

Охрана окружающей среды

УДК 504.054:547

Сухоребрая С.А.¹, канд. хим. наук, **Йенсен А.А.²**, докт. филос.

¹ **Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: sukhorebraya@mail.ru

² **Скандинавский институт устойчивого производства, экологической химии и токсикологии, Копенгаген, Дания**

5, Dalgas Boulevard, DK-2000 Frederiksberg, Copenhagen, Denmark,
e-mail: allan.astrup.jensen@gmail.com

Экологические аспекты промышленного применения гексабромциклододекана (Обзор)

Представлен краткий обзор международных документов и научных данных о свойствах бромированного антипирена — гексабромциклододекана (ГБЦД), об объемах и видах его промышленного применения и распространения в глобальном масштабе. Описаны международные критерии для включения химических веществ в перечень стойких органических загрязнителей. Приведены общие результаты оценки рисков, связанных с воздействием гексабромциклододекана на окружающую среду и здоровье человека. Приведены данные, свидетельствующие о тенденциях содержания ГБЦД во времени в различных природных средах и биоте. Показано, что воздействие ГБЦД может иметь обширные и потенциально опасные последствия, особенно для живых организмов в ранних стадиях их развития. Представлены аргументы о необходимости разработки и осуществления государственных мер в отношении ГБЦД и применения альтернативных материалов в Украине. *Библ. 24, рис. 5, табл. 2.*

Ключевые слова: гексабромциклододекан, антипирен, биоаккумуляция, биомагнификация, характеристика рисков, стойкие органические загрязнители.

Гексабромциклододекан (ГБЦД) является промышленным химикатом, который вызывает высокую обеспокоенность на международном уровне. Риски, связанные с его широким промышленным применением, рассматриваются в рамках многосторонних экологических соглашений таких, как Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) [1] и Конвенция Европейской Экономической Комиссии ООН (ЕЭК ООН) о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния [2]. Исполнительный орган Конвенции ЕЭК ООН признал ГБЦД в качестве вещества, удовлетворяющего критериям СОЗ, как они определены в

Протоколе о СОЗ [3]. Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей Стокгольмской конвенции утвердил характеристику рисков и оценку регулирования рисков относительно ГБЦД и вынес заключение, что это вещество соответствует критериям, позволяющим отнести его к стойким органическим загрязнителям, что позволило рекомендовать значительное ограничение его использования на глобальном уровне [4]. ГБЦД как вещество, входящее в группу бромированных антипиренов, включен в перечень веществ, требующих безотлагательных действий, который содержится в Конвенции о защите морской среды Северо-Восточной Атлантики,

и в перечень приоритетных опасных веществ Хельсинской Комиссии.

Европейское Агентство по химическим веществам признало обоснованность рисков от воздействия ГБЦД и в июне 2009 г. приняло решение рекомендовать его для включения в регистрационный перечень Регламента REACH, а в сентябре 2010 г. ГБЦД был внесен в этот перечень [5]. Согласно Директиве Европейской Комиссии № 143/2011, в 2011 г. ГБЦД был объявлен в ряду 6-ти химикатов, которые должны быть запрещены в 2015 г. при условии обязательной регистрации их использования отдельными компаниями.

В Украине, согласно действующему законодательству, ГБЦД (1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан, № КАС 3194-55-6) внесен в государственный реестр опасных факторов в перечне химических веществ, разрешенных для промышленного использования в нашей стране [6, 7]. Наблюдающаяся в последнее время тенденция внедрения зарубежных технологий и увеличения объемов производства строительных и текстильных материалов с обязательными добавками ингибиторов горения, включая бромированные антипирены, вызывает серьезные опасения, связанные с неограниченным импортом ГБЦД и отсутствием необходимой нормативной и аналитической базы для его контроля на производстве и в объектах окружающей среды. Накопленный зарубежный опыт уже достаточен для того, чтобы минимизировать на территории Украины дальнейшее образование опасных отходов, содержащих ГБЦД и другие бромированные ингибиторы горения, тем самым способствовать внедрению экологически обоснованных технологий, а также ресурсосбережению.

Цель обзора — обратить внимание научного сообщества на проблему, связанную с использованием гексабромциклододекана в Украине, для принятия своевременных решений на государственном уровне и планирования исследований по созданию необходимой научно-методической базы для их выполнения.

Свойства и промышленное использование

Молекулярная формула химического соединения гексабромциклододекана $C_{12}H_{18}Br_6$, его молекулярная масса 641 г/моль. 1,2,5,6,9,10-ГБЦД имеет 6 стереогенных центров, и теоретически может быть образовано 16 стереоизомеров [8].

