

¹ДЕНЬГА Ю.М., ²МИХАЙЛЕНКО В.І.,
¹ОЛЕЙНИК Ю.В., ²Т.А. САФРАНОВ, д-р. г.-м. наук, проф.

¹Український науковий центр екології моря

¹Одеський державний екологічний університет

вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016, Україна

вул. Французький бульвар, 89, м. Одеса, 65000, Україна

e-mail: lawmd@te.net.ua

e-mail: safranov@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0003-0928-5121>

e-mail: vladislav.mykhailenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6667-2457>

ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ДЕЯКИМИ СТІЙКИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ МОРСЬКОГО СЕРЕДОВИЩА ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ ЧОРНОГО МОРЯ

Мета. Метою дослідження є оцінка забруднення морського середовища північно-західної частини Чорного моря деякими стійкими органічними поллютантами (СОП), зокрема, поліхлорованими біфенілами (ПХБ) та гексахлорбензолом (ГХБ). **Методи.** Особливості забруднення морського середовища визначалися на основі даних досліджень, проведених в Українському науковому центрі екології моря (УкрНЦЕМ). Вміст ПХБ і ГХБ визначався на газовому хроматографі Agilent 7890В з капілярною колонкою і детектором електронного захвату за допомогою методик Агентства захисту навколишнього середовища США (EPA-3545A, 3630C, 8081, 8082A, 8275A). Екологічний стан морського середовища визначався за допомогою розроблених в УкрНЦЕМ «Екологічних стандартів якості морського середовища», які дозволяють оцінити стан якості складових морського середовища (морської води, донних відкладів та біоти) **Результати.** Методику екологічних стандартів адаптовано для оцінки забруднення морського середовища СОП. Визначено екологічний стан морської води та донних відкладів північно-західної частини Чорного моря за встановленими величинами гранично-допустимих концентрацій (ГДК) та екологічних нормативів (ЕН). Оцінено екологічний стан морської біоти за забрудненням ГХБ згідно до встановленого екологічного нормативу, для оцінки екологічного стану гідробіонтів на предмет забруднення ПХБ використано європейський аналог ГДК (MAC-EQS) для морських організмів промислового призначення (але варто зазначити, що оцінку проведено лише для недіоксиноподібних ПХБ). Виявлено необхідність затвердження в Україні на законодавчому рівні нормативів вмісту ПХБ у морських організмах, зокрема, – промислового значення. Для повної оцінки екологічного стану та особливостей забруднення СОП морського середовища північно-західної частини Чорного моря необхідно запровадити комплексну систему моніторингу, яка б дозволяла проводити аналіз забруднення морського середовища всіма СОП, передбаченими вимогами Стокгольмської конвенції. **Висновки.** Екологічний стан морської води північно-західної частини Чорного моря за забрудненням СОП у більшості випадків відповідає категорії «дуже добрий». Стан морської біоти у більшості випадків відповідає класам якості «добрий» та «дуже добрий», проте в Україні не встановлено чітких нормативів, які б регулювали вміст ПХБ у морській біоті, зокрема – у тих видах морських організмів, які мають промислове значення. Екологічний стан донних відкладів в основному класифікується як «задовільний» та «поганий», що за певних природних умов може стати джерелом вторинного забруднення морської води та біоти. Для повної оцінки екологічного стану необхідно врахувати всі СОП, що може суттєво змінити результати оцінки стану якості морського середовища північно-західної частини Чорного моря.

Ключові слова: стійкі органічні полютанти, поліхлоровані біфеніли, гексахлорбензол, екологічний стандарт, коефіцієнт забруднення, екологічний стан.

Denga Yu.M., Mykhailenko V.I., Oleynik. Y.V., Safranov T.A.

Ukrainian scientific center of Ecology of Sea, Odessa

Odessa State Environmental University, Odessa

PECULIARITIES OF POLLUTION BY SOME PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTHWESTERN PART OF THE BLACK SEA

Purpose. The study is aimed at estimation of marine pollution in the northwestern part of the Black Sea by some persistent organic pollutants (POPs), in particular polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB). **Methods.** Peculiarities of marine pollution were determined on the basis of research conducted at the Ukrainian Scientific Center of Ecology of the Sea (UkrSCES). The content of PCBs and HCB was determined on a gas chromatograph Agilent 7890B with a capillary column and an electronic capture detector using the methods of the US Environmental Protection Agency (EPA-3545A, 3630C, 8081, 8082A, 8275A). The ecological state of the marine environment was determined using developed in UkrSCES the “Ecological standards of marine environment quality”, which allow us to assess the quality status of such components of the marine environment (sea water, bottom sediments and biota). **Results.** The methodology of environmental standards has been adapted to assess the

pollution of the marine environment of POPs. The ecological state of sea water and bottom sediments of the northwestern part of the Black Sea is determined according to the established values of Maximum Concentration Limit (MCL) and Ecological Standards (ES). The ecological state of marine biota was assessed by HCB pollution according to the established Ecological Standard. The European analogue of MCL (MAC-EQS) for industrial marine organisms was used to assess the ecological state of marine organisms for PCBs pollution (but it should be noted that the assessment was performed only for non-dioxin-like PCBs. Standard for the content of PCBs in marine organisms, in particular, – of industrial importance, must be implemented in Ukraine at the legislative level. For integral assessment of the ecological state of the marine environment and the specifics of POPs pollution in the northwestern part of the Black Sea, it is necessary to introduce a comprehensive monitoring system that would analyze marine pollution by all POPs required by the Stockholm Convention. **Conclusions.** The ecological state of the sea water of the northwestern part of the Black Sea by POPs pollution in most cases corresponds to the category "very good". the state of marine biota in most cases corresponds to the quality classes "good" and "very good", but in Ukraine there are no clear standards that would regulate the content of PCBs in marine biota, in particular – for industrial important species of marine organisms. The ecological condition of bottom sediments is mainly classified as "satisfactory" and "poor", which under certain natural conditions can be a source of secondary pollution of sea water and biota. For integral assessment of the ecological state, it is necessary to take into account all POPs, which can significantly change the results of the assessment of the quality of the marine environment of the northwestern part of the Black Sea.

