковались в 1964-1970 гг., о различных профессиональных поражениях у рабочих г.Чапаевска - в 1970-1975 гг. В 1984 г. при исследовании более 100 проб женского молока, собранного в некоторых городах и районах СССР, были обнаружены значимые концентрации ПХБ, варьирующие в пределах 6-110 мкг/л (среднее 44 мкг/л)-[2]. При этом наблюдавшие концентрации были выше, чем в молоке женщин северных стран (Швеция, Норвегия, Канада, Англия), но находились примерно на том же уровне, что в ФРГ, Швейцарии, Франции. Авторы цитируемой работы связывают данный факт со структурой питания. Кроме того, фиксировалось различие в интенсивности концентрирования ПХБ в молоке женщин, проживающих как в разных городах, так и в разных климатических зонах (табл. 1;2). Какой-либо зависимости содержания ПХБ от возраста и социального положения женщин из-за незначительного количества проб установить не удалось.

Считается, что проблема загрязнения среды обитания ПХБ в нашей стране особенно актуальна в г.Дзержинске и в г.Новомосковске (в связи с деятельностью крупных химических комбинатов), где вплоть до последнего времени в массовом количестве производились ПХБ. Можно ожидать также, что высокий уровень загрязнения среды обитания этими соединениями будет фиксироваться в окрестностях крупных целлюлозо-бумажных комбинатов, электротехнических предприятий, лакокрасочных и химических комбинатов.

Таблица 1. Уровни содержания ПХБ в пробах женского молока разных городов быв. СССР, мкг/л

Город, область	Количество проб	Среднее	Пределы
Таллин	6	56,3	41,0-79,0
Рига	10	58,6	11,0-110,0
Пенза	4	66,2	46,0-101,0
Москва	4	59,7	39,0-87,0
Обнинск	16	39,7	14,0-79,0
Байкальск	5	46,3	42,0-53,0
Ростов	11	32,9	16,0-80,0
Ташкент	7	24,7	15,0-39,3
Самаркандская область	56	16,0	6,0-53,0

Таблица 2. Уровни ПХБ в пробах женского молока разных районов бывшего СССР, мкг/л

Районы	Кол-во проб	Среднее	Пределы
Северные и центральные (Прибалтика, Подмосковье, Забайкалье)	44	52,9	11,0-110,0
Южные (Узбекистан)	64	20,3	6,0-53,0

Официальные документы последних лет свидетельствуют о том, что в пределах территории России ПХБ обнаруживаются повсеместно в окружающей среде и живых организмах [7;11]. При исследовании грудного женского молока в гг. Пенза, Москва, Обнинск, Байкальск, Ростов (по 4-20 пробам) установлено, что допустимое суточное поступление ПХБ в организм грудного ребенка (5 мкг/сутки по нормативу США) превышается в 5-12 раз [11]. В «чистых» районах, например в оз. Байкал, нерпа содержит ПХБ в количествах, близких к опасным уровням. Высокие уровни загрязнения различных компонентов окружающей среды отмечены вокруг предприятий, производящих или использующих ПХБ (химические, конденсаторные, металлургические, лакокрасочные заводы), в городах Дзержинск, Серпухов, в Челябинской области. Например, вокруг таких заводов в Челябинской области, на расстоянии 0,5-1 км, концентрации ПХБ в почвах в 5-17 раз превышали гигиенический норматив. На некоторых участках

малых рек, находящихся в зоне воздействия г.Череповца, выявлены ПХБ в количестве от 0,2 до 0,33 мкг/л, что на три порядка превышает количество, рекомендованное ВОЗ для незагрязненных вод. Источник поступления их, как отмечено в официальном документе, не выявлен [7], хотя это загрязнение может быть связано с влиянием металлургического комбината.