Коммерческие продукты ГБЦД представляют собой смесь в основном трех диа-

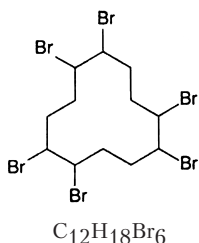
стереомеров: α -ГБЦД; β -ГБЦД; γ -ГБЦД. Каждый из них имеет индивидуальный номер КАС. Коммерческие смеси и диастереомеры ГБЦД и номер КАС приведены ниже:

гексабромциклододекан	–	25637–99–4
1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан	–	3194–55–6
α -гексабромциклододекан	–	134237–50–6
β -гексабромциклододекан	–	134237–51–7
γ -гексабромциклододекан	–	134237–52–8

Технический бромированный антипирен гексабромциклододекан — это липофильное вещество, и в зависимости от производителя и используемой технологии производства технический ГБЦД состоит из 70–95 % γ -ГБЦД, 3–30 % α - и β -ГБЦД [9]. Изомеры различаются физико-химическими свойствами. Например, при температурах выше 160 °С независимо от исходного состава технический ГБЦД подвержен термическим превращениям, в результате которых образуется уже другая смесь трех изомеров, в которой преобладает α -ГБЦД, что свидетельствует о том, что он является наиболее термодинамически стабильным изомером. Смесь ГБЦД характеризуется очень низкой растворимостью в воде (66 мкг/л при 20 °С), высокой липофильностью ($\log K_{ow} = 5,6$), низкой летучестью ($6 \cdot 10^{-5}$ Па при 21 °С) и точкой плавления при 190 °С.

В характеристике рисков, утвержденной Комитетом по рассмотрению СОЗ Стокгольмской конвенции, со ссылкой на Научный Форум по бром и окружающей среде указано, что ГБЦД производится в Соединенных Штатах Америки, Европе и Азии [9, 10]. По данным отрасли о мировом спросе в 2001 г., более половины объема рынка (9500 из 16500 т) было использовано в Европе. Единственный в Европейском Союзе (ЕС) производитель ГБЦД находится в Нидерландах [11].

ГБЦД начал интенсивно использоваться как альтернатива полибромдифениловым эфирам (ПБДЭ). К 2002 г. общемировой спрос на ГБЦД вырос до 21447 т (более 28 %), в 2003 г. увеличился до 21951 т. В оценке, проведенной Управлением по охране окружающей среды США, отмечено, что общий объем произведенного и импортированного ГБЦД в 2005 г. составил 4540–22900 т. Согласно официальным данным Японии, общий объем произведенного и импортированного ГБЦД в 2008 г. составил 2744 т. Общий объем ГБЦД, использованный в ЕС в 2006 г., — около 11580 т. По официальной информации, представленной некоторыми странами, импорт ГБЦД как чистого соединения или в составе продуктов составляет ежегод-



но: Канада — 100–1000 т; Австралия — менее 100 т; Польша — 500 т, импортируемых из Китая; Румыния — 185 т; Украина — данные об объемах импорта не представлены [9].

Гексабромциклододекан используется в основном в качестве ингибитора горения в изоляционных материалах на основе полистирола. Около 80 % производимого ГБЦД применяется в качестве антипирена в продуктах из пенополистирола (ППС) и экструдированного или прессованного полистирола (ЭПС) при производстве теплоизоляционных панелей, широко используемых в строительной промышленности. Добавление антипиренов в полистирол обычно является необходимым для соответствия строительных материалов существующим стандартам и для выполнения строительных норм и правил; концентрация ГБЦД в них составляет 0,7–3,0 %. Кроме того, ГБЦД применяется для изготовления ударопрочного полистирола в деталях электрического и электронного оборудования. Производство ППС, ЭПС и ударопрочного полистирола включает процессы полимеризации и экструзии, в ходе которых ГБЦД добавляется в качестве одной из применяемых присадок. Также он может быть использован при полимерной дисперсии на текстильных материалах для изготовления обивочных тканей, мебели, чехлов матрасов и сидений в автомобилях [12]. Основные виды применения ГБЦД в промышленности представлены в табл.1.

Соответствие критериям отнесения химических веществ к стойким органическим загрязнителям

В рамках глобального международного договора, которым является Стокгольмская конвенция, оценка ГБЦД как стойкого органического загрязнителя проводится в соответствии с критериями, описанными в Приложении D, для определения международных мер в отношении оцениваемого химического вещества [1]. Эти критерии описаны для таких свойств: стойкость; способность к биоаккумуляции; способность к переносу в окружающей среде на большие расстояния; способность оказывать вредное

воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Основным критерием для отнесения вещества к стойким являются фактические данные, свидетельствующие о том, что период полураспада химического вещества в воде превышает 2 мес, или 6 мес в почве, или 6 мес в отложениях. Изучение методом моделирования периода полураспада и данные полевых исследований наличия ГБЦД в донных отложениях показали, что уровень ГБЦД со временем не меняется, он остается стабильным в биоте, а в Арктике он не только сохраняется, но и демонстрирует тенденцию к росту [9]. В оценке рисков ЕС полураспад в аэробных отложениях при 20 °С составил 113, 68 и 104 сут соответственно для α -, β -, γ -ГБЦД; в отложениях технический ГБЦД подвергался первичному разложению с периодом полураспада 66 и 101 сут при 20 °С в анаэробных и аэробных отложениях соответственно [12]. Эти данные свидетельствуют о том, что ГБЦД является достаточно стойким веществом, и это должно вызывать озабоченность во всем мире.