Keywords: persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyls, hexachlorbenzene, ecological standards, pollution factor, environmental state.

Деньга Ю.М., Михайленко В.И., Олейник, Ю.В., Сафранов Т.А.

Український научний центр екології моря, Одеса

Одесский государственный экологический университет, Одесса

ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕКОТОРЫМИ СТОЙКИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛЮТАНТАМИ МОРСКОЙ СРЕДЫ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Цель. Целью исследования является оценка загрязнения морской среды северо-западной части Черного моря некоторыми стойкими органическими поллютантами (СОП), в частности, такими, как полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ). **Методы.** Особенности загрязнения морской среды определялись на основе данных исследований, проведенных в Украинском научном центре экологии моря. Содержание ПХБ и ГХБ определяли на газовом хроматографе Agilent 7890В с капиллярной колонкой и детектором электронного захвата с помощью методик Агентства защиты окружающей среды США (EPA-3545А, 3630С, 8081, 8082А, 8275А). Экологическое состояние морской среды определялось при помощи разработанных в УкрНЦЭМ «Экологических нормативов качества морской среды» (ЕН), которые позволяют оценить состояние качества составляющих морской среды (морской воды, донных отложений и биоты). **Результаты.** Методику экологических стандартов было адаптировано для оценки загрязнения морской среды СОП. Определено экологическое состояние морской воды и донных отложений северо-западной части Черного моря по установленным величинами предельно допустимых концентраций (ПДК) и экологических нормативов (ЕС). Оценено экологическое состояние морской биоты по загрязнению ГХБ согласно установленному экологическому нормативу. Для оценки экологического состояния гидробионтов на предмет загрязнения ПХБ использовано европейский аналог ПДК (MAC-EQS) для морских организмов промышленного значения (но стоит отметить, что оценка проведена только для недидоксиноподобных ПХБ). Выявлена необходимость утверждения в Украине на законодательном уровне нормативов содержания ПХБ в морских организмах, в частности, – промышленного значения. Для полноценной оценки экологического состояния и особенностей загрязнения СОП морской среды северо-западной части Черного моря необходимо ввести комплексную систему мониторинга, которая бы позволила проводить анализ загрязнения морской среды всеми СОП, предусмотренными требованиями Стокгольмской конвенции. **Выводы.** Экологическое состояние морской воды северо-западной части Черного моря по загрязнению СОП в большинстве случаев соответствует категории «очень хорошее». Состояние морской биоты в большинстве случаев соответствует классам качества «хорошее» и «очень хорошее», однако в Украине не установлено четких нормативов, регулирующих содержание ПХБ в морской биоте, в частности – в тех видах морских организмов, которые имеют промышленное значение. Экологическое состояние донных отложений в основном классифицируется как «удовлетворительное» и «плохое», что при определенных природных условиях может стать источником вторичного загрязнения морской воды и биоты. Для полной оценки экологического состояния необходим учет все СОП, что может существенно изменить результаты оценки состояния качества морской среды северо-западной части Черного моря.

Ключевые слова: стойкие органические поллютанты, полихлорированные бифенилы, гексахлорбензол, экологический стандарт, коэффициент загрязнения, экологическое состояние.

Вступ. Поліхлоровані біфеніли (ПХБ) і гексахлорбензол (ГХБ) входять до групи «стійких органічних забруднювачів», які підпадають під дію Стокгольмської Конвенції ООН від 2001 р., коли 90 країн світу прийняли рішення про скорочення або припинення виробництва, використання

та/або недопущення витоку цих екологічно-небезпечних речовин. Нагадаємо, що словосполучення «стійкі органічні забруднювачі» (СОЗ) було вжито через недосконалий переклад з англійської мови словосполучення «Persistent Organic Pollutants» (POPs), де слово «pollutants» перекладається не як «забруднювачі», а як «поллютанти», тобто «забруднюючі речовини». Згідно до «ДСТУ 3041–95. Гідросфера. Використання і охорона води. Держстандарт України, 1995» [1], «забруднювачі» – це «джерела забруднення», а тому словосполучення «стійкі органічні забруднювачі» не є коректним. За М.Ф. Реймерсом (1990), забруднювачі – це також джерела забруднення оточуючого середовища. Саме тому ми пропонуємо вживати словосполучення «стійкі органічні забруднюючі речовини» (СОЗР) або за аналогію з базовою англійською версією – «стійкі органічні поллютанти» (СОП).

Характеристика властивостей ПХБ наведена в багатьох роботах, у тому числі в узагальнюючих роботах [2, 3]. Вони є токсичними органічними сполуками, які надовго зберігаються в довкіллі і акумулюються в жирах. ПХБ є одним з небагатьох СОП глобального масштабу. Їх виявляли в невеликих, але вимірних концентраціях майже у всіх морських, рослинних і тваринних організмах (в рибі, ссавців, птахів, пташиних яйцях і в людському організмі). ПХБ здатні до біологічного концентрування (наприклад, середні коефіцієнти біологічного концентрування ПХБ, що надходять з води в фітопланктон, коливається від 10 тис. до 1 млн.; риби накопичують у своїх тканинах ПХБ в 750 тис. разів перевищуючих вміст цих речовин в воді, в якій вона мешкає).