В Керченском проливе, куда сбрасывались значительные объемы загрязненных грунтов (отходы дноуглубления, реконструкции портов и предприятий) в районе мыса Тузла концентрации ПХБ в милях в 1986 г. составляли в среднем 0,06 мкг/сухой массы, в 1987 г. - 0,033 мкг/г [19]. Снижение уровней содержания объясняется прекращением сброса грунтов на мелководье бухты Савенка. В 1988 г. в связи со сбросами грунтов на экспериментальную свалку концентрации ПХБ в милях увеличились до 0,05 мкг/г сухой массы. В 1989-1890 гг. ПХБ были уже зафиксированы только в единичных экземплярах моллюсков, в воде они обнаружены не были.

Высокий уровень загрязнения окружающей среды ПХБ отмечен в пределах Прикубанской низменности (Краснодарский край), плавневая зона которой интенсивно используется для выращивания риса и отличается высоким уровнем применения пестицидов [4]. В образцах почв и донных отложений были идентифицированы тетра-, пента- и гексахлорбифенил, массовая доля которых в общей сумме ПХБ составляла более чем 90%. Уровни тетрахлорбифенилов в почвах под различными сельскохозяйственными культурами колебались в среднем в пределах 300,4-638,9 мкг/кг; пентахлорбифенилов - 10,1-180,8 мкг/ кг; гексахлорбифенилов - от 3,8 до 207,1 мкг/ кг. В среднем по региону в почвах преобладали тетрахлорбифенилы, доля которых в балансе ПХБ составляла 57,4%. В воде рек из гомологов ПХБ были обнаружены только тетрахлорбифенилы в количестве 0,03 мкг/л. Высокие уровни ПХБ в донных отложениях фиксировались в основном в тех водных объектах, которые в большей степени подвергаются загрязнению сточными промышленными водами. Уровни содержания тетрахлорбифенилов в донных отложениях водных объектов варьировали в среднем в пределах от 219,3 до 493,0 мкг/ кг; пентахлорбифенилов - от 55,0 до 159,8; гексахлорбифенилов - от 168,3 до 309,5 мкг/ кг. В целом из гомологов ПХБ наи-

больший прессинг как на донные отложения, так и на почвы оказывали тетрахлорбифенилы, что может свидетельствовать об их общем источнике поступления в окружающую среду.

Наиболее детально последствия загрязнения среды обитания полихлорированными бифенилами в пределах России изучены Г.А. Плескачевской и Ц.И. Бобовниковой [13] в г. Серпухове (Московская область), где расположено НПО «Конденсатор», в которое входит ВНИИ силового конденсаторостроения и опытный завод «Конденсатор». Завод «Конденсатор» функционирует с 1945 г. Население города составляет около 140 тыс. чел. В городе, кроме указанного НПО, расположены заводы «Прогресс», электромеханический (электродвигатели малой мощности), механический, инструментальный, «Металлист», мотозавод, химического волокна, НПО «Нефтеаппаратприбор», кожевенный завод, хлопчатобумажный комбинат, мебельная и бумажная (бумага, диэлектрический картон) фабрики и др. В 12 км от города расположен биосферный Приокско-террасный заповедник (распределение ПХБ в его ландшафтах не изучено).

В середине 1980-х гг. у грудных детей, матери которых проживали вблизи НПО «Конденсатор» или работали в этом объединении, стали обнаруживаться диатезы, которые иногда исчезали только после прекращения грудного вскармливания. В целом по городу в 1988 г. показатель атопических дерматитов у детей составил 45,4 на 1000 жителей (в 2,6 раза выше того же показателя по Московской области, равного 17,2 на 1000 человек).

Опытный завод, выпускающий электроконденсаторы различного назначения, с 1967 г. использовал в качестве электроизолирующей жидкости для заполнения конденсаторов ПХБ (до 1,4 тыс. т ежегодно). В 1960-е гг. на заводе применялись высокихлорированные бифенилы типа совола с содержанием хлора в молекуле около 53%, которые в последующем были заменены на трихлорбифенил с содержанием хлора в молекуле около 42% (арххлор-1442). Несовершенная технология и отсутствие должной культуры производства привели к загрязнению среды обитания указанными полигонтами, которые фиксируются в воде, воздухе, снеговом покрове, почвах на значительной территории, прилегающей к заводу. Исследования показали, что во всех про-