Преимущественным критерием способности накапливаться в живых организмах (биоаккумуляции) служат фактические данные, свидетельствующие о том, что фактор биоаккумуляции (или биоаккумуляции) химического вещества в случае водных видов превышает 5000 или показатель $\log K_{ow}$ составляет более 5. Как было указано выше, для ГБЦД этот показатель равен 5,6. Кроме того, важным критерием является подтвержденный научными исследованиями и данными мониторинга высокий уровень биоаккумуляции вещества в других видах, а также его высокая токсичность или экотоксичность. В характеристике рисков, подготовленной Комитетом по рассмотрению СОЗ [9], собраны многочисленные данные, которые подтверждают, что ГБЦД обладает мощным потенциалом для накопления в живых организмах. Далее приведены некоторые результаты таких исследований.

Способность вещества к переносу в окружающей среде на большие расстояния оценива-

Таблица 1. Виды применения ГБЦД и его содержание в продуктах производства

Материал и содержание ГБЦД	Применение	Конечные продукты
Пенополистирол (ППС), максимум 0,7 %	изоляционные материалы	строительные изоляционные плиты; упаковочные материалы; изоляционные панели в автотранспорте; изоляционные плиты для железнодорожных насыпей
Экструдированный (прессованный) полистирол (ЭПС), максимум 3,0 %	изоляционные материалы	строительные изоляционные плиты; изоляционные панели в автотранспорте; изоляционные плиты для железнодорожных насыпей
Ударопрочный полистирол (HIPS), максимум 7,0 %	детали электронных и электрических приборов	корпуса для оргтехники и видеотехники; футляры для видеокассет; корпуса распределительных коробок в электротехнике
Диспергент для хлопчатобумажных или смешанных тканей, максимум 15,0 %	текстильные протекторы	обивочные ткани для мебели и матрасов; покрытия сидений в автотранспорте; стенные покрытия в жилых домах; декоративный текстиль для жалюзи

ется по измерениям уровней его содержания в районах, находящихся на удалении от источников его высвобождения, а также по данным мониторинга, свидетельствующим о том, что перенос химического вещества мог произойти по воздуху, воде или через мигрирующие виды. Учитываются также результаты моделирования, которые указывают на то, что химическое вещество обладает потенциальной способностью к переносу в аккумулирующую среду в районах, находящихся на удалении от источников его высвобождения. В случае химического вещества, которое перемещается на значительные расстояния по воздуху, период полураспада в воздушной среде должен превышать 2 сут.

Моделирование переноса ГБЦД на большие расстояния в воздухе и воде дает основание полагать, что он обладает средней способностью достигать отдаленные районы. Как и в случае переноса в воздухе других бромированных антипиренов, предполагаемое максимальное расстояние составляет приблизительно 2600 км. Экспериментальные данные показывают, что ГБЦД отличается стойкостью в атмосфере, что подтверждается его уровнями в атмосфере, биоте и окружающей среде удаленных районов Арктики [9]. Это является убедительным свидетельством способности ГБЦД к переносу на большие расстояния.

Воздействие ГБЦД на окружающую среду и здоровье человека

ГБЦД легко поступает в окружающую среду, так как он химически не связан с полимерами и способен высвободиться на любой стадии своего жизненного цикла — от производства до конечного продукта, а затем при удалении в виде отходов. Выбросы ГБЦД в окружающую среду могут происходить во время производства и изготовления, обработки, транспортировки, использования, перевалки, хранения или улавливания, а также при удалении этого вещества или изделий, в состав которых оно входит. Выбросы могут быть точечными или диффузными при использовании готовой продукции. Кроме того, побочные выбросы полибромированных диоксинов и фуранов могут происходить в результате пожаров, горения или сжигания вещества или продуктов, его содержащих [13].

Согласно оценке 2008 г. в Европе, годовые выбросы ГБЦД в атмосферу, поверхностные и сточные воды составили около 500 кг, 1900 кг и 6300 кг соответственно (табл.2). Атмосферные выбросы являются следствием, главным образом, его использования в изоляционных плитах из пенополистирола, а выбросы в воду обычно являются результатом его применения в тек-

Таблица 2. Выбросы гексабромциклододекана в Европе (кг/год) [12]

Стадия жизненного цикла	Атмосфера	Сточные воды	Поверхностные воды
Производство	2,0	0,7	0,0
Измельчение	0,3	0,0	0,0
Получение ППС и УППС	20,0	48,0	212,0
Получение ЭПС	11,0	71,0	8,5
Полимерная дисперсия	6,8	220,0	55,0
Промышленное использование:			
ППС	102,0	82,0	20,0
УППС	6,3	5,0	1,3
ЭПС	100,0	27,0	7,0
Промышленное использование в текстильных покрытиях	0,6	5653,0	1413,0
Операции с изоляционными панелями	182,0	0,0	182,0
Потребительское использование текстильных материалов	0,0	107,0	27,0
Операции с ППС/ЭПС	54,0	0,0	0,0
Суммарные выбросы	508	6251	1933

стильной промышленности. В европейской оценке рисков не учитывались выбросы от процессов обращения с отходами, а именно: при сносе зданий с конструкциями из пенополистирола (ППС/ЭПС), содержащего ГБЦД, или при переработке электронных отходов. В других регионах планеты, например, в Японии наблюдается значительно больше выбросов ГБЦД в атмосферу, чем в водную среду [14].

ГБЦД является липофильным и стойким в окружающей среде. Обычно он прочно адсорбируется на отдельных частичках суспензий и отложений в водных средах и почве, в результате чего слабо выщелачивается. В больших природных водных экосистемах коэффициент трофической магнификации ГБЦД немного выше, чем в случае широко известных экотоксинов ДДЕ и ПХБ.

В работе [15] исследовано накопление конкретного изомера ГБЦД на нескольких трофических уровнях морской пищевой сети в восточной части Канадской Арктики. Обнаружено, что α -ГБЦД является более стойким и значительно более способным к биоаккумуляции, чем другие изомеры, и его биомагнификация наблюдается в большей степени в морских и водных пищевых цепях. Поднимаясь по пищевым цепям, γ -изомер исчезает, а α -ГБЦД преобладает (рис.1).

Многочисленные исследования показали, что ГБЦД определяется в воздухе, воде, почве и отложениях во многих странах. Очень высокие уровни были обнаружены особенно в водных отложениях вблизи таких источников, как промышленные предприятия, производящие или использующие это вещество. В последние годы значительно возросли его фоновые уров-

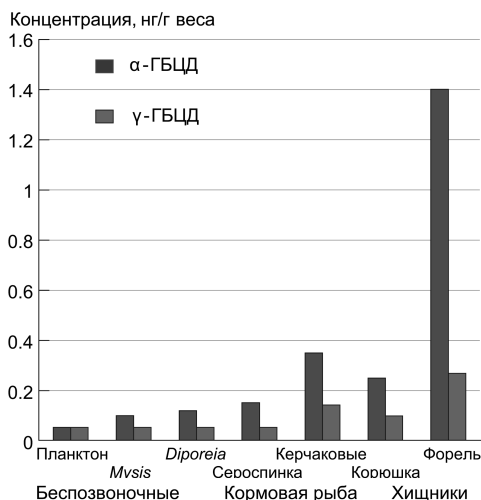


Рис. 1. Биомagnификация ГБЦД в пищевой цепи озера Онтарио [15].

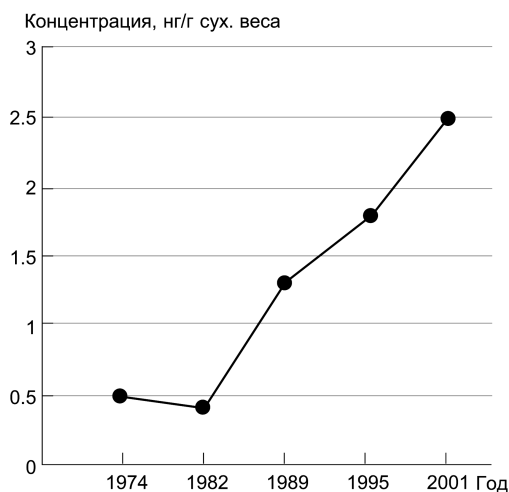


Рис. 2. Содержание ГБЦД в отложениях горного озера в Швейцарии [16].

ни. На рис. 2 можно видеть увеличение уровней ГБЦД в отложениях отдаленного швейцарского озера, где лишь атмосферные осадки являются единственным источником его поступления [16].

ГБЦД накапливается в живой природе, в том числе в рыбе, пернатых и млекопитающих. Морские млекопитающие и птицы, питающиеся рыбой — высшие представители в пищевой цепи, обычно показывают самые высокие уровни загрязнения, и такое накопление ГБЦД продолжает возрастать [17]. Наблюдаемая с 1994 по 2006 г. тенденция для уровней

содержания ГБЦД в жировой ткани прибрежных дельфинов в Великобритании свидетельствует о резком увеличении за период 2000–2003 гг. с последующим быстрым снижением, но все еще до уровней многократно выше, чем наблюдавшиеся до 2000 г. Такую обратную тенденцию можно объяснить скорее всего тем, что в 2003 г. на северо-востоке Англии был закрыт завод по производству ГБЦД.

В докладе Шведского музея истории природы приведены фактические данные, которые свидетельствуют о повышении уровней загрязнения окружающей среды гексабромциклододеканом [18]. Показано, что средняя концентрация ГБЦД в яйцах балтийской кайры, которые собирались в течение 1969–2007 гг., возросла втрое — от 50 нг/г липидного веса в ранних 1970-х гг. до около 200 нг/г в 2007 г. (рис. 3).

Такая же тенденция отмечена в недавней работе [19], в которой приведены результаты наблюдений уровней ГБЦД в жировой ткани тюленей, обитающих в районах отдаленной арктической Гренландии, за период с 1986 по 2008 гг., на протяжении которого отмечено повышение уровней ГБЦД (рис. 4).

Наблюдаемые тенденции вызывают особые опасения в связи с достаточными доказательствами токсичности ГБЦД для водных организмов, для наземных животных и млекопитающих. В характеристике рисков [9] приведены многочисленные исследования воздействия ГБЦД на ранних стадиях жизни и для взрослых особей. В частности, показано, что воздействие ГБЦД может иметь обширные и потенциально опасные последствия преимущественно для нейроэндокринной системы и плода на ранних стадиях развития. При изучении воздействия ГБЦД на репродуктивную систему двух поколений крыс наблюдались тиреоидные эффекты у самок и у их потомства [20]. Доза без на-

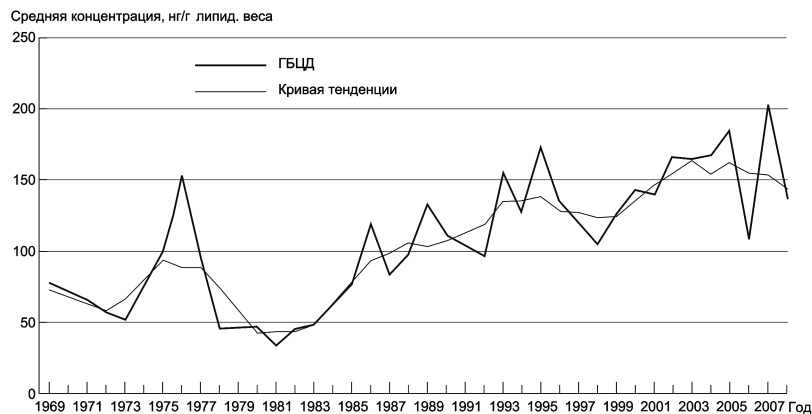


Рис. 3. Изменение концентрации ГБЦД в яйцах кайры с Балтийского побережья по годам [18].

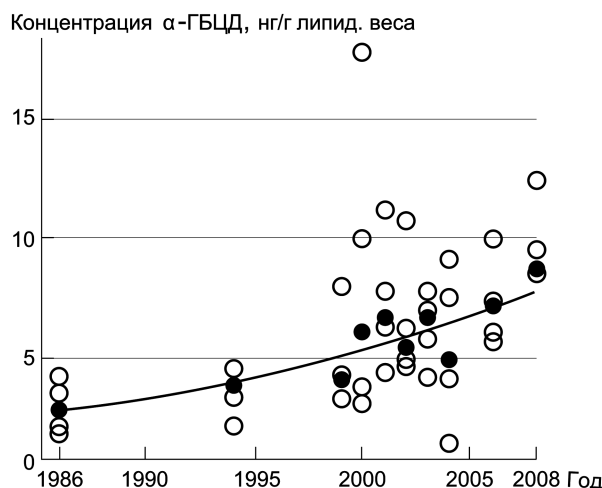


Рис.4. Изменение концентрации α-ГБЦД в жировой ткани тюленей в Восточной Гренландии по годам [19].

блюдаемого вредного воздействия в этом исследовании составила 10 мг/кг в день. В работе [21] показано, что воздействие ГБЦД на новорожденных может вызывать статистически значимые изменения в их поведении и влиять на их обучение, вызывать нарушение памяти.

Вследствие его использования в продукции, повсеместно потребляемой в обществе, люди подвергаются воздействию ГБЦД из разных источников. Для рабочих потенциальная опасность может быть вызвана в результате их непосредственного контакта с самим веществом, как и для работающих вблизи процессов, где происходят выбросы ГБЦД, при упаковке или транспортировке этого вещества на другие химические промышленные объекты.

В обычных условиях воздействие ГБЦД на население происходит внутри помещений, от потребительских товаров (ткани и т.п.), которые содержат ГБЦД, а также из пищи и пищевой упаковки. Прямое воздействие от почвы, воды и воздуха является менее существенным. ГБЦД характеризуется низкими значениями давления пара (уровни газовой фазы ГБЦД в воздухе являются минимальными), но он адсорбируется на твердых частицах. Его воздействие внутри помещений рассматривается как существенный фактор вредного воздействия на организм человека. Концентрации ГБЦД в домашней и офисной пыли могут быть очень высокими, а их источником являются, главным

образом, строительные материалы и ткани. Маленькие дети особенно подвержены вредному воздействию (через домашнюю пыль), когда играют на полу в жилых домах или учреждениях.

ГБЦД поступает в организм через дыхательные пути и по пищевому тракту и накапливается в жировых тканях. Его уровень в организме человека может быть оценен при проведении анализа крови или грудного молока, через которое ГБЦД передается новорожденным. Из рис.5 видно, что концентрация ГБЦД в грудном молоке шведских матерей возросла за двадцатилетний период. Хотя ее уровень ниже по сравнению с ДДТ или ПХБ, но ненамного меньше, чем для большинства конгенов полибромдифениловых эфиров (ПБДЭ); наиболее распространенный конгенер ПБДЭ (№ 153) присутствует в молоке матерей в концентрациях 0,06–1,30 нг/г жировой ткани [22].

В 2011 г. Европейское Агентство по безопасности пищевых продуктов (EFSA) опубликовало документ «Научное мнение о гексабромциклододеканах (ГБЦД) в пищевых продуктах» [23]. В нем содержится заключение о том, что рекомендованные значения для ГБЦД в контексте влияния на здоровье человека, полученные из базы данных, которая содержит неполные и недостоверные данные, являются неподходящими. Вместо этого для характеристики рисков был применен подход с использованием коэффициента безопасности. Согласно проведенной оценке, воздействие ГБЦД на здоровье различных групп населения через потребление пищи в Европейском Союзе не вызывало обеспокоенности. Хотя это маловероятно, учитывая влияние на новорожденных детей, вскармливаемых грудным молоком, а также дополнительное воздействие ГБЦД от пыли, особенно для детей, что должно было бы вызвать обеспокоенность относительно их здоровья.

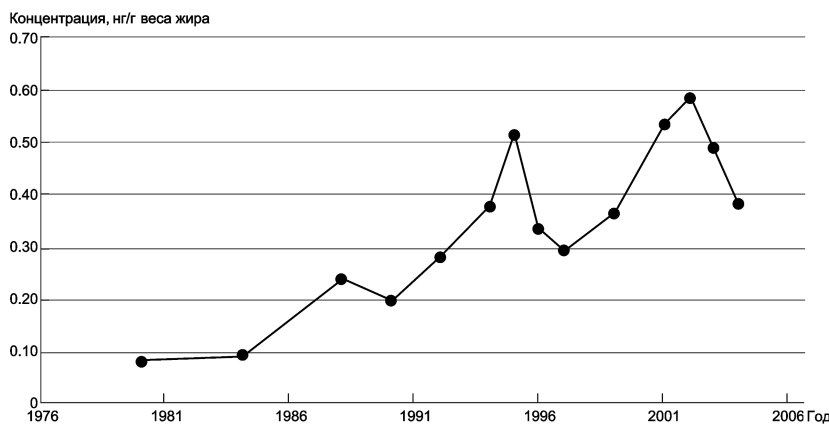


Рис.5. Изменение концентрации ГБЦД в грудном молоке матерей Швеции по годам [22].

Проведенная оценка рисков, связанных с воздействием ГБЦД, позволила сделать вывод, что ГБЦД может вызывать отравление репродуктивной системы и стать источником долгосрочной токсичности. При этом не высказываются значительные опасения в отношении острой токсичности, раздражения, повышения чувствительности, мутагенности и канцерогенности. Кроме того, утверждается, что ГБЦД не создает опасности для взрослых потребителей или работников, если применяются стандартные меры промышленной гигиены (нынешняя практика ЕС). Эти выводы основаны на большом перечне исследований токсичности и широком выборе оценок воздействия и риска, в которых учитываются не только работники и взрослые потребители, но и косвенное воздействие на человека через окружающую среду. В ЕС в настоящее время обсуждается предложение о классификации и маркировке ГБЦД как вещества, токсичного для репродуктивной системы и развития. Предполагается, что это вещество отрицательно сказывается на фертильности и вредит здоровью еще не родившегося ребенка и здоровью детей, вскармливаемых грудью.

Выводы

Как следует из научных исследований по ГБЦД, особое внимание вызывает способность этого липофильного и стойкого органического загрязнителя накапливаться в пищевой цепи, что приводит к постепенному увеличению его содержания в тканях человека и в живой природе. Очевидно, что степень накопления является прямым следствием его длительного широкого применения. Тем не менее, ГБЦД продолжает использоваться вопреки существованию альтернативных эффективных изоляционных материалов, например, минеральной ваты (каменной или стекловаты) и пеностекла, которые не требуют применения ингибиторов горения. Также могут быть использованы более безопасные химические огнезащитные агенты для разных видов полистирола. Во время межсессионной работы Комитета по рассмотрению СОЗ Стокгольмской конвенции в 2012 г. был выполнен сбор имеющейся информации о таких альтернативных материалах и на восьмом заседании Комитета был принят доклад, подготовленный специальной рабочей группой по этому вопросу [24].

Рассмотрение этой проблемы в Украине возможно при условии совершенствования государственной системы управления химическими веществами в целом. Контроль рисков, вызываемых химическими веществами, является

важной частью глобальных усилий по созданию устойчивого общества. Приобретение знаний о мерах по обеспечению пожаробезопасности и применение более экологически обоснованных ингибиторов горения или альтернатив без использования опасных химических веществ в конечном итоге является менее затратным для государства, так как в долгосрочной перспективе уменьшаются расходы на обращение с опасными отходами, ремедиацию загрязненных территорий и восстановление здоровья населения.

Список литературы

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях с поправками, внесенными в 2009 году. Текст и приложения. – Секретариат Стокгольмской конвенции, Программа ООН по окружающей среде. – 2010.
2. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. – United Nations Economic Commission for Europe. – 1979.
3. The Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. – United Nations Economic Commission for Europe. – 1998.
4. Decision 8/3 (UNEP/POPS/POPRC.8/3) // Report of the Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting. – UNEP, 2012.
5. Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH).
6. Про затвердження Положення про гігієнічну регламентацію та державну реєстрацію небезпечних факторів і Порядок оплати робіт із проведення гігієнічної регламентації та державної реєстрації небезпечних факторів. Постанова Кабінету Міністрів України від 13.06.1995 р. № 420.
7. Державний реєстр небезпечних факторів (станом на 01 березня 2013 р.). – Комітет з питань гігієнічного регулювання МОЗ України.
8. Heeb N.V., Schweizer W.B., Kohler M., Gerecke A.C. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes – a class of compounds with a complex stereochemistry // Chemosphere. – 2005. – Vol. 61. – P.65–73.
9. Risk profile on hexabromocyclododecane (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2) // Addendum to the Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting. – UNEP, 2010.
10. About Hexabromocyclododecane (HBCD). – Brussels: Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) Edition. – 2010.
11. Hexabromocyclododecan. Fact sheet. – Brussels : Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) Edition. – 2009.
12. Risk Assessment, Hexabromocyclododecane, CAS No.: 25637-99-4, EINECS No.: 247-148-4 // Final

- Report. Swedish Chemicals Agency – European Commission, 2008. – 504 pp.
13. Risk management evaluation on hexabromocyclododecane // Addendum to the Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its seventh meeting. – UNEP, 2011.
 14. Managaki S., Miyake Y., Yokoyama Y. et al. Emission load of hexabromocyclododecane in Japan based on the substance flow analysis // Organohalogen Compounds. – 2009. – Vol. 71. – P. 2471–2476.
 15. Tomy G., Budakowski W., Halldorson T., Whittle M., Keir M., Alae M. Biomagnification of α - and γ -hexabromocyclododecane (HBCDD) congeners in a Lake Ontario food web // Environ. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 38. – P. 2298–2303.
 16. Kohler M., Zennegg M., Bogdal C. et al. Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake sediments // Ibid. – 2008. – Vol. 42. – P. 6378–6384.
 17. Law R.J., Herzke D., Harrad S. et al. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs // Chemosphere. – 2008b. – Vol. 73. – P. 223–241.
 18. Comments concerning the national Swedish contaminant monitoring programme in marine biota // Swedish Museum of Natural History. Report 2008-03-31. – 2008.
 19. Vorkamp K., Riget F.F., Bossi R., Dietz R. Temporal trends of hexabromocyclododecane, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in ringed seals from East Greenland // Environ. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 45. – P. 1243–1249.
 20. Ema M., Fujii S., Hirata-Koizumi M., Matsumoto M. Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats // Reproductive Toxicology. – 2008. – Vol. 25. – P. 335–351.
 21. Eriksson P., Fisher C., Wallin M., Jakobsson E and Fredriksson A. Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD) // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2006. – Vol. 21. – P. 317–322.
 22. Faengstroem B., Athanassiadis I., Odsjoe T. et al. Temporal trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in milk from Stockholm mothers, 1980-2004 // Molecular Nutrition & Food Research. – 2008. – Vol. 52. – P. 187–193.
 23. Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food // European Food Safety authority Journal. – 2011. – Vol. 9. – P. 2296–2324.
 24. Report of the Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting. – UNEP, 2012.

Поступила в редакцію 14.01.13

Сухоребра С.А.¹, канд. хім. наук, **Йенсен А.А.²**, докт. філософ.

¹ **Інститут газу НАН України, Київ**

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: sukhorebraya@mail.ru

² **Скандинавський інститут сталого виробництва, екологічної хімії та токсикології, Копенгаген, Данія**

5, Dalgas Boulevard, DK-2000 Frederiksberg, Copenhagen, Denmark,

e-mail: allan.astrup.jensen@gmail.com

Екологічні аспекти промислового використання гексабромциклододекана (Огляд)

Наведено стислий огляд міжнародних документів та наукових даних щодо властивостей бромованого антипірену – гексабромциклододекану (ГБЦД), обсягів та видів його промислового використання та розповсюдження у глобальному масштабі. Описано міжнародні критерії для включення хімічних речовин у перелік стійких органічних забруднювачів. Наведено загальні результати оцінки ризиків, що пов'язані з впливом гексабромциклододекану на навколишнє середовище та здоров'я людини. Наведено дані, які свідчать про часові тенденції вмісту ГБЦД у різних природних середовищах та біоті. Показано, що вплив ГБЦД може мати великі та потенційно небезпечні наслідки, особливо для живих організмів на ранніх стадіях їхнього розвитку. Представлено аргументи про необхідність розробки та здійснення державних заходів по відношенню до ГБЦД та застосування альтернативних матеріалів в Україні. *Бібл. 24, рис. 5, табл. 2.*

Ключові слова: гексабромциклододекан, антипірен, біоаккумуляція, біомагніфікація, характеристика ризиків, стійкі органічні забруднювачі.

Sukhorebra S.A.¹, Candidate of Chemical Science, **Jensen A.A.²**, PhD

¹ The Gas Institute of NAS of Ukraine, Kiev

39, Degtjarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: sukhorebraya@mail.ru

² Nordic Institute for Product Sustainability, Environmental Chemistry and Toxicology, Copenhagen

5, Dalgas Boulevard, DK-2000 Frederiksberg, Copenhagen, Denmark,

e-mail: allan.astrup.jensen@gmail.com

Environmental Aspects of the Industrial Usage of Hexabromocyclododecane (Review)

It is represented a brief survey of the international documents and scientific data on the properties of the brominated flame retardant – hexabromocyclododecane (HBCD), the volumes and types of its industrial usage and spreading in a global scale. The international criteria of listing chemical substances as persistent organic pollutants are featured and the general results of risk assessment related to the environment and human health exposure to hexabromocyclododecane are demonstrated. There are represented the data on temporal trends of HBCD levels in different environmental media and biota. It is shown that exposure to HBCD can result in extensive and potentially dangerous effects, especially for living organisms in their infancy. There are advanced the arguments about necessity to develop and realize the state measures related to HBCD and to use alternative materials in Ukraine. *Bibl. 24, Fig. 5, Table 2.*

Key words: hexabromocyclododecane, flame retardant, bioaccumulation, biomagnification, risk profile, persistent organic pollutants.

References

- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants as amended in 2009. Text and Annexes. – Secretariat of the Stockholm Convention, United Nations Environment Programme. – 2010.
- Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. – United Nations Economic Commission for Europe. – 1979.
- The Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. – United Nations Economic Commission for Europe. – 1998.
- Decision 8/3 (UNEP/POPS/POPRC.8/3). Report of the Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting. – UNEP, 2012.
- Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH).
- On approval of the Statement about hygienic regulation and state registration of dangerous factors and the Procedure of payment for work on carrying out hygienic regulation and state registration of dangerous factors. Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine No. 420 of 13.06.1995.
- State Register of Dangerous Factors. – The Committee for Hygienic Regulation of the Ministry of Health Care of Ukraine.
- Heeb N.V., Schweizer W.B., Kohler M., Gerecke A.C. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes – a class of compounds with a complex stereochemistry. *Chemosphere*, 2005, 61, pp. 65–73.
- Risk profile on hexabromocyclododecane (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2). Addendum to the Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting. – UNEP, 2010.
- About Hexabromocyclododecane (HBCD). – Brussels: Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) Edition. – 2010.
- Hexabromocyclododecan. Fact sheet. – Brussels: Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) Edition. – 2009.
- Risk Assessment, Hexabromocyclododecane, CAS No.: 25637-99-4, EINECS No.: 247-148-4. Final Report. Swedish Chemicals Agency – European Commission, 2008, 504 pp.
- Risk management evaluation on hexabromocyclododecane // Addendum to the Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its seventh meeting. – UNEP, 2011.
- Managaki S., Miyake Y., Yokoyama Y., Hondo H., Masunaga S., Nakai S., Kobayashi T., Kameya T., Kimura A., Nakarai T., Oka Y., Otani H., Miyake A. (2009). Emission load of hexabromocyclododecane in Japan based on the substance flow analysis. *Organohalogen Compounds*, 71, pp. 2471–2476.
- Tomy G., Budakowski W., Halldorson T., Whittle M., Keir M., Alae M. (2004). Biomagnification of α - and γ -hexabromocyclododecane (HBCDD) congeners in a Lake Ontario food web. *Environmental Science & Technology*, 38, pp. 2298–2303.

16. Kohler M., Zennegg M., Bogdal C., Gerecke A.C., Schmid P., Heeb N.V., Sturm M., Vonmont H., Kohler H-PE, Giger W. (2008). Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 42, pp. 6378–6384.
17. Law R.J., Herzke D., Harrad S., Morris S., Bersuder P., Allchin C.R. (2008b). Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. *Chemosphere*, 73, pp. 223–241.
18. Comments concerning the national Swedish contaminant monitoring programme in marine biota // Swedish Museum of Natural History. Report 2008-03-31. – 2008.
19. Vorkamp K., Riget F.F., Bossi R., Dietz R. (2011). Temporal trends of hexabromocyclododecane, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in ringed seals from East Greenland. *Environmental Science & Technology*, 45, pp. 1243–1249.
20. Ema M., Fujii S., Hirata-Koizumi M., Matsumoto M. (2008). Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats. *Reproductive Toxicology*, 25, pp. 335–351.
21. Eriksson P, Fisher C, Wallin M, Jakobsson E. and Fredriksson A. (2006). Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 21, pp. 317–322.
22. Faengstroem B., Athanassiadis I., Odsjoe T., Noren K., Bergman A. (2008). Temporal trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in milk from Stockholm mothers, 1980–2004. *Molecular Nutrition & Food Research*, 52, pp. 187–193.
23. Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food. *European Food Safety Authority Journal*, 2011, 9, pp. 2296–2324.
24. Report of the Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting. – UNEP, 2012.

Received January 14, 2013

УДК 543–414:669.181.28:549.642.21

Хоботова Э.Б., докт. хим. наук, проф., **Грайворонская И.В.,** аспирант

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
ул. Петровского, 25, 61002 Харьков, Украина, e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

Сорбционные свойства металлургического шлака на основе диоксида

Одним из видов многотоннажных отходов являются шлаки металлургических производств. Странами ЕС выработана стратегия обращения с отходами, принцип которой состоит в сокращении объема отходов, размещаемых на земле или в земле, что полностью оправданно и для Украины. Методами рентгенофазового, петрографического, спектрофотометрического и электронно-зондового микроанализов изучена сорбция органических красителей шлаком Побужского ферроникелевого комбината в зависимости от кислотности жидкой фазы, контактирующей с поверхностью сорбента при его активации и в процессе сорбции из растворов. Сорбционная активность шлака обусловлена высоким содержанием диоксида в аморфном состоянии. Показано, что кислотная и щелочная активация шлака могут использоваться в различных режимах сорбции органических красителей. Определена зависимость количественных показателей сорбции от кислотности растворов органических красителей. *Библ. 12, рис. 2, табл. 3.*

Ключевые слова: шлак, диоксид, сорбция, органические красители.