Суміші ПХБ мають унікальні фізико-хімічні властивості, що визначили їх широке використання в промисловості. За багаторічний період інтенсивного використання ПХБ в промисловості в багатьох країнах світу величезні кількості цих сполук забруднювали навколишнє природне середовище (НПС). Основними джерелами надходження ПХБ до НПС є: витоки з трансформаторів, конденсаторів, теплообмінників, гідравлічних систем; випаровування з виробів (лаків, фарб, пластмас), що містять ПХБ; звалища твердих побутових відходів (ТПВ) і поля аерації, викиди при спалюванні ТПВ на звалищах; пестициди, які містять ПХБ тощо. Незважаючи на заборону використання ПХБ у багатьох країнах, 35% загального обсягу вироблених ПХБ знаходиться в НПС, причому більша їх частина акумулюється у морському середовищі. На думку окремих дослідників [4], в морському середовищі зосереджено понад 98% від загальної кількості ПХБ. Фонові концентрації ПХБ в морській воді складають приблизно 0,5-2,0 нг/дм³ [5]. Якщо для вод господарсько-питного призначення значення ГДК (наприклад, в РФ) складає 0,001 мг/дм³, то у водах рибогосподарського призначення їх наявність не припускається [6].

Гексахлорбензол (ГХБ) – одна з найбільш небезпечних органічних сполук, що відноситься до I класу небезпеки, не здатних до біодеградації у природних умовах. При повільному розкладанні ГХБ у НПС утворюються нові хімічні сполуки, які виявляють різні хімічні та біологічні властивості. ГХБ використовувався як пестицид (інсектицид і фунгіцид). Суміші ГХБ з іншими препаратами застосовувалися для протруєння насіння зернових культур. Використання ГХБ в якості препарату для захисту рослин було заборонено в Європейському союзі в 1988 р. ГХБ також використовується у виробництві хлорованих органічних розчинників (тетрахлоретилен, трихлоретилен і тетрахлорметан). ГХБ має низьку розчинність в воді та низьку рухливість в ґрунтах. Дуже низькі концентрації ГХБ зафіксовані в ґрунтових і міжпластових водах. ГХБ може накопичуватися в тілах риб, морських ссавців, птахів, лишайниках, сільськогосподарських рослинах тощо. Високі концентрації ГХБ можуть бути причиною загибелі ссавців, птахів або риб, а також низького темпу зростання рослин. Гострі ефекти спостерігаються через два-чотири дні після того, як тварини або рослини вступають в контакт з токсичною хімічною речовиною. Хронічний токсичний ефект може включати скорочення тривалості життя, репродуктивні проблеми, зниження народжуваності, зміни в зовнішності і поведінці. ГХБ впливає на репродуктивні функції, а також може мати серйозний вплив на токсичність молока жінок, які годують дитину. Більш того, ГХБ впливає на розвиток плода, імунну систему, функціонування нирок, печінки і центральної нервової системи. Найбільш чутливими до впливу ГХБ є нервова система і печінка. Основний шлях надходження ГХБ у НПС – це використання його в якості пестициду (хоча в ряді країн він заборонений до застосування); при використанні в хімічній промисловості; при забрудненні речовинами, що синтезуються з ПХБ; при розкладанні пестициду ліндану [7].

Також варто відмітити, що всі джерела надходження СОП у морське середовище знаходяться за межами морського середовища, розрахунок та аналіз утворення СОП від різних джерел в Одеському регіоні детально розглядався нами у роботах [8, 9].

Метою роботи є оцінка забруднення ПХБ і ГХБ морського середовища північно-західної частини Чорного моря.

Об'єкти та методи дослідження. Вихідні дані ґрунтуються на дослідженнях, проведених в Українському науковому центрі екології моря. Вміст ПХБ і ГХБ визначався за допомогою методик Агентства захисту навколишнього середовища США EPA-3545A, 3630C, 8081, 8082A, 8275A. Вміст цих стійких органічних полутантів визначався в поверхневому шарі морської води, донних відкладах та в морських організмах.

Для оцінки рівня забруднення складових морського середовища було використано такий показник, як коефіцієнт забруднення (K_3):

$$K_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ГДК_i}}{m}, \text{ або } K_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ЕН_i}}{m},$$

де C_i – концентрація i -ї забруднюючої речовини; $ГДК_i$ – гранично допустима концентрація i -ї забруднюючої речовини (відповідно директиві ЄС 2013/39/EU (MAC-EQS)), або гранично допустима концентрація (відповідно українського законодавства); $ЕН_i$ – значення екологічного нормативу i -ї забруднюючої речовини; n – кількість забруднюючих речовини; m – кількість вимірювань.

Величина K_3 відображає концентрацію забруднюючої речовини в окремий проміжок часу в заданому районі або об'єкті. Варто зазначити, що точність оцінки екологічного стану району за допомогою K_3 залежить від кількості станцій моніторингу та кількості спостережень за проміжок часу, який оцінюється. Значення K_3 та відповідний їм екологічний стан морської води наведено у таблиці 1:

Таблиця 1

Екологічний стан відповідно до значень K_3 забруднюючої речовини та об'єкту дослідження (значення наведені для забруднення СОП)

Категорія екологічного стану	Значення K_3		
	Морська вода	Донні відклади	Біота
Дуже добрий	< 0,5	< 0,2	< 0,2
Добрий	0,5 – 1,0	0,2 – 1,0	0,2 – 1,0
Задовільний	1,0 – 2,5	1,0 – 5,0	1,0 – 5,0
Поганий	2,5 – 5,0	5,0 – 25,0	5,0 – 25,0
Дуже поганий	5,0 – 10,0	25,0 – 50,0	25,0 – 50,0
Критичний	> 10	> 50	> 50

Результати та обговорення. Для оцінки екологічного стану морської води за вмістом ПХБ та ГХБ було використано дані результатів відбору та аналізу проб, здійснених в рамках дослідження забруднення морської води хлорорганічними пестицидами та поліхлорбіфенілами під час експедицій, проведених Українським науковим центром екології моря. Для зручності опрацювання матеріалів, K_3 знаходився по відношенню до середніх значень концентрацій забруднюючих речовин для кожного з водних об'єктів. Результати розрахунків та екологічна оцінка морської води для кожного з водних об'єктів наведено у таблиці 2.