бах различных компонентов обнаруживаются как высокохлорированные (ПХБ), так и низкохлорированные (ТХД) бифенилы, причем уровни загрязнения ТХД были обычно в 2-10 раз выше. Именно наличие последних, по мнению авторов цитируемой работы, и фиксирует влияние завода «Конденсатор». Наибольшие концентрации ПХБ во всех природных средах были найдены на расстоянии от 300 м до 2500 м к югу от завода, где находится овраг, дrenируемый ручьем, который, в свою очередь, принимает промышленно-ливневой сток предприятия. В бассейне ручья расположена частная застройка с приусадебными участками, а ниже по течению ручья, уже за пределами города, находится большой огородный кооператив. В 100-метровой зоне от завода уровня суммы ПХБ в атмосферном воздухе (в том числе, в пределах детской площадки) составляли 2 мкг/м<sup>3</sup>, т.е. в два раза превысили ОБУВ. Очень высокими уровнями ПХБ и ТХД отличались промышленно-ливневые стоки завода, где их концентрации варьировали в пределах 28-1268 мкг/л. В воде ручья ниже места сброса сточных вод они достигали 80,5 мкг/л, т.е. в 80,5 раз выше ПДК для воды водоемов. Интенсивность загрязнения почвенного покрова в пределах промплощадки завода, в 100-метровой санитарно-защитной зоне и за пределами последней практически не зависела от розы ветров; максимальные значения полихлорантов в почвах отмечены в зоне влияния стока завода. По мере удаления от ручья на более высоких участках рельефа концентрации их снижались. Во всех пробах почв уровня бифенилов превышали допустимые концентрации, причем загрязнение четко фиксировалось вниз по профилю почв до глубины 60 см. Так, на расстоянии 300 м от завода в поверхностном слое обнаружено 35700 мг/кг (сумма ПХБ), на глубине 5-10 см - 18300 мг/кг, 10-20 см - 2350, 20-30 см - 2740, 30-40 см 29,4, 40-60 см - 50,6 мг/кг, т.е. практически вся толща почв отличается уровнями бифенилов, намного выше ОДК. Миграция полихлорантов вниз по почвенному профилю и, видимо, боковая инфильтрация вод ручья, особенно в паводки и половодье, несомненно обуславливают поступление ПХБ и ТХД в грунтовые воды. Например, в воде колодца, расположенного в 20 м от русла ручья, сумма ПХБ составила 1,68 мкг/л (т.е. выше ПДК). Хлорированные бифенилы отмечались также в скважинах городского водозабора.

При изучении накопления ПХБ и ТХД в овощах, фруктах и зелени, выращиваемых в загрязненном районе города и поступающих на рынок города, была установлена прямая связь накопления полихлорантов в растительности от степени загрязнения почв. Больше всего накапливают ПХБ морковь (сумма ПХБ в корнеплоде до 9,45 мг/кг), репа (37,08 мг/кг), зелень петрушек (5,26), картофель (4,02), выращиваемые на территориях, прилегающих к ручью ниже выпуска сточных вод завода. В огородном кооперативе, расположенном на расстоянии более чем 1 км от завода, наибольшие концентрации обнаружены на участках, также прилегающих к ручью; здесь в моркови концентрировалось до 1,37 мг/кг суммы ПХБ, в картофеле - 0,6 мг/кг.

В яйцах кур, выращенных в частном секторе (на расстоянии 350 м от промзоны завода) также были обнаружены хлорированные бифенилы. Как известно, ПХБ концентрируются в основном (до 90%) в желтках. Установлено, что в исследованных желтках уровня ПХБ составили от 7,09 до 27,6 мкг на один желток, что превышает допустимую суточную дозу для ребенка. В пробах молока, отобранных в 1988 г. на молочно-товарных фермах района и в готовой продукции молочного завода, наблюдаемые концентрации ПХБ и ТХД варьировали в пределах 7-19 мкг/л. Экстремально высокая концентрация полихлорантов была обнаружена в сметане - 168 мкг/л, поскольку в процессе переработки молока в сметану происходит концентрирование ТХД в 7-14 раз, ПХБ в 13-34 раза. В 1990 г. (после изменения технологии на указанном молочном заводе) уровень ТХД и ПХБ в сметане снизились до 0,2 мкг/л. В козьем молоке (в частном хозяйстве, расположенным в 50 м к югу от завода) концентрации ТХД составили 320 мкг/л, а ПХБ - 17 мкг/л. В рыбе, выловленной в пруду, находящегося ниже завода «Конденсатор», сумма ПХБ достигала 5,66 мг/кг. Расчеты авторов исследования показали, что получаемая в зоне загрязнения взрослым человеком суточная доза ТХД и ПХБ превышала допустимую в несколько раз (ДСД=1 мкг/кг массы тела).