Під час експедиції «NPMS-UA Phyllophora» відбори проб відбувалися на станціях, розташованих на території Філофорного поля Зернова; під час експедиції «JOSS-GE-UA, Ukrainian part» – в прибережних районах, прилеглих до Дністровського регіону, Озера Сасик, Дельти Дунаю, Тендрівської коси, Тилігульського лиману та в Одеської Затоці; під час експедиції «JOSS-GE-UA, Ukrainian part» – в прибережних районах, прилеглих до дельти Дунаю, Одеського регіону та у відкритому морі.

Як видно з отриманих результатів, в цілому, стан морської води за вмістом суми ПХБ по відношенню до стандартів AR-1254 та AR-1260 класифікується як «добрий» та «дуже добрий». «Задовільним» станом оцінюється стан морської води, який визначався під час експедиції «JOSS-GE-UA» у серпні 2017 р за концентрацією у воді суми ПХБ по відношенню до стандарту AR-1254. Варто відмітити, що під час цієї експедиції на станції № 4, яка розташована у відкритому районі моря, було зафіксовано концентрацію 444 нг/дм³, що набагато вище глобального фону ПХБ в морській воді (0,5-2,0 нг/дм³) та відповідає $K_3 = 4,44$, а тому стан морської води визначений як «поганий». За результатами досліджень в районі острова Зміїний у квітні 2017 р. за вмістом суми ПХБ по відношенню до стандарту AR-1260, стан морської води визначений також як «поганий».

Аналогічні результати оцінки екологічного стану морської води за вмістом ГХБ наведено у таблиці 3.

Таблиця 2

Стан морської води за вмістом суми ПХБ у (AR-1254, Ar-1260) в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

AR-1254 нг/дм ³	ЕН, нг/дм ³	K _з	Екологічний стан	AR-1260 нг/дм ³	ЕН, нг/дм ³	K _з	Стан морської води
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», квітень 2017 р.							
34,68	100	0,35	Дуже добрий	13,95	100	0,14	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», липень 2017 р.							
26,08	100	0,26	Дуже добрий	23,68	100	0,24	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», серпень 2017 р.							
14,33	100	0,14	Дуже добрий	11,85	100	0,12	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Water bodies», серпень 2017 р.							
68,77	100	0,69	Добрий	30,27	100	0,30	Дуже добрий
Експедиція «JOSS-GE-UA, Ukrainian part», серпень 2017 р.							
143,08	100	1,43	Задовільний	29,89	100	0,30	Дуже добрий
Експедиція «Дунайський район», серпень 2017 р.							
8,26	100	0,08	Дуже добрий	13,8	100	0,14	Дуже добрий
Експедиція «Дунайський район», листопад 2017 р.							
69,94	100	0,70	Добрий	12,73	100	0,13	Дуже добрий
Район острова Зміїний, квітень 2017 р.							
50,7	100	0,51	Добрий	427,0	100	4,27	Поганий
Район острова Зміїний, червень 2017 р.							
39,27	100	0,39	Дуже добрий	11,86	100	0,12	Дуже добрий

Таблиця 3

Стан морської води за вмістом ГХБ в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

ГХБ, нг/дм ³	ЕН, нг/дм ³	K _з	Стан морської води
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», квітень 2017 р.			
1,30	30,00	0,04	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», липень 2017 р.			
0,98	30,00	0,03	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», серпень 2017 р.			
0,22	30,00	0,01	Дуже добрий
Експедиція «NPMS-UA Water bodies», серпень 2017 р.			
0,46	30,00	0,02	Дуже добрий
Експедиція JOSS-GE-UA, Ukrainian part, серпень 2017 р.			
0,18	30,00	0,01	Дуже добрий
Дунайський район, серпень 2017 р.			
0,21	30,00	0,01	Дуже добрий
Дунайський район, листопад 2017 р.			
0,31	30,00	0,01	Дуже добрий
Район острова Зміїний, квітень 2017 р.			
0,49	30,00	0,02	Дуже добрий
Район острова Зміїний, червень			
10,04	30,00	0,33	Дуже добрий

З отриманих результатів видно, що стан морської води під час всіх експедицій відповідає категорії «дуже добрий». Перевищень на окремих станціях відбору проб також не зафіксовано, але слід визначити, факт наявності ГХБ в морській воді, що не припускається у водах рибогосподарського призначення.

Концентрація ПХБ і ГХБ у донних відкладеннях є індикатором довготривалого забруднення морського середовища. Більш того, ПХБ і ГХБ, згідно Стокгольмської Конвенції ООН, заборонені для використання, але концентрації цих поллютантів і досі фіксуються у морському середовищі. Причиною цього може бути саме накопичення цих речовин у донних відкладах, так як вони знаходяться в сприятливих умовах для акумуляції і консервації та можуть бути джерелом вторинного забруднення морської води та біоти.

Як і у випадку із даними забруднення морської води, для зручності роботи величина K_3 для донних відкладів розраховувалась на основі середніх значень, отриманих під час експедиційних робіт в певних районах північно-західної частини Чорного моря (табл. 4, 5).

Як видно з отриманих результатів, жодний район досліджень не можна охарактеризувати як «дуже добрий», на відміну від результатів для морської води, що пояснюється кумулятивним ефектом ПХБ та ГХБ.

Таблиця 4

Стан донних відкладів за вмістом суми ПХБ (AR-1254, AR-1260) в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

AR-1254 нг/г	ЕН, нг/г	K_3	Екологічний стан	AR-1260 нг/г	ЕН, нг/г	K_3	Стан донних відкладів
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», квітень 2017 р.							
71,4	20	3,57	Задовільний	94,3	20	4,71	Задовільний
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», липень 2017 р.							
24,8	20	1,24	Задовільний	44,5	20	2,23	Задовільний
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», серпень 2017 р.							
75,0	20	3,75	Задовільний	140	20	7,00	Поганий
Експедиція «NPMS-UA Water bodies», серпень 2017 р.							
47,5	20	2,37	Задовільний	291	20	14,5	Поганий
JOSS-GE-UA, серпень 2017 р.							
51,5	20	2,58	Задовільний	182	20	9,10	Поганий
Дунайський район, серпень 2017 р.							
14,71	20	0,74	Добрий	39,1	20	1,96	Задовільний
Дунайський район, листопад 2017 р.							
11,8	20	0,59	Добрий	16,2	20	0,81	Добрий
Район острова Зміїний, червень 2017 р.							
18,5	20	0,92	Добрий	33,0	20	1,65	Задовільний

Аналіз забруднення суми ПХБ (AR-1260) під час експедицій на Філофорному полі Зернова у липні та серпні 2017 р. відповідає стану «задовільний», а під час експедиції у серпні 2017 р. – стану «поганий». Під час експедицій «NPMS-UA Water bodies» та JOSS-GE-UA, які також здійснювалися у серпні 2017 р., стан донних відкладів оцінюється як «поганий». Дослідження проб донних відкладів Дунайського району (серпень 2017 р.) та острова Зміїний (червень 2017 р.) показав їх «задовільний» стан, а у Дунайському районі (листопад 2017 р.) – «добрий стан».

Дані, наведені у таблиці 5, показують, що під час всіх експедицій стан донних відкладів за вмістом ГХБ характеризується як «добрий», крім експедиції «NPMS-UA Phyllophora», яка відбувалася у квітні 2017 р. та під час якої встановлено стан донних відкладів як «поганий».

Оцінка морської біоти на предмет забруднення ПХБ та ГХБ є надважливим фактором з точки зору екологічної безпеки. Відомо, що з кожним трофічним рівнем концентрація поллютантів зростає, а ті морські організми, які вживаються у якості їжі людиною, звичайно, є консументами вищого порядку. Особливо помітним ефект зростання концентрації поллютантів у трофічних ланцюгах є у випадку ПХБ та ГХБ, так як це стійкі органічні забруднюючі речовини, які добре акумулюються у жирових тканинах та за період життя цих гідробіонтів майже не встигають вивестися з їх організму. Приклад такої акумуляції ПХБ у трофічних ланцюгах показано на рисунку.

Стан донних відкладів за вмістом за вмістом ГХБ в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Середня концентрація ГХБ, нг/г	ЕН, нг/г	K_2	Стан донних відкладів
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», квітень 2017 р.			
29,5	2,50	11,8	Поганий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», липень 2017 р.			
1,08	2,50	0,43	Добрий
Експедиція «NPMS-UA Phyllophora», серпень 2017 р.			
1,73	2,50	0,69	Добрий
Експедиція «NPMS-UA Water bodies», серпень 2017 р.			
2,28	2,50	0,91	Добрий
JOSS-GE-UA, серпень 2017 р.			
1,20	2,50	0,48	Добрий
Дунайський район, серпень 2017 р.			
1,78	2,50	0,71	Добрий
Дунайський район, листопад 2017 р.			
1,38	2,50	0,55	Добрий
Район острова Зміїний, червень 2017 р.			
0,84	2,50	0,34	Добрий

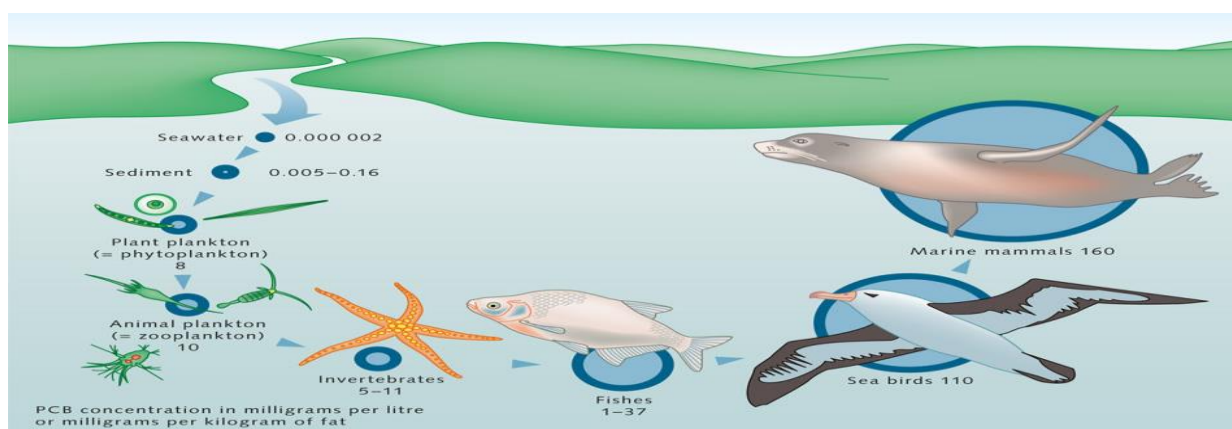


Рисунок – Зміна концентрацій ПХБ у харчовому ланцюгу водної екосистеми, мг/дм³ або мг/кг ваги жиру [10]

Оцінити ступінь забруднення біоти ПХБ і ГХБ досить складно, адже в Україні на законодавчому рівні існує лише одна величина гранично допустимої концентрації ПХБ у рибі та рибопродуктах – 5 мкг/кг у перерахунку на ліпіди. По-перше, ця величина дозволяє оцінити забруднення не всієї морської біоти, а, по-друге, отримані результати вимірювання концентрації ПХБ та ГХБ у біоті, надані УкрНЦЕМ, наведені у одиницях вимірювання мкг/кг вологої ваги. Саме тому одним із можливих варіантів оцінки є використання аналогічних ГДК величин, які затверджені міжнародними нормативними документами. Варто зазначити, що ми будемо використовувати величини, які регламентують вміст ПХБ і ГХБ у рибі та морських продуктах як у продуктах харчування.