Полихлорированные бифенилы были обнаружены в грудном молоке кормящих женщин, причем независимо от района проживания их в городе. Максимальные концентрации отмечались у женщин, работающих на заводе или проживающих в зоне

максимального загрязнения. Уровни ТХД в грудном молоке кор-  
мящих женщин колебались от 5 до 2321 мкг/л, ПХБ - от 14 до  
105 мкг/л, максимальные значения суммы ПХБ достигали 1093-  
2392 мкг/л. Расчет суточного поступления ТХД и ПХБ с моло-  
ком матери в зависимости от возраста ребенка показал превыше-  
ние ДСД в загрязненной зоне в десятки раз. При исследовании  
пшадент рожениц, проживающих не в самой загрязненной зоне  
города, в них были обнаружены концентрации ПХБ в пределах  
0,01-0,025 мкг/г. В крови рабочих пропиточного цеха завода  
«Конденсатор» концентрации хлорированных бифенилов состав-  
ляли 1130-1080 мкг/л. У сотрудников, не имеющих непосредст-  
венного контакта с этими веществами, содержание бифенилов  
было значительно ниже (8-145 мкг/л). При сопоставлении состоя-  
ния здоровья детей из различных районах города Серпухова была  
выявлена четкая взаимосвязь «доза-эффект» (табл. 3).

Таблица 3. Состояние здоровья детей 3-6 лет, проживающих в различ-  
ных зонах г. Серпухова [7]

Район города	Функциональные и органические изменения, %	абсолютное число на 1000 чел.	
		Острые заболевания, частота случаев	
Загряженный ПХБ	42,7	372	44,4
Промышленный	36,8	-	-
«Чистый»	29,5	244	14,7

Выполненные в г. Серпухове исследования послужили ос-  
новой для целого ряда запретительных и санитарно-  
гигиенических мероприятий [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полихлорированные бифенилы, поступающие из техноген-  
ных источников, являются в настоящее время типичными гло-  
бальными поллютантами окружающей среды. Имеющиеся дан-  
ные свидетельствуют о том что проблема загрязнения среды  
обитания этими соединениями может быть одной из приоритет-

ных для России. Пример г. Серпухова убедительно свидетельст-  
вует о том, что в окрестностях многих российских промышлен-  
ных предприятий, производящих (производивших) или использу-  
ющих (использовавших) ПХБ в тех или иных целях, может  
существовать аналогичная напряженная экологическая ситуация.  
Особую опасность представляет наличие значительного количе-  
ства вторичных источников поступления их в среду обитания,  
прежде всего, высоковольтных трансформаторов и крупных кон-  
денсаторов, а также сжигание бытовых и промышленных отхо-  
дов на свалках и необорудованных полигонах.

В связи со сложившейся в стране неблагоприятной ситуа-  
цией, обусловленной накоплением в окружающей среде ПХБ, в  
самое ближайшее время необходимо:

- 1) провести исследовательские работы в районе всех пред-  
приятий, производящих (производивших) или использующих  
(использовавших) полихлорированные бифенилы в технологиче-  
ском цикле с целью оценки сложившейся ситуации и разработки  
комплекса санитарно-гигиенических и природоохранных меро-  
приятий; 2) ввести обязательную маркировку специальными пре-  
дупреждающими значками изделий, содержащих ПХБ; 3) обеспе-  
чить необходимой защитой оборудование, содержащее ПХБ  
(особенно находящиеся в длительной эксплуатации мощные  
электротрансформаторы и конденсаторы); 4) на предприятиях и в  
организациях организовать учет продукции, содержащей ПХБ; 5)  
решить вопрос о регенерации ПХБ из вышедшего из строя обо-  
рудования, включая создание специальных предприятий, прежде  
всего на муниципальном уровне, по учету, сбору и утилизации  
вышедших из строя ПХБ-содержащих изделий, приборов, про-  
мышленных установок; 6) осуществить на федеральном и регио-  
нальном уровнях специальные программы, направленные на вне-  
дрение на предприятиях новых технологий, исклучающих широ-  
кое использование полихлорированных бифенилов; 7) провести  
среди населения рекламно-просветительскую кампанию, подго-  
тovить и издать для широкого круга пользователей справочники  
по опасности загрязнения среды обитания ПХБ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахобадзе В.В. Полихлорбифенилы в окружающей среде как фактор воздействия на здоровье человека // Пробл. окр. среды и природ. ресурсов. Обзор. информ., № 3.- М.: ВИНИТИ, 1991, с. 80-115.
2. Бобовникова Ц.И., Сиверина А.А., Растрягина А.Г. и др. Содержание хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов в грудном молоке женщин СССР // Тр. Ин-та экспериментальной метеорологии, 1987, вып. 4, с.101-110.
3. Воронова Л.Д., Денисова А.В., Пушкиарь И.Г. Полихлорированные бифенилы в мониторинге природной среды // Влияние промышленных предприятий на окружающую среду.- М.: Наука, 1987, с. 53-60.
4. За. Вредные химические вещества. Галоген- и кистородсодержащие органические соединения: Справ. изд. СПб.: Химия, 1994.- 688 с.
5. Гапонюк Э.И., Бобовникова Ц.И. Содержание полихлорбифенилов (ПХБ) в объектах природной среды и их биологическое значение // Загрязнение почв и сопредельных сред. Вып. 16 (13). - М.: Гидрометиздат, 1988, с. 36-46.
6. Герлах С.А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия: Пер. с англ.- Л.: Гидрометеиздат, 1985.- 263 с.
7. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1993 году».- М.: Минприроды РФ, 1994.
8. Красовский Г.Н., Васкович Л.Я. Биологические эффекты диоксина и опасность его для здоровья населения // Гигиена окр. среды: Экспресс-информация, 1980, N 11, с. 1-25.
9. Медоуз Д.Х., Медоуз Д.Л., Рандерс Й. За пределами роста: Пер. с англ.- М.: Прогресс-Пантеон, 1994.- 304 с.
10. Мильпер Т. Жизнь в окружающей среде. Ч. III: Пер. с англ.- М.: Мир, 1996.- 400 с.
11. Национальный доклад России: Состояние окружающей среды в 1991 г. // Евразия-Мониторинг, 1992, N 2, с. 2-45.
12. Окружающая среда: энциклопедический словарь-справочник: Пер. с нем.- М.: Прогресс, 1993.- 640 с.
13. Плещачевская Г.А., Бобовникова Ц.И. Гигиеническая оценка загрязнения хлорированными бифенилами окружающей среды в Серпухове // Гигиена и санитария, 1992, N 7-8, с. 16-19.