Відповідно до документу «Commission Regulation (EU) No. 1259/2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs» [11], у морських продуктах оцінюється вміст ПХДД/Ф, діоксиноподібних ПХБ (ДП ПХБ) та суми деяких індивідуальних недіоксиноподібних ПХБ (НДП ПХБ). На жаль, для встановлення стану біоти за вмістом ПХДД/Ф та ДП ПХБ недостатньо вихідної інформації, але оцінку забруднення біоти індивідуальними недіоксиноподібними ПХБ здійснити можливо. Згідно до цього документу, допустима концентрація суми індивідуальних недіоксиноподібних ПХБ, складає 75 нг/г вологої ваги (табл. 6).

Таблиця 6

**Стан морської біоти за вмістом індивідуальних ПХБ у в деяких районах
північно-західної частини Чорного моря**

Станція	Вид біоти	Концентрація індивідуальних недіоксиноподібних ПХБ, нг/г						Сума	K _з	Стан біоти
		ПХБ 28	ПХБ 52	ПХБ 101	ПХБ 138	ПХБ 153	ПХБ 180			
Філофорне поле Зернова, квітень 2017 р.										
4рh	Мідія	22,7	21,9	16,6	12,1	10,5	1,93	85,73	1,14	Задовільний
4а рh	Мідія	12,5	13,5	12,4	8,36	8,99	2,09	57,84	0,77	Добрий
Філофорне поле Зернова, липень 2017 р.										
10рh	Мідія	4,20	4,84	11,2	15,2	0	6,35	41,79	0,56	Добрий
9рh	Мідія	0	0	0	0	66,0	31,7	97,70	1,30	Задовільний
4рh	Мідія	0,53	0	0	50,9	37,6	15,2	104,23	1,39	Задовільний
Філофорне поле Зернова, серпень 2017 р.										
4рh	Мідія	0,29	0	0	1,97	3,87	5,20	11,33	0,15	Дуже добрий.
10рh	Мідія	1,63	0	0	0,13	2,80	0,58	5,14	0,07	Дуже добрий
11рh	Мідія	0	0	0	0	2,79	1,39	4,18	0,06	Дуже добрий
Водні об'єкти, серпень 2017 р.										
2w	Рапана	0	23,2	2,00	6,41	3,2	17,2	52,01	0,69	Добрий
2w	Хамелія	3,49	2,10	5,57	5,48	2,87	0,62	20,13	0,27	Добрий
3w	Рапана	0	35,7	49,5	81,2	0	65,3	231,7	3,09	Задовільний
5w	Мідія	1,27	12,1	0	0,64	3,41	1,99	19,41	0,26	Добрий
5w	Рапана	0	0	7,22	113	45,8	125	291,0	3,88	Задовільний
6w	Мідія	5,78	9,59	9,15	8,69	3,64	34,2	71,05	0,95	Добрий
7w	Мідія	3,36	5,71	6,20	8,56	7,55	3,87	35,25	0,47	Добрий
Острів Зміїний, червень 2017 р.										
Рапана (3 роки)		0	0	0	20,8	17,0	0	37,80	0,50	Добрий
Рапана (4 роки)		0	0	0	115	77,8	165	357,8	4,77	Задовільний
Рапана (6 р.)		0	0	0	0	0	0	0	0	Дуже добрий
Мідія (3 роки)		0	0	0	0	19,5	0	19,50	0,26	Добрий
Мідія (6 років)		0	0	0	6,88	0	3,90	10,78	0,14	Дуже добрий
Ставрида звич.		0	13,7	167	0	0	0	180,7	2,41	Задовільний
Бичок чорний		0	27,7	0	0	0	12,9	40,60	0,54	Добрий
Мерланг		0	0	0	0	0	0	0	0	Дуже добрий

За результатами, наведеними у таблиці 6, можна зробити висновок, що стан морської біоти у 10 випадках із 23 за забрудненням сумою індивідуальних ПХБ відповідає оцінкам «добрий», у 6 випадках – «дуже добрий», і у 7 випадках – «задовільний».

Для ГХБ доцільно використати затверджене у ЄС значення Environmental quality standard (MAC-EQS), яке для ГХБ в біоті є рівним 10 нг/г. З використанням цього значення було виконано оцінку стану морської біоти, яка наведена у таблиці 7.

З отриманих результатів видно, що в цілому стан морської біоти за забрудненням ГХБ відповідає оцінкам «дуже добрий» та «добрий», і лише у 4-х випадках відповідає оцінці «задовільний» (мідії на Філофорному полі Зернова на станції 4рh у квітні та серпні, 9рh у липні, та в районі острова Зміїний у червні).

Отже, за вмістом індивідуальних недіоксиноподібних ПХБ і ГХБ якість морської біоти є придатною до вживання. Але для повної оцінки забруднення морської біоти СОП необхідно знати результати вимірювання недіоксиноподібних ПХБ та ПХДД/Ф.

**Стан морської біоти за вмістом ГХБ у в деяких районах
північно-західної частини Чорного моря**

Станція	Широта	Довгота	Вид біоти	ГХБ, нг/г	K_z	Стан біоти
Філофорне поле Зернова, квітень 2017 р.						
4ph	45,5064	30,50402	Мідія	43,7	4,37	Задовільний
4a ph	45,87735	30,73483	Мідія	7,05	0,71	Добрий
Філофорне поле Зернова, липень 2017 р.						
10ph	45,83293	31,0103	Мідія	1,22	0,12	Дуже добрий
9ph	45,66683	31,24977	Мідія	22,8	2,28	Задовільний
4ph	45,50698	30, 50377	Мідія	4,4	0,44	Добрий
Філофорне поле Зернова, серпень 2017 р.						
4ph	45,50142	30,49685	Мідія	17,7	1,77	Задовільний
10ph	45,83177	31,01587	Мідія	1,67	0,17	Дуже добрий
11ph	46,0006	31,24923	Мідія	3,32	0,33	Добрий
Водні об'єкти, серпень 2017 р.						
2w	45,83235	30,2987	Рапана	0	0	Дуже добрий
2w	45,83235	30,2987	Хамелія	0	0	Дуже добрий
3w	45,60013	29,78452	Рапана	0	0	Дуже добрий
5w	46,2254	31,6065	Мідія	6,21	0,62	Добрий
5w	46,2254	31,6065	Рапана	0	0	Дуже добрий
6w	46,59593	31,08635	Мідія	0	0	Дуже добрий
7w	46,53635	30,77958	Мідія	0	0	Дуже добрий
Район острова Зміїний, червень 2017 р.						
	45,2551	30,2078	Рапана, 3 роки	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Рапана, 4 роки	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Рапана, 6 р.	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Мідія, 3 роки	30,2	3,02	Задовільний
	45,2551	30,2078	Мідія, 6 років	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Ставрида зв.	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Бичок чорний	0	0	Дуже добрий
	45,2551	30,2078	Мерланг	0	0	Дуже добрий

Виходячи із визначення коефіцієнта забруднення, він може бути розрахований як для окремої ЗР, так і для групи речовин, за якими здійснюється спостереження. Саме тому нами було розраховано загальний K_z для ПХБ та ГХБ, за якими здійснювалися вимірювання, результати представлено у таблицях 8 та 9.

Таким чином, екологічний стан морської води за K_z заг майже у всіх випадках відповідає оцінці «дуже добрий». У свою чергу екологічний стан донних відкладів у половині випадків класифікується як «задовільний», у двох випадках – «поганий», і лише у двох випадках «добрий».

Для морської біоти оцінка стану «поганий» та «дуже поганий» не встановлена, а оцінка «задовільний» виявлена для 7 випадків із 23 – у всіх інших випадках стан морської біоти класифікується як «добрий» та «дуже добрий». Проте цікавим є той факт, що на станції, розташованій на острові Зміїний, концентрація суми ПХБ та ГХБ у мідій віком 3 років вища, ніж у мідій віком 6 років. Також концентрація ПХБ для рапани віком 3 і 4 роки вища, ніж у рапани віком 6 років (у рапани даного віку зафіксовано концентрацію ПХБ, рівну «0»). Це може пояснюватися різним географічним розташуванням молюсків в районі острова Зміїний і різною інтенсивністю надходження цих поллютантів у морське середовище протягом різних відрізків часу.

Таблиця 8

Стан морської води та донних відкладів за вмістом ПХБ та ГХБ у в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Експедиція	Морська вода		Донні відклади	
	К _з заг	Екологічний стан	К _з заг	Екологічний стан
Філофорне поле Зернова, квітень	0,18	Дуже добрий	6,70	Поганий
Філофорне поле Зернова, липень	0,25	Дуже добрий	1,23	Задовільний
Філофорне поле Зернова, серпень	0,09	Дуже добрий	3,82	Задовільний
Водні об'єкти, серпень	0,33	Дуже добрий	5,94	Поганий
JOSS-GE-UA, Ukr. part, серпень	0,58	Добрий	4,05	Задовільний
Дунайський регіон, серпень	0,08	Дуже добрий	1,13	Задовільний
Дунайський регіон, листопад	0,28	Дуже добрий	0,65	Добрий
Острів Зміїний, квітень	1,60	Задовільний	-	-
Острів Зміїний, червень	0,29	Дуже добрий	0,97	Добрий

Таблиця 9

Стан морської біоти за вмістом ПХБ та ГХБ у в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Станція	Вид біоти	К _з заг	Екологічний стан
Філофорне поле Зернова (квітень)			
4ph	Мідії	2,76	Задовільний
4a ph	Мідії	0,74	Добрий
Філофорне поле Зернова (липень)			
10ph	Мідії	0,35	Добрий
9ph	Мідії	1,79	Задовільний
4ph	Мідії	0,92	Добрий
Філофорне поле Зернова (серпень)			
4ph	Мідії	0,96	Добрий
10ph	Мідії	0,12	Дуже добрий
11ph	Мідії	0,19	Дуже добрий
Водні об'єкти (серпень)			
2w	Рапана	0,34	Добрий
2w	Хамелія	0,13	Дуже добрий
3w	Рапана	1,54	Задовільний
5w	Мідія	0,44	Добрий
5w	Рапана	1,94	Задовільний
6w	Мідія	0,47	Добрий
7w	Мідія	0,24	Добрий
Острів Зміїний (червень)			
	Рапана віком 3 роки	0,25	Добрий
	Рапана віком 4 роки	2,39	Задовільний
	Рапана віком 6 років	0	Дуже добрий
	Мідія віком 3 роки	1,64	Задовільний
	Мідія віком 6 років	0,07	Дуже добрий
	Ставрида звичайна	1,20	Задовільний
	Бичок чорний	0,27	Добрий
	Мерланг	0	Дуже добрий

Висновки. В результаті проведених досліджень можна зробити такі висновки:

– Стан морської води у більшості випадків класифікується як «дуже добрий», а стан морської біоти у більшості випадків відповідає класам якості «добрий» та «дуже добрий», проте варто відмітити, що в Україні не встановлено чітких нормативів, які б регулювали вміст ПХБ та ГХБ у морській біоті, зокрема – у тих видах морських організмів, які мають промислове значення, а тому доцільно встановлення відповідного нормативу в Україні на законодавчому рівні.

– Стан донних відкладів, в основному, класифікується як «задовільний» та «поганий», що свідчить про те, що морське середовище завдавалося довготривалому регулярному забрудненню

ПХБ та ГХБ, які іммобілізувались у донних відкладах і за відповідних природних умов можуть стати джерелом вторинного забруднення морської води та біоти. Це вказує на необхідність проведення регулярного моніторингу стану морського середовища північно-західної частини Чорного моря на предмет забруднення ПХБ та ГХБ.

– Для повної оцінки забруднення морського середовища стійкими органічними поллютантами необхідно забезпечити можливість аналізу вмісту поліхлорованих дибензо-п-діоксинів, дибензофуранів та діоксиноподібних ПХБ, які є найтоксичнішими з усього класу СОП, та врахування яких може суттєво змінити результати оцінки стану якості морського середовища північно-західної частини Чорного моря.

Література

1. ДСТУ 3041–95. Гідросфера. Використання і охорона води. Київ: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 1995. 44 с.
2. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты). М.: Изд-во «Диалог-МГУ», 1997. 35 с.
3. Vijaya Bhaskar Reddy A., Moniruzzaman M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 358, 15 February 2019, Pages 118-120.
4. Ровинский Ф.Я., Афансьев М.И., Вулых Н.К., Згарузина А.Н. Фоновое содержание хлороорганических пестицидов, полихлорбифенилов и полициклических ароматических углеводородов в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 4. Л.: Гидрометеоздат, 1987. С. 51-81.
5. Герлах С.А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 263 с.
6. Иванова Е.А., Соколова Н. Р., Марьев В. А., Никифоров М. П. Об утилизации ПХБ в рамках выполнения стокгольмской конвенции о СОЗ в Российской Федерации. Вестник «ЮНИДО в России». 2020. №15. URL: <http://www.unido-russia.ru/archive/> (дата звернення: 18.04.2020).
7. Денисенко І.Ю.. Стійкий органічний забруднювач: проблеми поводження та перспективи їх вирішення. URL: <http://eztuir.ztu.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/308/1/69.pdf> (дата звернення: 20.04.2020).
8. Михайленко В.І., Сафранов Т.А., Шаніна Т.П. Аналіз ситуації зі стійкими органічними забруднювальними речовинами в Україні (на прикладі Одеси). *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, Серія «Екологія»*. 2018. Вип.18. С. 90-96
9. Михайленко В.І., Шаніна Т.П., Сафранов Т.А. Основні джерела ненавмисного утворення стійких органічних забруднюючих речовин (на прикладі міста Одеса). *Український гідрометеорологічний журнал*. 2018. Вип. 21. С. 110-119.
10. Токсини ПХБ в продуктах питания // Профилекторий Subscribe.ru. URL: goo.gl/d3QjCb/ (дата звернення: 15.05.2020).
11. Commission Regulation (EU) No. 1259/2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs // *Official Journal of the European Union*. 2011, 320 p., 18-23 pp.

References

1. State Committee of Ukraine for Technical Regulation and Consumer Policy (1995). DSTU 3041-95: Hydrosfera. State standards of Ukraine 3041-95: Hydrosphere. Using and protection of water. Kyiv, 44 p. (In Ukraine).
2. Yanin E.P. (1997). Polychlorinated biphenyls in the environment (ecological and hygienic aspects). M.: Publ. «Dialog-MHU». 35 p. (In Russian).
3. Vijaya Bhaskar Reddy A., Moniruzzaman M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 358, 15 February. P. 118-120.
4. Rovinsky F.Ya., Afansiev M.I., Vulykh N.K., Zgaruzina A.N. (1987). Background content of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural environments (according to world data) // *Monitoring of background pollution of natural environments*. Vol. 4. L.: Gidrometeoizdat. P. 51-81 (In Russian).
5. Gerlach S.A. (1985). Pollution of the seas. Diagnosis and therapy. L.: Gidrometeoizdat. 263 p. (In Russian).
6. Ivanova E.A., Sokolova N.R., Maryev V.A., Nikiforov M.P. (2020). On the disposal of PCBs as part of the implementation of the Stockholm Convention on POPs in the Russian Federation. *Bulletin of UNIDO in Russia*. # 15. URL: <http://www.unido-russia.ru/archive/> (accessed 17 May 2020). (In Russian).
7. Denisenko I.Yu. (2020). Persistent organic pollutants: problems and prospects of the future. URL: <http://eztuir.ztu.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/308/1/69.pdf> (accessed 17 May 2020). (In Russian).

8. Mykhailenko V.I., Safranov T.A., Shanina T.P. (2018). An analysis of the situation of persistent organic pollutants in Ukraine (by the example of Odessa). *Bulletin of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series «Ecology»*. Issue 18. 90-96 pp. (In Ukraine).

9. Mykhailenko V.I., Shanina T.P., Safranov T.A. (2018). Main sources of unintentional production of Persistent Organic Pollutants (the case of Odesa). *Ukraine Hydrometeorology Journal. Issue 21*. 110-119 pp. (In Ukraine).

10. Toxins in Foods (2020). // ProfiLektorii Subscribe.ru. URL: goo.gl/d3QjCb/ (accessed 17 May 2020). (In Russian).

11. Commission Regulation (EU) No. 1259/2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs // Official Journal of the European Union. 2011, 320 p., 18-23 pp.