14. Полихлорированные бифенилы.- М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1988.- 62 с.
15. Полихлорированные бифенилы и терфенилы: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. 2: Пер. с англ.-Женева-Москва: ВОЗ-Медицина, 1980.- 98 с.
16. Рамад Ф. Основы прикладной экологии: Воздействие человека на биосферу: Пер. с англ.- Л.: Гидрометеиздат, 1981.- 543 с.
17. Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Вульх Н.К., Загрузина А.Н. Фоновое содержание хлорорганических пестицидов, полихлорбифенилов и полихлортиофенилов углеводородов в природных средах (по мировым данным). Сообщение 4 // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 4.- Л.: Гидрометеиздат, 1987, с.51-81.
18. Справочник по профессиональной патологии.- М.: Медицина, 1981.- 376 с.
19. Третьякова В.Д., Авдеева Т.М., Вороненко Л.С. Токсикологический контроль состояния экосистемы Керченского пролива в условиях дампинга // Экология, 1993, N 5, с. 78-80.
20. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Диоксин: давно пора ударить в набат // Вестник АН СССР, 1991, N 7, с. 99-115.
21. Эйхлер В. Яды в напей пиши: Пер. с нем.- М.: Мир, 1993.- 198 с.
22. Экологическая химия: Пер. с нем.. - М.: Мир, 1996.- 396с.
23. Atlas E., Giam C.S. Global transport of organic pollutants: ambient concentrations in the remote marine atmosphere // Science, 1981, 211, p. 163-165.
24. Bennett B.G. Exposure of man to environmental PCBs an exposure commitment assessment // Sci. Tot. Environ., 1983, 29, N 1-2, p. 101-111.
25. Bogan J.A., Bourne W.R.P. Organochlorine levels in Atlantic seabirds // Nature (L.), 1972, 240, p. 358-359.
26. Chevreuil M., Chesterikoff A., Letolle R. Modalites du transport des PCB dans la riviere Seine (France) // Rev. sci. eua., 1988, 1, N 4, p. 312-337.
27. Clark D.R., Foerster K.S., Marn C.M., Hothem R.L.. Uptake of environmental contaminants by small mammals in pickleweed habitats at San Francisco Bay, California // Arch. Environ. Contam. and Toxicol., 1992,22, N 4, p.389-396.
28. Cordle F., Lacke R., Springer J. Risk assessment in Federal regulatory agency: an assessment of risk associated with the human consumption of some species of fish contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) // Environ. Health Perspect., 1982, 45, p.171-179.

## СОДЕРЖАНИЕ

29. Dewailly E., Nantel A., Weber J.-P., Meyer F. High levels of PCBs in breast milk of inuit women from Arctic Quebec // Bull. Environ. Contam. Toxocol., 1989, 43, N 5, p. 641-646.	
30. Hirokazu K., Hideo O. Transfer of Polychlorinated Biphenyls to infants from their mothers // Arch. Environ. Health, 1980, 35, N 2, p. 95-100.	
31. Jensen S. Report of a new chemical hazard // New Scientist, 1966, 32, p. 612.	
32. Jensen S., Johnels A.G., Olsson M., Ottierlind G. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters // Nature, 1969, 224, p. 247-250.	
33. Leonizio C., Marsili L., Focardi S. Influence of cadmium on PCB congener accumulation in quail // Bull. Environ. Contam. and Toxicol., 1992, 49, N 5, p. 686-693.	
34. Miller S. The PCB umbroglio // Environ. Sci. Technol., 1983, 17, N 1, p. 11-14.	
35. Parkinson A., Safe S. Mammalian biologic and toxic effects of PCBs // Polychlorinated Biphenyls (PSBs): Mammalian and Environ. Toxicol. - Berlin etr., 1987, p. 49-75.	
36. Safe S. PCBs and human health // Polychlorinated Biphenyls (PSBs): Mammalian and Environ. Toxicol. - Berlin etr., 1987, p.133-145.	
37. West R.H., Hatcher P.G. Polychlorinated biphenyls in sewage sludge and sediments of the New York Bight // Mar. Pollut. Bull., 1980, 11, p. 126-129.	
Введение.....	3
1.Общая характеристика ПХБ.....	3
2. Применение и источники поступления ПХБ в окружающую среду .....	5
3. Важнейшие свойства и особенности поведения ПХБ в окружающей среде.....	9
4. Токсическое действие ПХБ на живые организмы .....	13
5. Особенности и пути воздействия ПХБ на человека .....	16
6. ПХБ в России.....	22
Заключение.....	30
Литература.....	32

Янин Евгений Петрович  
Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (экологогигиенические аспекты)

Издательство АО "Диалог-МГУ", ЛР № 063999 от 04.04.95 г.

Подписано к печати 21.10.97 г.

Усл.печ.л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ 817.

Тел. 939-3890, 939-3891, 928-1042. Факс 939-3893.  
119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ.