

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**МИХАЙЛЕНКО ВЛАДИСЛАВ ІВАНОВИЧ**

УДК 504.5:661.7]:502.175](477.74)(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ  
ОДЕСЬКОЇ ПРОМИСЛОВО-МІСЬКОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ  
СТІЙКИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ**

Спеціальність 101 – Екологія

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ В.І. Михайленко

Науковий керівник: Сафранов Тамерлан Абісалович, доктор геолого-  
мінералогічних наук, професор

Одеса – 2022

## АНОТАЦІЯ

*Михайленко В.І.* Особливості забруднення довкілля Одеської промислово-міської агломерації стійкими органічними поллютантами. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Одеський державний екологічний університет МОН України, м. Одеса, 2022.

Дисертаційна робота присвячена проблемі забруднення довкілля Одеської промислово-міської агломерації стійкими органічними поллютантами. Стійкі органічні полютанти (СОП) є глобальними суперекотоксикантами, які є стійкими у навколишньому середовищі, володіють здатністю до біокумуляції та трансграничного переносу, надзвичайно токсичні та небезпечні у будь-якій концентрації через відсутність нижньої межі їх впливу. За масштабами та наслідками впливу проблему забруднення довкілля СОП прирівнюють до проблеми глобальної зміни клімату. СОП поділяються на 2 групи: утворені навмисно (зокрема, хлорвмісні пестициди) та ненавмисно (наприклад, поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурани). Перша група СОП заборонена до виробництва, але у світі накопичено значні обсяги цих речовин, які або знаходяться в експлуатації в електричному обладнанні (зокрема, у трансформаторах та конденсаторах), або зберігаються на складах як непридатні для використання пестициди, що потребують спеціальних заходів щодо їх екологічно безпечного знищення згідно до вимог Стокгольмської конвенції.

Ненавмисно утворені СОП, на відміну від утворених навмисно різновидів, генеруються і досі, а їх надходження у довкілля є неконтрольованим та розосередженим, що зумовлює значно вищу вірогідність надходження цих речовин у всі складові довкілля та організм людини.

Основними джерелами забруднення довкілля ненавмисно утвореними СОП є міські агломерації через розвинутий промисловий комплекс та значні масштаби утворення твердих побутових відходів (ТПВ). Також саме у них зосереджена основна кількість трансформаторів та конденсаторів, які містять у собі значну кількість навмисно утворених СОП. Виходячи з цього, мешканці промислово-міських аглоерацій (ПМА) знаходяться у групі підвищеного ризику токсичного впливу СОП, що обумовлює необхідність звернення підвищеної уваги до проблеми забруднення довкілля ПМА.

Україна є однією зі сторін Стокгольмської конвенції, згідно з якою вона має перелік зобов'язань у сфері моніторингу СОП та поводження з ними. Виконання цих зобов'язань є однією із важливих складових відповідності екологічного законодавства та екологічної безпеки України нормам європейського законодавства та, як наслідок, успішної інтеграції України у Європейський союз. Це обумовлює необхідність звернення підвищеної уваги до забруднення довкілля СОП в міських аглоераціях України, однією з яких є Одеська промислово-міська аглоерація, яка є не тільки важливим об'єктом з точки зору промислового комплексу, але й у рекреаційно-туристичному аспекті.

У роботі використані сучасні європейські методики з інвентаризації викидів та джерел генерації СОП, зокрема EMEP/EEA Air pollutant emission inventory guidebook. Technical guidance to prepare national emission inventories (2019) та Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. UNEP (2013). Крім того, на основі даних методик розроблено вдосконалену методику для розрахунку накопичення СОП з врахуванням їх кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду.

В ході роботи виконано аналіз джерел та обсягів утворення СОП-вмісних відходів, які містяться на території та акваторії, що прилеглі до Одеської ПМА, на основі доступних статистичних та експериментальних даних. Відповідні частини Одеського регіону проранжовано з точки зору

пріоритетності проведення заходів щодо знешкодження СОП-вмісних відходів.

Для Одеської ПМА, з врахуванням її нових меж згідно до вимог сучасного законодавства, встановлено основні джерела ненавмисного утворення СОП, для чого використано існуючі європейські методики. Визначено обсяги утворення СОП, а також обсяги їх накопичення у довкіллі Одеської ПМА з використанням вдосконаленої авторами методики розрахунку утворення стійких органічних поллютантів з врахуванням їх кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду. Проранжовано всі джерела ненавмисного утворення СОП, визначено пріоритетні з точки зору екологічної безпеки.

**Вступ** включає в себе актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів. Отримані результати є необхідною складовою державного моніторингу СОП, необхідного для виконання Стокгольмської конвенції. Відповідно до поставленої мети були визначені основні завдання роботи, а також об'єкт та предмет дослідження. У вступі представлено особистий внесок здобувача, апробація і публікація результатів дисертації та структура і обсяг роботи.

**Перший розділ** присвячено загальній характеристиці СОП, їх впливу на стан довкілля та здоров'я людини. Виявлено деякі термінологічні неточності, що розповсюджені у вітчизняних наукових джерелах і нормативно-законодавчих документах з проблематики СОП. Описано фізико-хімічні та еколого-токсикологічні властивості основних СОП, таких як поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурані (ПХДД/Ф), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та гексахлорбензол (ГХБ). На основі сучасних досліджень узагальнено інформацію щодо впливу СОП на здоров'я людини, основних шляхів їх надходження у організми людей, описано специфіку їх розповсюдження у довкіллі в глобальному розрізі. Сучасні дослідження СОП мають значну доказову базу у сфері впливу СОП на організм людини, саме тому необхідно розширювати дослідження цих речовин для визначення шляхів впливу на

здоров'я населення та його попередження шляхом створення глобальної системи моніторингу СОП, важливою складовою якої є якісна система моніторингу СОП в Україні.

В **другому розділі** представлено аналіз джерел та обсягів СОП-вмісних відходів, накопичених на територіях, прилеглих до Одеської області на основі доступних статистичних даних. Виявлено, що існуючої в Україні нормативно-законодавчої та методичної бази недостатньо для ефективного виконання вимог Стокгольмської конвенції. Програма щодо знешкодження непридатних пестицидів, які відносяться до класу СОП, в Одеській області не була виконана у повній мірі. Найбільша питома маса непридатних СОП-вмісних пестицидів припадає на жителів Савранського (2,660 кг/людину), Біляївського (2,47 кг/людину), Кодимського (2,082 кг/людину) та Любашівського (1,197 кг/людину) районів, які мають стати пріоритетними під час виконання програми по знешкодженню СОП-вмісних пестицидів. На основі експериментальних даних Українського наукового центру екології моря встановлено особливості забруднення деякими СОП морського середовища північно-західної частини Чорного моря, зокрема оцінено екологічний стан морської води, морської біоти та донних відкладів. Стан морської води у більшості випадків класифікується як «дуже добрий». Стан морської біоти, в основному, відповідає класам якості «добрий» та «дуже добрий». Стан донних відкладів у більшості випадків 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.

У **третьому розділі** представлено обґрунтування підходів до оцінки обсягів генерації ненавмисно утворених СОП, зокрема – для Одеської ПМА. Наявні європейські методики розрахунку дозволяють враховувати лише річну масу утворення СОП. Запропонована нами методика розрахунку ненавмисного утворення СОП з врахуванням їх кумулятивного ефекту та

періоду напіврозпаду дозволяє враховувати не лише річні маси, а і накопичені за визначений період часу. Даний підхід було покладено в основу для розроблення мобільного застосунку щодо автоматизованого розрахунку річного утворення СОП та їх утворення і накопичення в довкіллі Одеської ПМА з врахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду, що відповідає політиці цифрової трансформації України. На основі результатів даного розділу оформлено 2 авторських свідоцтва на твір науково-практичного характеру.

У **четвертому розділі** представлено особливості забруднення довкілля Одеської ПМА ненавмисно утвореними СОП. Зокрема, визначено основні джерела ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА та обсяги їх утворення від даних джерел. Для окремих джерел визначено внесок СОП у токсичність викидів по відношенню до інших забруднюючих речовин. Надходження СОП у довкілля визначено за напрямками (атмосферне повітря, ґрунтовий покрив та водне середовище), що дозволяє визначити пріоритетне природне середовище, що зазнає найбільшого впливу від ненавмисно утворених СОП. Визначено річні обсяги утворення СОП від всіх встановлених джерел. Одиницею виміру кумулятивної токсичності СОП є токсикологічний еквівалент (ТЕ) – величина, яка виражає кумулятивну токсичність складних сумішей ПХДД/Ф через токсичність 2,3,7,8-ТХДД. Відповідні забруднювачі проранжовано за величиною річних викидів, зокрема: відкрите складування ТПВ (34.05 г ТЕ, 93.15%); скид стічних вод (2.05 г ТЕ, 5.61%); спалювання органічного палива пересувними джерелами (0.315 г ТЕ, 0.86%); виробництво асфальту (0.101 г ТЕ, 0.28%); спалювання органічного палива стаціонарними джерелами (0.038 г ТЕ, 0.10%); паління тютюну (0.0002 г ТЕ, <0.1%); крематорії (0.0001 г ТЕ; < 0.1%). Сумарне річне продукування СОП склало 6.2 г ПХБ, 0.72 г ГХБ, 36.57 г ТЕ ПХДД/Ф. Так як основним джерелом ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА є відкрите складування ТПВ, основним напрямком надходження СОП у довкілля Одеської ПМА є ґрунтовий покрив, що визначає пріоритетність вирішення питання екологічно-

безпечного поводження з ТПВ. Також вплив на ґрунтовий покрив здійснюється від складування на мулових площадках відпрацьованого активного мулу, який утворюється на станціях біологічного очищення (СБО) стічних вод (СВ) Одеської ПМА. Морське середовище є другим за масою ненавмисно утворених СОП, які потрапляють у нього, що забезпечується скиданням у морське середовище очищених та неочищених СВ. Навіть враховуючи те, що найбільша кількість джерел здійснює вплив на атмосферне повітря, на цей напрямок припадає приблизно 1% всіх ненавмисно утворених СОП в Одеській ПМА. Проте важливо розуміти, що даний вплив є розосередженим і має коротший шлях надходження у організми людей, тому не можна ігнорувати даний вплив та важливо забезпечити моніторинг даних речовин відповідно до вимог Стокгольмської конвенції.

Аналогічне ранжирування проведено для джерел ненавмисного утворення СОП з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду. Такий розрахунок дозволив врахувати, наприклад, внесок Одеського цементного заводу, який не продукує СОП з 2012 року. Навіть враховуючи те, що цементний завод не був джерелом ненавмисного утворення СОП протягом 5 років до періоду, що розглядається, внесок даного джерела у загальну кількість накопичених у Одеській промислово-міській агломерації СОП складав 9.21%. Також визначено масу накопичених СОП за період 2007-2017 років в Одеській ПМА, яка склала 285.09 г ТЕ. Зроблено висновок, що якість статистичної інформації в Україні є недостатньою для того, щоб проводити повноцінний моніторинг СОП за допомогою розрахункових методів.

*Ключові слова:* стійкі органічні полютанти, поліхлоровні дибензо-п-діоксини та дибензофурани, поліхлоровані біфеніли, гексахлорбензол, Одеська промислово-міська агломерація, забруднення, акумуляція, джерело забруднення.

## ABSTRACT

*Mykhailenko V.* Peculiarities of pollution of the Odesa industrial-and-urban agglomeration environment by persistent organic pollutants. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a degree PhD in specialty 101 – Ecology. – Odessa State Environmental University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Odesa, 2022.

The dissertation is devoted to the problem of pollution of the Odesa industrial-urban agglomeration environment by persistent organic pollutants. Persistent organic pollutants (POPs) are global superecotoxicants that are persistent in the environment, have the ability to bioaccumulate and transboundary transfer, are extremely toxic and dangerous at any concentration due to the lack of a lower limit of their exposure. According to the scale and consequences of the impact, the problem of environmental pollution by POPs is equated to the problem of global climate change. POPs are divided into 2 groups: formed intentionally (in particular, chlorine-containing pesticides) and unintentionally (for example, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans). The first group of POPs is prohibited for production, but the world has accumulated significant volumes of these substances, which are either in use in electrical equipment (in particular, in transformers and capacitors) or are stored in warehouses as unusable pesticides and require special measures for their environmentally safe destruction in accordance with the requirements of the Stockholm Convention.

Unintentionally formed POPs, in contrast to intentionally formed varieties, are still generated, and their entry into the environment is uncontrolled and dispersed, which causes a much higher probability of entry of these substances into all components of the environment and into the human body.

The main sources of environmental pollution by unintentionally formed POPs are urban agglomerations due to the developed industrial complex and the significant scale of municipal solid waste (MSW) generation. They, in particular, hold the major



amount of transformers and capacitors, which contain a significant number of intentionally formed POPs. Based on this, residents of industrial-and-urban agglomerations (IUA) are in the group of increased risk of POPs toxic effects, which makes it highly important to pay increased attention to the problem of their environment pollution.

Ukraine is one of the parties to the Stockholm Convention, according to which it has a list of obligations in the field of POPs monitoring and handling. The fulfillment of these obligations is one of the vital components of compliance, compatibility and conformity of the environmental legislation and environmental safety norms with the norms of European legislation and, as a result, of successful integration of Ukraine into the European Union. This determines the need to pay increased attention to the environmental pollution by POPs in urban agglomerations of Ukraine (one of which is the Odesa industrial-and-urban agglomeration holding importance not only from the perspective of the industrial complex, but in tourist and recreational aspect as well).

The work uses modern European techniques to inventory emissions and sources of POPs generation, in particular «EMEP/EEA Air pollutant emission inventory guidebook. Technical guidance to prepare national emission inventories (2019)» and «Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. UNEP (2013)». In addition, based on these techniques, an improved method was developed for calculating the accumulation of POPs, taking into account their cumulative effect and half-life period.

In the course of the work, an analysis of the sources and volumes of POPs-containing waste located on the territory of Odesa IUA and waters adjacent to it was performed on the basis of available statistical and experimental data. The appropriate parts of the Odesa region are ranked in terms of the priority of measures for the disposal of POP-containing waste.

For the Odesa IUA, taking into account its new borders in accordance with the requirements of modern legislation, the main sources of unintentional formation of POPs were established using existing European methods. The volume of POPs

formation, as well as the volume of their accumulation in the environment of Odesa IUA, was determined using the method of calculating the formation of persistent organic pollutants improved by the authors, taking into account their cumulative effect and half-life period. All sources of unintentional POPs formation are ranked; priorities are determined from the environmental safety aspect.

**The introduction** includes the relevance of the dissertation topic, scientific novelty and practical value of the obtained results. The obtained results are a necessary component of the state monitoring of POPs, vital for the implementation of the Stockholm Convention. The main tasks of the work, as well as the object and subject of the research, were defined in accordance with the goal set. The introduction presents the personal contribution of the PhD student, approval and publication of the dissertation results, as well as the structure and scope of the work.

**The first chapter** is devoted to the general characteristics of POPs, their impact on the state of the environment and human health. Some terminological inaccuracies, which are widespread in national scientific sources and normative-legislative documents on the issue of POPs, have been revealed. The physico-chemical and ecological-toxicological properties of the main POPs, such as polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F), polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB), are described. On the basis of modern research, information on the impact of POPs on human health, the main ways of their entry into human body, and the specifics of their distribution in the environment on a global scale are described. Modern studies of POPs have a significant evidence base about the impact of POPs on the human body, which is why it is necessary to expand the research of these substances to determine the ways of impact on public health and prevent it by creating a global POPs monitoring system, an important component of which is a quality monitoring system of POPs in Ukraine.

**The second chapter** presents an analysis of the sources and volumes of POPs-containing waste accumulated in the territories adjacent to the Odesa region based on available statistical data. It was found that the existing normative-legislative and

methodical framework in Ukraine is not sufficient for the effective implementation of the requirements of the Stockholm Convention. The program for disposal of unsuitable pesticides belonging to the POPs class was not fully implemented in the Odesa region. The largest specific mass of unusable POPs-containing pesticides belongs to the residents of Savranskyi (2,660 kg/person), Bilyaivskyi (2,47 kg/person), Kodimskyi (2,082 kg/person) and Lyubashivskyi (1,197 kg/person) districts, which should become priority during the execution of the program for their disposal. Based on the experimental data of the Ukrainian Scientific Center for Marine Ecology, the specifics of pollution of the marine environment of the northwestern part of the Black Sea with certain POPs were determined, in particular, the ecological state of seawater, marine biota, and bottom sediments was assessed. The condition of the sea water is classified as «Very Good» in most cases. The state of marine biota mainly corresponds to the «Good» and «Very Good» quality classes. The condition of bottom sediments in most cases is classified as «Satisfactory» and «Poor», which indicates that the marine environment was subjected to long-term regular pollution of PCBs and HCBs, which immobilized in bottom sediments and under appropriate natural conditions can become a source of secondary pollution of sea water and biota.

**The third chapter** presents the justification of approaches to estimating the volume of producing of unintentionally formed POPs, in particular – for Odesa IUA. Available European methods of calculation allow taking into account only the annual mass of POPs formation. The method proposed by us for calculating the unintentional formation of POPs, taking into account their cumulative effect and half-life period, allows taking into account not only the annual masses, but also those accumulated over a certain period of time. This approach was used as a basis for the development of a mobile application for the automated calculation of the annual formation of POPs, their formation and accumulation in the environment of Odesa IUA, taking into account the cumulative effect and the half-life period, which corresponds to the policy of digital transformation of Ukraine. Based on the results

of this chapter, 2 author's certificates were issued for a work of a scientific and practical nature.

**The fourth chapter** presents the specific of pollution of Odesa IUA environment by unintentionally formed POPs. In particular, the main sources of unintentional POPs formation in Odesa IUA and the volumes of their formation from these sources are determined. For individual sources, the contribution of POPs to the toxicity of emissions in relation to other pollutants is determined. The entry of POPs into the environment is determined by directions (atmospheric air, soil cover and water environment), which allows to determine the priority natural environment that is most affected by unintentionally formed POPs. The annual volumes of POPs formation from all identified sources were determined. The unit of measurement of the cumulative toxicity of POPs is the toxicological equivalent (TEQ) – a value that expresses the cumulative toxicity of complex mixtures of PCDD/F due to the toxicity of 2,3,7,8-TXDD. The relevant pollutants are ranked by the amount of annual emissions, in particular: open storage of municipal solid waste (34.05 g TEQ, 93.15%); wastewater discharge (2.05 g TEQ, 5.61%); organic fuel combustion by mobile sources (0.315 g TEQ, 0.86%); asphalt production (0.101 g TEQ, 0.28%); organic fuel combustion by stationary sources (0.038 g TEQ, 0.10%); smoking tobacco (0.0002 g TEQ, <0.1%); crematoria (0.0001 g TEQ; < 0.1%). The total annual production of POPs was 6.2 g PCB, 0.72 g HCB, 36.57 g TEQ PCDD/F. Since the main source of unintentional formation of POPs in the Odesa IUA is the open storage of MSW, the main direction of the entry of POPs into the environment of the Odesa IUA is the soil cover, which determines the priority of solving the issue of ecologically safe handling of MSW. Also, the impact on the soil cover is caused by the storage of waste activated sludge on the sludge drying beds, which is formed at biological treatment stations (BTS) of wastewater (WW) of Odesa IUA. The marine environment is the second largest in terms mass of unintentionally formed POPs that enter it, which occurs due to the discharge of treated and untreated wastewaters into the marine environment. Even taking into account the fact that the largest number of sources influence the atmospheric air, this direction accounts for

approximately 1% of all unintentionally formed POPs in Odesa IUA. However, it is important to understand that this exposure is dispersed and has a shorter way of entry into human bodies, so this exposure cannot be ignored and it is important to ensure monitoring of these substances in accordance with the requirements of the Stockholm Convention.

A similar ranking was made for the sources of unintentional POPs formation, taking into account the cumulative effect and half-life period. Such a calculation made it possible to take into account, for example, the contribution of the Odesa Cement Plant, which has not produced POPs since 2012. Even taking into account the fact that the cement plant was not a source of unintentional POPs formation during the 5 years prior to the period under consideration, the contribution of this source to the total amount of POPs accumulated in the Odesa industrial-and-urban agglomeration was 9.21%. The mass of accumulated POPs for the period 2007-2017 was also calculated, which amounted to 285.09 g TEQ. It was concluded that the quality of statistical information in Ukraine is not sufficient to carry out full monitoring of POPs using calculation methods.

**Key words:** persistent organic pollutants, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls, hexachlorobenzene, Odesa industrial-and-urban agglomeration, pollution, accumulation, source of pollution.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ  
ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях держав, які входять до  
Європейського Союзу:

1. **Mykhailenko V.**, Safranov T. Estimation of Input of Unintentionally Produced Persistent Organic Pollutants into the Air Basin of the Odessa Industrial-and-Urban Agglomeration. *Journal of Ecological Engineering*. 2021; 22(9): 21–31. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/141479> (Scopus)

Статті у наукових фахових виданнях України:

2. **Михайленко В. І.**, Сафранов Т. А., Шаніна Т. П. Аналіз ситуації зі стійкими органічними забруднювальними речовинами в Україні (на прикладі Одеси). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна серія «Екологія»*. 2018; 18: 90-96. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2018-18-09>
3. Деньга, Ю., **Михайленко, В.**, Олейнік, Ю., Сафранов, Т. Особливості забруднення деякими стійкими органічними поллютантами морського середовища північно-західної частини Чорного моря. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна серія «Екологія»*. 2020; 23: 8-20. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2020-23-01>
4. **Михайленко В. І.**, Сафранов, Т. А. Аналіз обсягів та джерел утворення відходів, які містять стійкі органічні поллютанти, на території Одеської області. *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2021; 36: 83-95. <https://doi.org/10.26565/1992-4224-2021-36-07>
5. **Mykhailenko V.**, Safranov T. The problem of evaluation of individual Persistent Organic Pollutants emissions from road transport (illustrated by the

case of Odessa Industrial-And-Urban Agglomeration). *Environmental Problems*. 2022; 7(1): 39-46. <https://doi.org/10.23939/ep2022.01.039>

6. **Михайленко В.І.**, Сафранов Т.А. Основні джерела неконтрольованого надходження поліхлорованих біфенілів у довкілля Одеської промислово-міської агломерації. *Екологічні науки*. 2022; 3(42): 33-37. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.3-42.5>

Статті у інших вітчизняних виданнях

7. **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; 21: 110-119. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Uggj\\_2018\\_21\\_13](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Uggj_2018_21_13)

Опубліковані праці апробаційного характеру:

8. **Михайленко В. І.**, Шаніна Т. П. Вплив суперекотоксикантів на токсичність вихлопних газів. *Регіональні проблеми охорони довкілля : матеріали міжнар. наук. конф. молодих вчен., м. Одеса, 30 трав. – 1 черв. 2018 р. Одеса, 2018. С. 153–156.*
9. **Михайленко В. І.** Оцінка повноти отриманих результатів емісії забруднювальних речовин від пересувних джерел за українською державною методикою. *Prospects for the development of natural sciences in EU countries and Ukraine : International scientific and practical conference, Wloclawek, 21–22 December 2018. Republic of Poland, 2018. P. 61–64.*
10. **Михайленко В.І.**, Шаніна Т. П. Розрахунок економічного збитку від ненавмисного утворення стійких органічних забруднюючих речовин при централізованому опаленні в місті Одеса. *II Всеукраїнський пленер з питань природничих наук : тез. доп., м. Одеса, 26–28 лип. 2018 р. Одеса, 2018. С. 31–33.*

11. **Михайленко В.І.**, Сафранов Т. А., Шаніна Т. П. Надходження ненавмисно утворених стійких органічних забруднювальних речовин у навколишнє середовище при скиданні стічних вод. *Матеріали студентської наукової конференції молодих вчених Одеського державного екологічного університету* : Зб. тез. доп., м. Одеса, 6–10 трав. 2019 р. Одеса, 2019. С. 163–164.
12. **Mykhailenko V.I.**, Safranov T. A., Shanina T. P., P'yanova I. Yu. Calculation of emission of unintentionally produced Persistent Organic Pollutants from combustion of organic fuel. *Матеріали студентської наукової конференції молодих вчених Одеського державного екологічного університету* : Зб. тез. доп., м. Одеса, 6–10 трав. 2019 р. Одеса, 2019. С. 200–201.
13. **Михайленко В.І.**, Сафранов Т. А., Шаніна Т. П. Розрахунок екологічного податку за надходження у навколишнє середовище стійких органічних забруднювальних речовин при скиданні стічних вод на прикладі м.Одеса. *Економіко-екологічні проблеми сучасності у дослідженнях науковців* : матеріали міжнар.-практ. конф., м. Одеса, 25–26 черв. 2019 р. Одеса, 2019. С. 73–77.
14. **Михайленко В.І.**, Сафранов Т. А., Шаніна Т. П. Ненавмисне утворення стійких органічних забруднювальних речовин при поводженні з твердими побутовими відходами у Одеській промислово-міській агломерації. *III Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : Зб. тез. доп., м. Одеса, 20–22 черв. 2019 р. Одеса, 2019. С. 50–52.
15. **Михайленко В. І.**, Сафранов Т. А. Розрахунок обсягів надходження поліхлорованих біфенілів у організми мешканців Одеської промислово-міської агломерації. *Конференція молодих вчених ОДЕКУ* : тез. доп., м. Одеса, 25–29 трав. 2020 р. Одеса, 2020. С. 152.
16. **В.І. Михайленко**, Сафранов Т. А. Удосконалення методики розрахунку ненавмисно утворених стійких органічних забруднювальних речовин в Одеській промислово-міській агломерації. *Регіональні проблеми*



- охорони довкілля* : матеріали міжнар. наук. конф. молодих вчен., м. Одеса, 1–3 черв. 2020 р. Одеса, 2020. С. 108–110.
17. **В.І. Михайленко**, Деньга Ю. М., Олейник Ю. В. Оцінка забруднення акваторії Одеського регіону стійкими органічними забруднювальними речовинами. *IV Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : тез. доп., м. Одеса, 19 черв. 2020 р. Одеса, 2020. С. 52–55.
18. **Mykhailenko V.**, Safranov T. Input of unintentionally produced persistent organic pollutants in water bodies with sewage waters of Odessa industrial-and-urban agglomeration. *Specialized and multidisciplinary scientific researches АУГОΣ* : collection of scientific papers, Amsterdam, 11 December 2020. The Netherland, 2020. P. 7–9. doi:10.36074/11.12.2020.v3.01
19. **Михайленко В.І.** Оцінка якості статистичної інформації в Україні для оцінки впливу ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів на довкілля (на прикладі Одеської промислово-міської агломерації). *Матеріали V-го Всеукраїнського пленера з питань природничих наук* : тез. доп., м. Одеса, 1–2 лип. 2021 р. Одеса, 2021. С. 55–56.
20. **Михайленко В. І.**, Сафранов Т. А. Переваги врахування нових меж Одеської промислово-міської агломерації при оцінці масштабів ненавмисної генерації стійких органічних поллютантів. *Матеріали ХХ наукової конференції молодих вчених Одеського державного екологічного університету* : тез. доп., м. Одеса, 26–30 квіт. 2021 р. Одеса, 2021. С. 111.
21. **Михайленко В.І.** Накопичення ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів при виробництві цементу в довкіллі Одеської промислово-міської агломерації з урахуванням періоду їх напіврозпаду. *Матеріали VI-го Всеукраїнського пленера з питань природничих наук* : тез. доп., м. Одеса, 25–26 черв. 2022 р. Одеса, 2022. С. 56–57.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП .....	22
1 СТІЙКІ ОРГАНІЧНІ ПОЛЮТАНТИ, ЇХ ВПЛИВ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ТА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ.....	27
1.1 Поліхлоровані дибензно-п-діоксини та поліхлоровані дибензофурани ...	28
1.2 Поліхлоровані біфеніли .....	45
1.3 Гексахлорбензол.....	63
1.4 Механізм глобальної міграції стійких органічних полютантів.....	64
2 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ ТА ОБСЯГІВ УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ СТІЙКІ ОРГАНІЧНІ ПОЛЮТАНТИ, НА ТЕРИТОРІЯХ ТА В АКВАТОРІЇ ЩО, ПРИЛЕГЛІ ДО ОДЕСЬКОЇ ОБЛАСТІ .....	68
3 ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДХОДІВ ДО ОЦІНКИ ОБСЯГІВ ГЕНЕРАЦІЇ НЕНАВМИСНО УТВОРЕНИХ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ.	96
4 ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ОДЕСЬКОЇ ПРОМИСЛОВО-МІСЬКОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ НЕНАВМИСНО УТВОРЕНИМИ СТІЙКИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ .....	105
4.1 Спалювання органічного палива пересувними джерелами як джерело ненавмисного утворення СОП.....	105
4.2 Ненавмисне утворення СОП при спалюванні органічного палива стаціонарними джерелами.....	118
4.3 Ненавмисне продукування СОП при виробництві будівельних матеріалів .....	131
4.4 Ненавмисне утворення СОП в результаті паління тютюнових виробів .	143
4.5 Ненавмисне утворення СОП при функціонуванні крематоріїв .....	145

4.6 Ненавмисне утворення СОП при скиданні стічних вод в акваторію Одеського регіону .....	146
4.7 Ненавмисне утворення СОП при складуванні твердих побутових відходів .....	154
4.8 Сумарне річне надходження ненавмисно утворених СОП у довкілля Одеської ПМА .....	157
4.9 Накопичення ПХДД/Ф від основних джерел ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду .....	160
4.10 Оцінка якості статистичної інформації в Україні для оцінки впливу ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів на довкілля (на прикладі Одеської промислово-міської агломерації).....	161
ВИСНОВКИ.....	165
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:.....	169
ДОДАТОК А.....	193
ДОДАТОК Б .....	195
ДОДАТОК В.....	199

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АМ – активний мул
- АП – атмосферне повітря
- АР – архлор
- БД – база даних
- В(а)Р – бенз(а)пірен
- ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я
- ГДК – гранично допустима концентрація
- ГПС – газоповітряна суміш
- ГХБ – гексахлорбензол
- ДДТ – дихлордифенілтрихлоретан
- ДППХБ – діоксиноподібні поліхлоровані біфеніли
- ДПС – діоксиноподібні сполуки
- ЕН – екологічний норматив
- ЗР – забруднююча речовина
- МП – приведена маса
- НС – навколишнє середовище
- НДППХБ – недіоксиноподібні поліхлоровані біфеніли
- НМЛОС – неметанові леткі органічні сполуки
- ОБРВ – орієнтовно безпечний рівень спливу
- ОХДД – октахлордобензо-п-діоксини
- ПББ – полібромовані біфеніли
- ПМА – промислово-міська агломерація
- ПХБ – поліхлоровані біфеніли
- ПХДД /Ф– поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурани
- СБО – станція біологічної очистки
- СВ – стічні води
- СДУГ – синдром дефіциту уваги та гіперактивності

СЕТ - суперекотоксиканти

СЗЗ – санітарно-захисна зона

СОП – стійкі органічні полютанти

ССЗ – сміттєспалювальний завод

ТЕ – токсикологічний еквівалент

ТПВ – тверді побутові відходи

ТХДД – 2,3,7,8 – тетрахлородибензодіоксин

ТЧ – тверді частинки

ФЕ - фактор емісії

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Стійкі органічні поллютанти (СОП) являють собою широкий клас забруднюючих речовин, які, будучи суперекотоксикантами, є небезпечними у будь-яких концентраціях, не мають нижньої межі впливу на здоров'я людини і представляють глобальну екологічну загрозу для довкілля. Особливої уваги заслуговують ненавмисно утворені СОП – через їх неконтрольоване та розосереджене надходження у довкілля, а також здатність до біокумуляції та стійкість у навколишньому природному середовищі.

Україна є однією зі сторін Стокгольмської конвенції, згідно з якою вона має перелік зобов'язань у сфері моніторингу та поводження із СОП. Виконання цих зобов'язань є однією із важливих складових відповідності екологічного законодавства та екологічної безпеки нормам європейського законодавства та, як наслідок, успішної інтеграції у Європейський союз. Проте, на жаль, в Україні даному питанню приділяється незначна кількість уваги, а строки виконання заходів, регламентованих Стокгольмською конвенцією, спливають. Зокрема, окремі дослідження щодо системи моніторингу, законодавчої бази, інвентаризації та екологічно-обґрунтованого поводження із СОП зустрічаються у наукових роботах таких вітчизняних вчених, як Бондар О.І., Риженко Н.О., Федоренко Є.О., Стрілець Р.О., Виговська Г.П. тощо, проте обсяги досліджень неспівставні з тією підвищеною увагою до СОП, яка приділяється цим речовинам у країнах ЄС та багатьох розвинених країнах світу.

Саме тому важливою проблемою є ідентифікація джерел ненавмисного утворення СОП, інвентаризація відходів, які містять СОП, обґрунтування підходів до моніторингу надходження та накопичення СОП у навколишньому природному середовищі, а також дослідження впливу цих екологічно-небезпечних речовин на стан довкілля та здоров'я людини.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційне дослідження є складовою частиною НДР кафедри екології та охорони довкілля ОДЕКУ «Техногенне навантаження на складові довкілля регіонів Північно-Західного Причорномор'я» (№ ДР 0120U105060).

**Метою дослідження** є ідентифікація основних джерел утворення СОП, оцінка масштабів їх генерації та можливого впливу на екологічні умови на території Одеської промислово-міської агломерації. Відповідно до поставленої мети в роботі вирішувалися такі **завдання**:

- охарактеризувати фізико-хімічні та еколого-токсикологічні властивості стійких органічних поллютантів та особливості їх впливу на стан довкілля та здоров'я людини;
- визначити за допомогою розрахункових методик обсяги витоків ПХБ з електричного обладнання на території Одеської промислово-міської агломерації та прилеглих до неї територій;
- оцінити масштаби та специфіку забруднення стійкими органічними поллютантами деяких районів північно-західної частини Чорного моря, які прилягають до території Одеської промислово-міської агломерації;
- проаналізувати основні джерела та обсяги утворення відходів, які містять стійкі органічні поллютанти, на території Одеської області;
- удосконалити методики розрахунків ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів;
- визначити шляхи надходження ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів від основних джерел генерації в довкілля Одеської промислово-міської агломерації.

**Об'єктом** дослідження є процес ненавмисного утворення та впливу стійких органічних поллютантів на довкілля Одеської промислово-міської агломерації.

**Предметом** дослідження є визначення особливостей забруднення довкілля Одеської промислово-міської агломерації стійкими органічними поллютантами.

**Методи дослідження.** В роботі використані сучасні розрахункові європейські методики інвентаризації викидів СОП в оновлених версіях, зокрема «EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. Technical guidance to prepare national emission inventories (2019)» та «Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. UNEP (2013)». Крім того, на основі даних методик розроблено вдосконалену методику для розрахунку накопичення СОП з врахуванням їх кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що:

– *вперше* ідентифіковано та проаранжовано основні джерела генерації ненавмисно утворених СОП для Одеської промислово-міської агломерації за пріоритетністю з точки зору екологічної небезпеки;

– визначено обсяги та характер надходження ненавмисно утворених СОП у докілья Одеської промислово-міської агломерації з використанням одразу двох найновіших оновлених європейських методик;

– визначено обсяги СОП-вмісних пестицидів в Одеській області (та Одеської промислово-міської агломерації зокрема) в перерахунку на одного мешканця області, визначено пріоритетні райони для реалізації програми по знешкодженню непридатних СОП-вмісних пестицидів;

– з використанням розрахункової методики ЄМЕП встановлено масу ПХБ, яка потрапляє у докілья від електричного обладнання по регіонах Одеської області, визначено пріоритетні райони для реалізації програми по вилученню з використання СОП-вмісних трансформаторів та конденсаторів згідно до вимог Стокгольмської конвенції;

– визначено обсяги та особливості накопичення СОП в докільлі Одеської промислово-міської агломерації з врахуванням їх періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту за допомогою запропонованого нами вдосконаленого підходу щодо розрахунку накопичення СОП;



- оцінено внесок у забруднення довкілля Одеської промислово-міської агломерації як постійно діючих джерел генерації СОП, так і джерел, які вже припинили функціонування, проте утворювали СОП протягом тривалого часу;
- визначено надходження ненавмисно утворених СОП у довкілля Одеської промислово-міської агломерації за напрямками, завдяки чому визначено середовища, на які здійснюється найбільший вплив СОП;
- *розроблено* мобільний застосунок для автоматизованого визначення утворення та накопичення СОП у довкіллі Одеської промислово-міської агломерації.
- *удосконалено*: виправлено деякі термінологічні неточності, що розповсюджені у вітчизняних наукових джерелах і законодавчих актах з проблематики СОП; методика розрахунку ненавмисного утворення СОП з врахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду цих речовин.

**Практичне значення отриманих результатів** роботи полягає в тому, що ідентифікація основних джерел утворення СОП та оцінка масштабів їх генерації можуть бути використані при оцінці екологічних умов і обґрунтуванні заходів забезпечення екологічної безпеки на території Одеської промислово-міської агломерації.

Результати роботи впроваджені у практичну діяльність Департаментом екології та розвитку рекреаційних зон Одеської міської ради та науково-виробничою компанією УКРЕКОПРОМ, а також у навчальний процес підготовки бакалаврів у Одеському державному екологічному університеті. Отримано Свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір: №109858 (дата реєстрації 21 листопада 2021 року) «Твір науково-практичного характеру «Удосконалена методика розрахунку ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів з врахуванням їх кумулятивного ефекту» та №109854 (дата реєстрації 21 листопада 2021 року) «Твір науково-практичного характеру «Мобільний застосунок для розрахунку обсягів накопичення ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів».

**Особистий внесок здобувача.** Дисертаційна робота є самостійно виконаною науковою працею, в якій викладено авторський підхід стосовно ідентифікації джерел генерації ненавмисно утворених СОП та їх обсягів, інвентаризації відходів, які містять СОП, обґрунтуванні підходів до моніторингу надходження та накопичення СОП у навколишньому природному середовищі, удосконалені методики розрахунків ненавмисно утворених СОП та визначенні шляхів їх надходження в довкілля Одеської промислово-міської агломерації. Усі наукові результати, викладені в дисертації, отримані автором особисто. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в роботі використані лише ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи дисертанта.

**Апробація результатів дисертації.** Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків підтверджується їх апробацією і обговоренням на 13 наукових і науково-практичних конференціях регіонального, загальнодержавного та міжнародного рівня.

**Публікації.** За темою дисертаційного дослідження опубліковано 23 наукових праці, з яких 7 статей, зокрема 1 у виданнях, що входять у міжнародну наукометричну базу Scopus, 5 – у наукових фахових виданнях, що входять до переліку МОН України, 1 стаття у інших вітчизняних виданнях, 2 авторських свідоцтва на твори науково-практичного характеру, 14 публікацій матеріалів доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (218 найменувань на 24 сторінках), 3 додатків (на 7 сторінках), містить 42 таблиці (на 41 сторінці), 45 рисунків (на 42 сторінках). Основний текст роботи викладено на 147 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 199 сторінок.

## 1 СТІЙКІ ОРГАНІЧНІ ПОЛЮТАНТИ, ЇХ ВПЛИВ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ТА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

Стрімкий технологічний розвиток людства, який особливо спостерігається останніми десятиріччями, став причиною чисельних екологічних викликів, що, в свою чергу, справедливо можна назвати світовими. Одним із прикладів світових екологічних проблем сучасності є утворення стійких органічних забруднюючих речовин (полютантів).

Під час аналізу матеріалів, які стосуються даної проблеми, ми звернули увагу на те, що в україномовних джерелах словосполучення «стійкі органічні забруднювачі» (СОЗ) є загальноживаною нормою у всіх джерелах інформації. Можливо, словосполучення «стійкі органічні забруднювачі» було вжито через недосконалий переклад англійського аналога «Persistent Organic Pollutants» (POPs), де аббревіатура складається з трьох літер, а слово «pollutants» перекладається як «забруднювачі», а не «забруднюючі речовини», тобто «полютанти».

Згідно ДСТУ 3041-9 [1], «забруднювачі» – це «джерела забруднення», а не сама речовина, яка забруднює довкілля, тому вживання словосполучення «стійкі органічні забруднювачі» для позначення даного класу речовин представляється некоректним.

За словником-довідником М. Ф. Реймерса (1990), забруднювачі – це джерела забруднення навколишнього середовища. Саме тому ми пропонуємо до вживання словосполучення «стійкі органічні забруднюючі речовини» (СОЗР) або стійкі органічні полютанти (СОП), які, на нашу думку, є коректнішими і відповідають нормам українського законодавства.

Нижче наведена стисла характеристика властивостей найбільш розповсюджених СОП та особливості їх впливу на довкілля і здоров'я людини.

### 1.1 Поліхлоровані дибензо-п-діоксини та поліхлоровані дибензофурани

Поліхлоровані дибензо-п-діоксини (ПХДД) та поліхлоровані дибензофурани (ПХДФ) являють собою велику групу полігалогенових гетероциклічних сполук, що характеризуються значним структурним різноманіттям.

ПХДД — трициклічні ароматичні сполуки, які складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних атомами кисню, атоми водню яких можуть бути заміщені атомами хлору, кількість яких доходить до 8 (рис. 1.1) Загальна хімічна формула –  $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$ . Кількість можливих ізомерів досягає 75 (табл. 1.1).

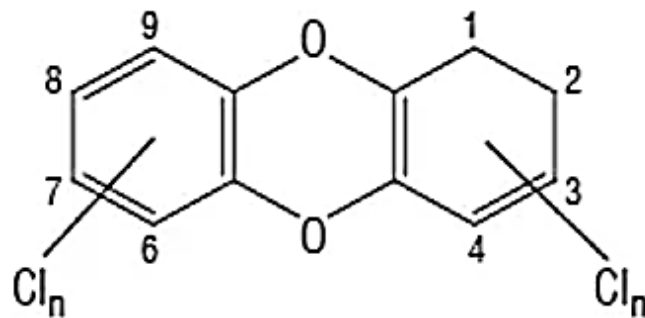


Рисунок 1.1 – Загальна хімічна формула ПХДД

ПХДФ – трициклічні ароматичні сполуки, які складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних одним атомом кисню, атоми водню яких можуть бути заміщені атомами хлору, кількість яких доходить до 8 (рис. 1.2) Загальна хімічна формула –  $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$  [2]. Загальна кількість можливих ізомерів – 135 (див. табл. 1.1)

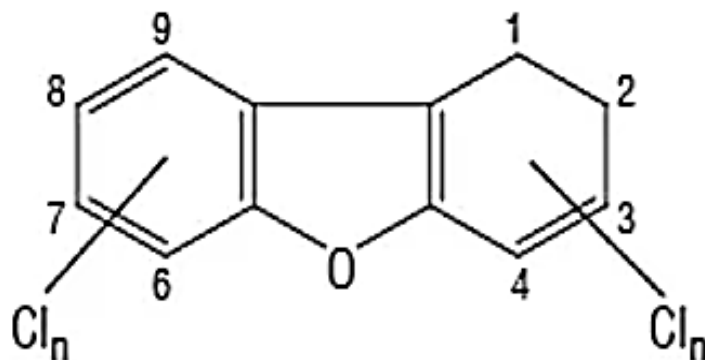


Рисунок 1.2 – Загальна хімічна формула ПХДФ

Таблиця 1.1 – Склад ізомерів ПХДД та ПХДФ [3, 4]

Поліхлоровані дибензо-п-діоксини (ПХДД)		Поліхлоровані дибензофурани (ПХДФ)	
Сполука	Кількість ізомерів	Сполука	Кількість ізомерів
Монохлордобензо-п-діоксини (МХДД)	2	Монохлордобензофурани (МХДФ)	4
Дихлордобензо-п-діоксини (ДХДД)	10	Дихлордобензофурани (ДХДФ)	16
Трихлордобензо-п-діоксини (ТрХДД)	14	Трихлордобензофурани (ТрХДФ)	28
Тетрахлордобензо-п-діоксини (ТХДД)	22	Тетрахлордобензофурани (ТХДФ)	38
Пентахлордобензо-п-діоксини (ПеХДД)	14	Пентахлордобензофурани (ПеХДФ)	28
Гексахлордобензо-п-діоксини (ГкХДД)	10	Гексахлордобензофурани (ГкХДФ)	16
Гептахлордобензо-п-діоксини (ГпХДД)	2	Гептахлордобензофурани (ГпХДФ)	4
Октахлордобензо-п-діоксини (ОХДД)	1	Октахлордобензофурани (ОХДФ)	1
Всього ПХДД:	75	Всього ПХДФ:	135

Зазвичай ПХДД та ПХДФ не розглядаються окремо, а досліджуються комплексно, що пов'язано з однорідністю їх структури і загальних властивостей. Саме тому в європейських джерелах інформації для позначення цих сполук зустрічається форма запису не «PCDD and PCDF» (ПХДД та ПХДФ), а скорочена форма запису PCDD/F (ПХДД/Ф), що означає не відношення цих речовин одна до одної, а суму цих речовин. В вітчизняній науковій літературі можна зустріти обидва варіанти позначення цих речовин.

Коли розглядають СОП, зокрема ПХДД/Ф, часто згадують про найнебезпечніший з представників даного класу речовин – 2,3,7,8 – тетрахлородибензодіоксин (2,3,7,8-ТХДД), який згідно з останніми дослідженнями International Agency for Research on Cancer відноситься до речовин Групи 1, тобто до канцерогенних речовин [5]. В літературі дуже часто зустрічається тривіальна назва ПХДД/Ф – діоксини, яка походить від скороченої назви головного представника класу 2,3,7,8 – ТХДД, але до

діоксинів відносять і сполуки з іншими галогенами (не лише з хлором), полігалогенові похідні дибензофурану та деякі ізомери ПХБ.

Хіміко-фізичні та токсикологічні властивості цих сполук залежать насамперед від кількості та положення атомів хлору навколо двох бензольних кілець. Наприклад, високохлоровані конгенери (сполуки, які утворюються шляхом ідентичних синтетичних реакцій і методів) існують у твердому стані, тоді як менш хлоровані конгенери знаходяться в газовій фазі при кімнатній температурі. Крім того, токсичність кожного конгенера оцінюється щодо найбільш токсичного конгенера (2,3,7,8-ТХДД).

Завдяки своїм властивостям, ПХДД/Ф мають дуже широку структурну різноманітність (складність ізомерного та гомологічного складу), яка значно ускладнює вирішення практичних питань їх аналізу та токсикологічних властивостей. Слід зазначити, що глобальний баланс маси ПХДД/Ф вказує на те, що потоки осадження перевищують відомі джерела викидів у 4 рази, що вказує на те, що деякі джерела викидів не враховані в глобальному кадастрі викидів [6].

ПХДД/Ф утворюються гомогенними та гетерогенними шляхами. Гомогенний шлях включає реакцію структурно споріднених попередників у газовій фазі при температурах від 400 до 800 °С. Велика кількість сполук може служити потенційними попередниками для утворення ПХДД/Ф, хоча найбільш важливими і безпосередніми попередниками є моноциклічні ароматичні сполуки, такі як хлоровані феноли та хлорбензоли. Останнім часом хінони привертають увагу як можливі важливі попередники.

Гетерогенні шляхи включають так званий процес «de novo», який протікає шляхом вигорання вуглецевої матриці з одночасним окисненням і хлоруванням при температурах від 200 до 400 °С у присутності кисню [7] та каталітичне сполучення попередників при температурах від 200 до 400 °С. Зазначено, що важкі метали, особливо сполуки міді, мають сильний каталітичний ефект на утворення ПХДД/Ф за допомогою двох гетерогенних шляхів [8].

Інколи в літературних джерелах у країнах ЄС по відношенню до діоксинів та діоксиноподібних сполук застосовують поняття «суперекотоксиканти» [9, 10]. Суперекотоксиканти (SET) – це речовини, які в малих дозах здатні надавати виражену підсилюючу або пригнічуючу дію на ферменти. Вони характеризуються надзвичайною стійкістю в навколишньому середовищі (НС) і практичною відсутністю нижньої межі токсичності. SET можуть викликати у людини і тварин різке підвищення чутливості до деяких речовин природного походження, володіють канцерогенною, мутагенною активністю, викликають серйозні захворювання, є причиною вроджених вад, причому наслідки їх впливу можуть позначатися не тільки на нині живучих, але і на наступних поколіннях. SET відрізняються природною стійкістю і відсутністю межі токсичності – надакумуляцією. Тому для всіх SET використання гранично-допустимих концентрацій (ГДК) немає сенсу, оскільки за навіть надмалою концентрацією вони здатні провокувати негативні наслідки для здоров'я людини. Єдиною відмінністю є те, що за надмалих концентрацій SET лише збільшується час від моменту їх впливу до появи перших ознак їх впливу на організм людини (латентний період). У тих чи інших концентраціях SET присутні у всіх природних середовищах. Для них характерна найвища рухливість в біосфері. Зазначені характеристики SET визначають комплексний характер їх впливу на людину, яка може викликати одночасно мутагенний і канцерогенний ефекти, а також привести до пригнічення клітинного імунітету [11]. Отже, термін «суперекотоксиканти» описує ПХДД/Ф і є досить влучним, виокремлюючи клас наднебезпечних речовин з усіх екотоксикантів.

Віднести ці речовини до найнебезпечніших суперекотоксикантів докільля дозволяють їх надмалі значення ГДК. В Україні використовується ГДК<sub>сд</sub>, прийняте ще у СРСР, яке складає 0,5 пг/м<sup>3</sup>. Оскільки у СРСР ще не було ґрунтової наукової бази стосовно моніторингу СОП, та методи аналізу не дозволяли у повній мірі виміряти надмалі концентрації цих речовин, ми вважаємо, що ГДК для діоксинів варто переглянути.

Одиницею виміру кумулятивної токсичності СОП є токсикологічний еквівалент (ТЕ). Токсикологічний еквівалент – це величина, яка виражає кумулятивну токсичність складних сумішей ПХДД/Ф через токсичність 2,3,7,8-ТХДД [12].

Така одиниця виміру використовується для полегшення процедури оцінки концентрацій речовин цієї групи. Реальні концентрації діоксиноподібних речовин замінюються (шляхом множення на токсикологічний еквівалент) і виражаються у формі «токсичних» концентрацій порівняно з речовиною-еталоном (2,3,7,8-ТХДД), значення ТЕ якої приймається за 1. Цей метод, в основному, використовується для оцінки екологічних ризиків. Слід відмітити, що на сьогодні немає всіх ТЕ для 2,3,7,8-похідних ТХДД/Ф, які затверджені міжнародною угодою, тому у кожній країні значення цих коефіцієнтів можуть бути різними [13].

Інколи помилково вважається, що ТЕ встановлено для всіх СОП. Одна з причин полягає у неповному розумінні поняття «діоксиноподібні сполуки» (ДПС). Часто у вітчизняній літературі зустрічається ототожнення ДПС з усіма ПХДД і ПХДФ і окремими ПХБ, однак таке твердження є помилковим, оскільки до ДПС належить лише відносно невелика кількість цих речовин.

Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ), опираючись на дослідження впливу ПХДД, ПХДФ та ПХБ на здоров'я людини, у 1998 році було затверджено список ДПС та встановлені для них перші ТЕ, які у літературі позначаються як  $TEQ_{WHO-98}$  [14]. У 2005 році їх ТЕ було переглянуто та затверджено рекомендовані ТЕ для всіх ДПС, які позначаються як  $TEQ_{WHO-05}$  і вважаються більш сучасними [15]. Проте у законодавстві країн ЄС можна зустріти як  $TEQ_{WHO-98}$ , так і  $TEQ_{WHO-05}$ , а також деякі країни розроблюють та оновлюють показники ТЕQ відповідно до вимог свого законодавства. Так, загальний показник  $TEQ_{WHO-05}$  в середньому на 22% нижчий, ніж  $TEQ_{WHO-98}$ , що робить його менш жорстким за попередній. Також відомо, що основний внесок (більше 75%) у  $TEQ_{WHO-05}$  (ПХДД/Ф) складає 2,3,7,8-ТХДД (33%), 1,2,3,7,8-ПХДД (26%), 2,3,7,8-ТХДФ (10%) і 2,3,4,7,8-



ПХДФ (9%). У  $TEQ_{WHO-05}$  (ДПС) переважає РСВ-126, який в середньому становить близько 88% [12].

Інформацію по ПХДД/Ф і ДПС та їх ТЕ, узагальнену на основі [15, 16], представлено у табличному вигляді у Додатку А.

Дискусійним є твердження, що ПХДД та ПХДФ – це речовини виключно антропогенного походження, тобто синтезовані людиною. У деяких публікаціях вказано, що ДПС можуть бути як антропогенного, так і природного генезису. Наприклад, у роботі вчених Вашингтонського інституту медицини [17] вказується, що за винятком діоксиноподібних ПХБ (ДППХБ), ДПС є ненавмисними побічними продуктами згоряння, джерела якого можуть бути антропогенного (спалювання твердих побутових відходів) або природного походження (лісові та степові пожежі, виверження вулканів).

Проте автори вказують, що наведені ними дані не можуть розглядатися як вичерпні. У Європейському методичному керівництві по інвентаризації викидів в атмосферу (ЕМЕР) [18] коефіцієнти емісії від природних джерел для жодних ПХДД, ПХДФ та ПХБ не встановлено, що може вказувати на те, що підтвердження утворення конкретних ДПС при природних процесах горіння немає, а припущення про утворення СОП у даних процесах побудовано скоріше логічним шляхом, і оцінити СОП у викидах від природних джерел на сьогодні не вдалося.

Частково відповідь на це питання можуть дати дослідження утворення токсичних сполук при спалюванні та піролізі біовугілля – як палива, максимально близького за складом до лісного субстрату, який згоряє при лісових пожежах. Результати дослідження, приведені у роботі [19], вказують на те, що при горінні біовугілля утворюються ПХДД/Ф (без інформації про ДПС), проте у дуже незначних концентраціях, і автори вказують, що проведено замало досліджень щоб надати вичерпну інформацію про утворення ПХДД/Ф при спалюванні біовугілля. Натомість у роботі [20] досліджувалися різні зразки біовугілля, і жодних сполук ПХДД/Ф при його спалюванні та піролізі не було виявлено, що, на думку авторів, може бути

пов'язано з чистою природною вихідною сировиною без хлору та важких металів. Тобто, можливо, в природних умовах утворення ПХДД/Ф є неможливим. Проте факт, що 2,3,7,8-ТХДД є повністю антропогенного походження і його утворення неможливе у природних умовах не оскаржується жодним із вчених. При дослідженні виверження вулканів вказується утворення лише «природних» (неантропогенних) діоксинів [21].

Поняття «природні діоксини» («natural dioxins») включає до себе ті діоксини, які можуть утворюватися природним шляхом. Номенклатура таких речовин ще не є достатньо конкретизованою, тому важко встановити вичерпний перелік природних та антропогенних діоксинів. Проте, як і у випадку із ТЕ, часто у роботах токсичність «природних діоксинів» порівнюють з токсичністю 2,3,7,8-ТХДД, який вважається виключно антропогенним [22]. Особливої уваги заслуговують дослідження природного утворення діоксинів, базовані на вивченні складу глин у США та Японії [23]. Результати роботи показують, що із усього класу ПХДД/Ф, які утворюються в природних умовах, переважають октахлордибензо-п-діоксини (ОХДД), а концентрації інших конгенерів зменшуються з відповідним зниженням рівня хлорування, однак представлені дані не доводять можливості утворення 2,3,7,8-ТХДД у природних умовах.

При вивченні впливу ПХДД/Ф на здоров'я людини виділяються наступні основні негативні наслідки:

*Канцерогенний ефект.* Згідно класифікації «Міжнародного агентства з вивчення раку» (International Agency for Research on Cancer), 2,3,7,8-ТХДД відноситься до Групи 1 – речовини, які є канцерогенними для людини – головним чином на основі даних про всі види раку, поєднані в професійних опроміненні населення [5, 24]. Крім того, 2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран і 3,3',4,4',5-пентахлорбіфеніл також були класифіковані як канцерогени для людини групи 1. На жаль, у класифікації наведено не всі СОП, що не дає змогу дати однозначну відповідь на запитання щодо канцерогенної дії всіх представників класу діоксинів. Наразі це питання потребує більш детального

дослідження. Зокрема, окремий напрямок досліджень стосується взаємозв'язку між впливом окремих представників ПХДД/Ф та розвитком раку молочної залози. Результати епідеміологічних досліджень, які вивчали вплив діоксину та ризик раку молочної залози, були неоднозначними. Зокрема, дослідження, проведене у Франції, не показало зв'язку харчового впливу діоксинів на рак молочної залози [25]. У дослідженнях, проведених у Швеції, рівень ПХДД/Ф, виміряний у жировій тканині молочної залози на момент встановлення діагнозу, не був пов'язаний з ризиком раку молочної залози [26]. Разом із цим, дослідження в США показало, що рівень діоксину в ґрунтах був пов'язаний з підвищеними шансами на рак молочної залози в штаті Мічиган [27]. Останні епідеміологічні дослідження після аварії в Севезо в Італії, де в наслідок промислового вибуху на хімічному заводі з виробництва трихлорфенолу в 1976 році було викинуто ТХДД в НС, показали збільшення захворюваності на рак молочної залози, але не було встановлено збільшення смертності після 20-25 років з моменту аварії [28]. Дослідження випадків раку молочної залози були здійснені вченими Гамбурга, які працювали на хімічному заводі з виготовлення гербіциди (ліндан), забруднених ТХДД. У подальшому дослідженні з 23-річним спостереженням після закриття заводу підвищення смертності від раку молочної залози стало статистично значущим [29]. Важливими є дослідження впливу діоксинів на утворення раку молочної залози у населення, місця проживання яких локалізовані на території поблизу сміттєспалювального заводу, проведені у США, які показали позитивний зв'язок [30]. Автори зазначають, що спалювання твердих побутових відходів (ТПВ) є потужним джерелом утворення ЗР, адже щороку спалюється приблизно 36 мільйонів тон ТПВ, а середні викиди за межі санітарно-захисної зони (СЗЗ) були від 1,5 до 2913 разів вищими в порівнянні з іншими об'єктами в 1987 і 1995 роках (тобто цементні печі, вугільні електростанції, сміттєспалювальні заводи, промислові котли, агломераційні заводи, установки для спалювання медичних відходів і шламів стічних вод тощо). Крім того, збільшення впливу на розвиток раку молочної залози було пов'язане зі

збільшенням обсягів килимового пилу та концентрації у ньому конгенерів ПХДД/Ф. Зокрема, спостерігався позитивний зв'язок при дослідженні впливу діоксинів відповідно близькості житлової забудови до ССЗ, тривалості проживання та обсягу викидів. Крім того, кореляція між захворюваністю раком молочної залози та впливом ПХДД/Ф була сильнішою на відстанях ближче до житлових місць (3 та 5 км), хоча зберігалася до 10 км.

*Специфічні хвороби шкіри.* Найхарактернішим проявом гострого отруєння ПХДД/Ф є хлоракне, який зазвичай є професійним захворюванням і провокується у співробітників, пов'язаних із сферою виробництва речовин із класу СОП [31, 32]. Зокрема, у світі хлоракне вважається надійним індикатором важкого впливу діоксину для працівників виробництва гербіцидів [33]. Також характерним проявом ураження СОП є хвороба Юшо. Якщо раніше вважалось, що ця хвороба більше провокується ПХБ, то більш детальні дослідження показують, що значний вплив на формування цієї хвороби здійснюють саме ПХДФ. Було встановлено, що з всього класу ПХДД/Ф 70% токсичності в випадку цієї хвороби припадає на 2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран Юшо [34].

*Репродуктивна токсичність у чоловіків:* зниження кількості сперматозоїдів; атрофія сім'яників; аномальне розвиток чоловічих статевих залоз; зміна рівня чоловічих гормонів, (зниження тестостерону і андрогену) зниження лібідо (статевого потягу), фемінізація [35].

*Вади розвитку в немовлят та маленьких дітей внаслідок пренатального впливу та годуванням дітей контамінованим материнським молоком.* Дослідження у В'єтнамі демонструють, що перебування в зоні постійної експозиції СОП здійснює вплив на нейророзвиток і фізичний розвиток немовлят; вплив високого рівня діоксину знизив когнітивні, виразні комунікації та дрібну моторику у 4-місячних немовлят, а також навички соціалізації у дітей віком від 1 до 3 років [36, 37]. Не дивлячись на те, що перинатальний вплив діоксину був пов'язаний з поганими соціально-емоційними навичками у дітей 1 року, істотного впливу на їх глобальний

нейророзвиток не спостерігалось. Проте малюки, які піддаються впливу високого рівня діоксинів, повинні постійно спостерігатися в подальшому житті. Також варто відмітити, що у дослідженні [38] виявлено, що вплив у молоці матері ДПС під час вагітності значною мірою пов'язувався з гіршими мовними навичками у дівчат дошкільного віку.

*Інші системні ефекти*, які можуть бути викликані опосередковано: хвороби печінки, порушення роботи органів дихання, підвищене старіння організму, порушення нервової системи тощо.

Так як ПХДД/Ф є найнебезпечнішими ксенобіотиками, відомими на сьогодні, оцінка їх впливу є важливим питанням з точки зору екологічної безпеки. Більш того, не дивлячись на те, що перший з відомих ПХДД – ОХДД був вперше синтезований ще у 1872 році, ці речовини ніколи не були цільовим комерційним продуктом. Але, в результаті безперервної генерації людиною цих речовин, а також в силу їх властивостей, діоксини та ДПС стали знаходити у будь-якому середовищі, тому виникло нове поняття – «діоксиновий фон» [39, 40]. Даний термін було запропоновано у США, він зустрічається у Звіті Агентства охорони навколишнього середовища США («environmental levels and background exposures») [41], яке у наступних роботах може зустрічатися як словосполучення «background levels of dioxins» або «background dioxin concentrations». Наразі дана характеристика досі визначається у роботах вчених США [42, 43]. Аналізуючи вищезгадані джерела можна прийти до визначення, що поняття «діоксиновий фон» описує сумарний вміст діоксинів та ДПС у НС певної країни на конкретний рік, що розглядається. Рідше це поняття використовується у глобальному розрізі.

У роботі [44] було проведено дослідження інтенсивності біокумуляції різних представників СОП, у тому числі ДПС, у наземних та морських харчових трофічних ланцюгах. Як зазначають автори, у наземних екосистемах ефект збільшення концентрації СОП з кожним трофічним рівнем є більшим, ніж у морських екосистемах. Ця різниця у біокумуляції між водним і наземним середовищем може бути зумовлена кількома факторами. По-перше, з роботи

[45] можна зробити висновок, що деякі наземні аеробні організми, можуть демонструвати більш високі рівні біокумуляції, ніж водні аеробні організми, через їх здатність поглинати та перетравлювати більші об'єми їжі, які, до того ж, є більш різноманітними за складом. По-друге, водна харчова мережа у дослідженні містила ссавців, які, як правило, мають підвищену здатність до біотрансформації, у той час як у нашій наземній харчовій мережі переважають види птахів, і було показано, що деякі групи птахів мають вищу біомагніфікацію, ніж ссавці [46]. Також варто зазначити, що досліджувана харчова мережа знаходиться в урбанізованому середовищі з великою популяцією людей, і популяції птахів, які живуть у безпосередній близькості від міського середовища, зазвичай мають вищу концентрацію поллютантів, ніж птахи, які живуть у віддалених або сільських місцях.

Наприклад, дослідження у Канаді показали, що яйця європейських шпаків, зібрані з гніздах, що прилягають до канадських звалищ, мали концентрацію антипіренів майже в 12 разів вище, ніж яйця, зібрані з гніздах у сільській місцевості [47]. Крім того, дослідження [48] показали, що у міру того, як землекористування ставало більш урбанізованим, концентрації ПХБ у плазмі крові досліджуваних видів птахів також збільшувалися. Також автори зазначають, що, не дивлячись на те, що деякі СОП не використовуються у регіоні вже близько 40 років, вони все одно ідентифікуються у живих організмах, зокрема – в організмах людей.

Це вказує на те, що, величина «діоксинового фону» не відображає повної картини присутності у довкіллі СОП, так як значна їх частка знаходиться у біоті та збільшується при переході на кожний новий трофічний рівень. Крім того, оскільки птахи володіють більшою здатністю до біомагніфікації, то значний інтерес для дослідження представляє накопичення і ненавмисне утворення СОП на звалищах ТПВ, які є розповсюдженим місцем гніздування та тимчасового перебування міських та перелітних птахів.

Основні шляхи потрапляння діоксинів та діоксиноподібних сполук у організм людини зображено на рисунку 1.3.

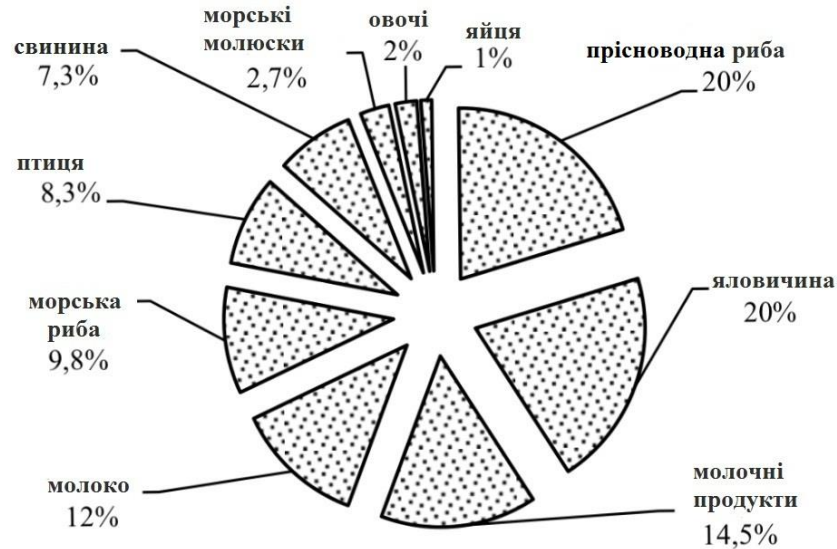


Рис. 1.3 – Надходження діоксиноподібних сполук (ДПС) в організм людини з продуктами харчування [49]

Проведені у США дослідження показали, що СОП є у всіх категоріях харчових продуктів [49]. ДПС, будучи хімічно і фізико-хімічно практично абсолютно інертними речовинами, характеризуються надзвичайно високою токсичністю, небезпекою і політропною біологічною активністю. Діоксини можуть надходити в організм людини всіма можливими шляхами: через шлунково-кишковий тракт із зараженою їжею і водою; через неушкоджену і пошкоджену шкіру; інгаляційно з частинками аерозолів; через відкриті слизові оболонки та ін.; трансплацентарно і з молоком матері до плоду і дитини.

У роботі [50] авторами проведено детальне дослідження впливу технології приготування їжі на концентрацію ПХДД/Ф у продуктах харчування. При приготуванні сардин при смаженні на сковороді та на грилі концентрація ПХДД/Ф зменшувалася на 40% та 28% відповідно. Приготування хеку навпаки привело до збільшення концентрації у кожному з процесів: при смаженні у 1.75, при приготуванні на грилі – у 1.5 разів, при запіканні – у 1.5 разів, при варінні – у 2.25 разів. При смаженні та грилуванні тунця спостерігалось незначне збільшення ПХДД/Ф на 9% та 12% відповідно. При смаженні телятини та приготуванні на грилі концентрація ПХДД/Ф зменшилася на 62% та 81% відповідно. При смаженні свинини концентрація

ПХДД/Ф знизилася на 28%, при приготуванні на грилі – на 33%. Приготування курки показало, по під час її приготування на грилі концентрація ПХДД/Ф фактично не змінилася, запікання у духовці – зросла у 2.8 разів. При смаженні баранини концентрація ПХДД/Ф зросла у 1.5 рази, при грилуванні – у 1.2. Варка квасолі призвела до зменшення концентрації ПХДД/Ф на 25%. Варка картоплі не завдала впливу, у той самий час як смаження привело до зростання вмісту ПХДД/Ф у 2.7 разів. При варенні рису вміст ПХДД/Ф зменшувався на 25%. Натомість температурна обробка оливкової олії при температурі 250 градусів фактично не вплинула на вміст ПХДД/Ф у олії. Для нПХДД/Ф ПХБ у них, нами було побудовано гістограми зміни концентрації ПХДД/Ф при застосуванні різних технологій приготування їжі, базуючись на даних дослідження [50] (рис. 1.4-1.7).

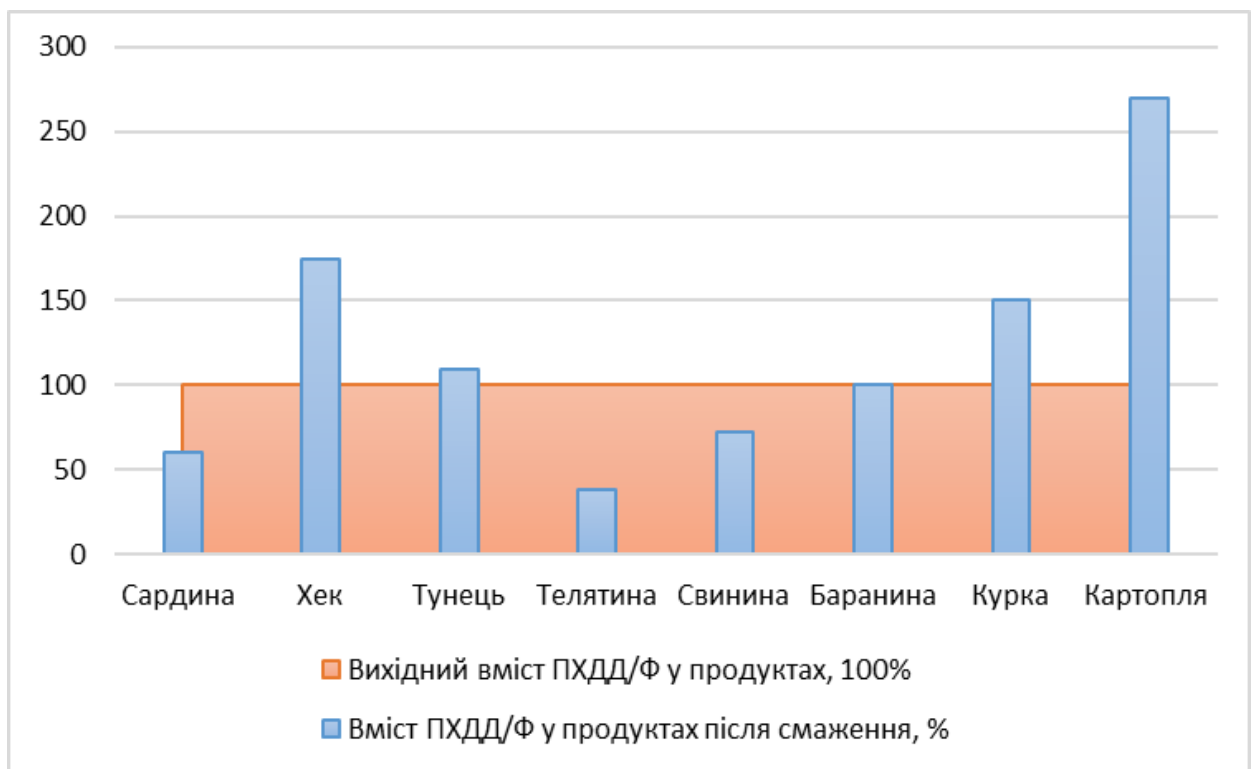


Рисунок 1.4 – Гістограма зміни концентрації ПХДД/Ф при приготуванні продуктів харчування шляхом смаження



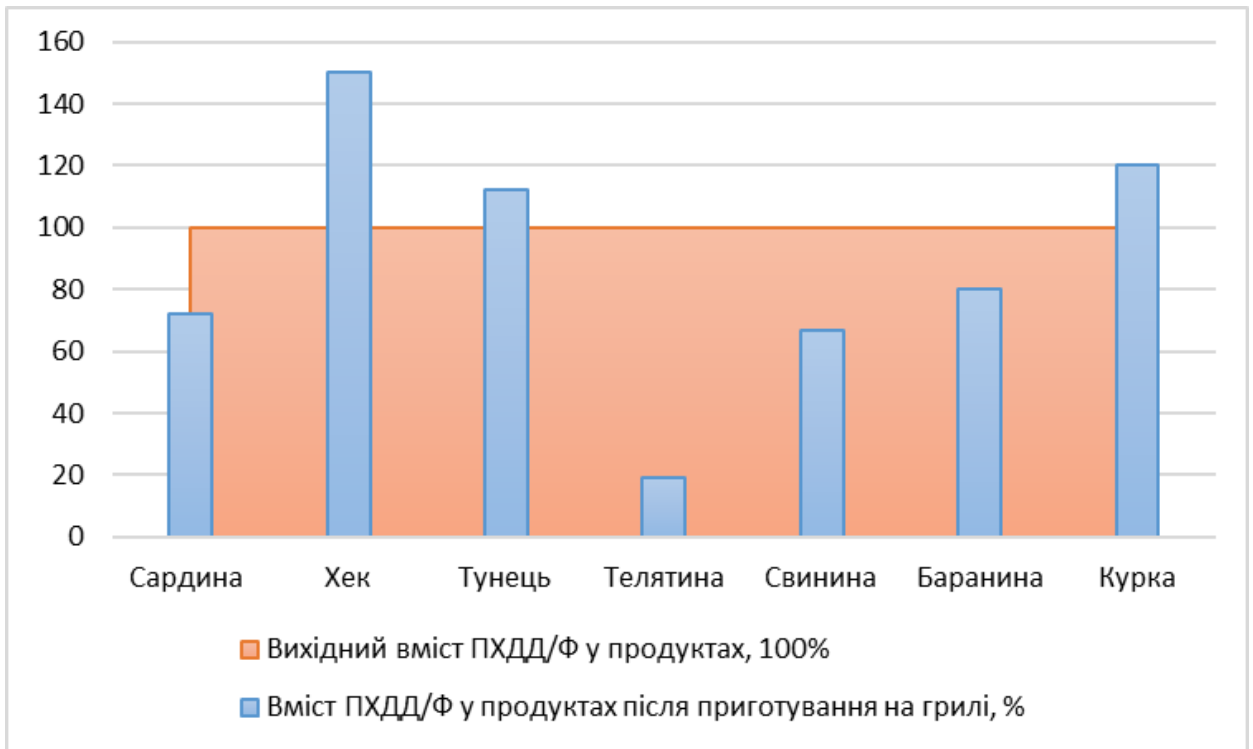


Рисунок 1.5 – Гістограма зміни концентрації ПХДД/Ф при приготуванні продуктів харчування шляхом смаження на грилі



Рисунок 1.6 – Гістограма зміни концентрації ПХДД/Ф при приготуванні продуктів харчування шляхом запікання

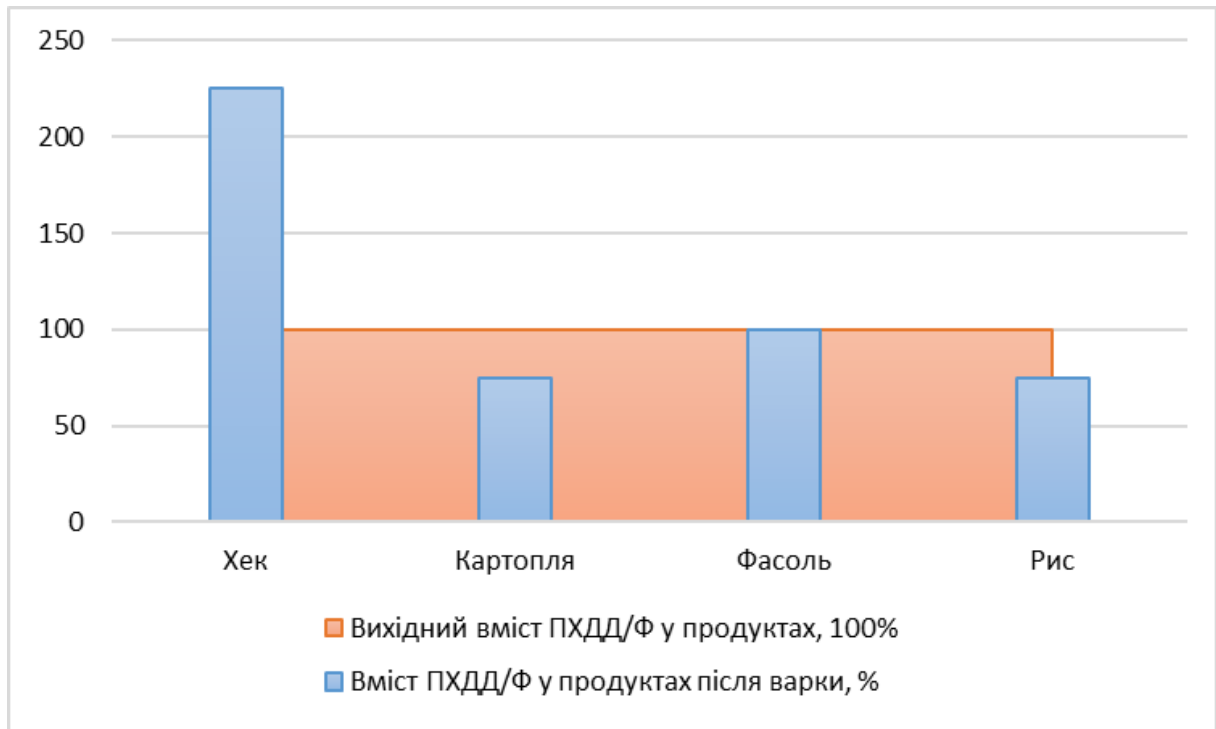


Рисунок 1.7 – Гістограма зміни концентрації ПХДД/Ф при приготуванні продуктів харчування шляхом варіння

Що стосується овочів, інформація про вплив процесів приготування їжі на рівні ПХДД/Ф була одержана двома японськими дослідженнями [51, 52]. Вони досліджували вплив звичайних процесів домашнього приготування їжі на концентрації ПХДД/Ф і ДППХБ у листових овочах «комацуна». Середні концентрації 2,3,7,8-хлорзаміщених ПХДД/Ф були знижені з 46,53 пг/г і 0,714 пг/г до 8,301 пг/г і 0,210 пг/г шляхом промивання водопровідною водою, а потім знижені до 6,054 пг/г і 0,148 пг/г при подальшому кип'ятінні відповідно. Процеси варіння помітно знижували концентрації ПХДД/Ф, але мало впливали на концентрації діоксиноподобних ПХБ. У подальшому дослідженні тієї ж дослідницької групи вплив двох процесів приготування (промивання та промивання з наступним кип'ятінням) на рівні ПХДД/Ф було досліджено у двох типах зразків шпинату. Загальні концентрації ПХДД/Ф були знижені приблизно до 38%, 73% від початкових концентрацій шляхом промивання та до 21%, 35% від початкових рівнів шляхом промивання з наступним

кип'ятінням. Ці результати свідчать про те, що звичайні процеси приготування є засобом зниження рівня діоксинів у зелених листових овочах.

Ці ксенобіотики мають виражену здатність до матеріальної кумуляції: період напіввиведення ТХДД з організму людини становить 5-7 років [53]. Мінімальна токсична доза діоксину для людини за одноразового введення може бути у межах 0,1–1,0 мкг/кг [54]. За даними інших авторів [55, 56], розрахункова середня смертельна доза діоксину за одноразового потрапляння до організму дорівнює 70 мкг/кг маси тіла; доза, що діє мінімально, орієнтовно становить 1 мкг/кг, що значно нижче порівняно з відповідними дозами усіх відомих синтетичних отрут.

Особливістю клінічного перебігу інтоксикації людини ТХДД є уповільнений розвиток ознак як гострого, так і хронічного отруєння, причому, подібна клінічна картина формується незалежно від шляхів надходження діоксинів в організм. У патологічний процес в тій чи іншій мірі залучаються практично всі органи і системи, в той же час в клініці інтоксикації переважають симптоми, зумовлені ураженням шкіри, печінки, шлунково-кишкового тракту і нервової системи.

У нелетальних дозах діоксини викликають важкі специфічні захворювання. Першими ознаками сильного отруєння є захворювання шкіри – хлоракне, причому у людей хлоракне може проявлятися знову і знову навіть через 20-35 років після лікування.

У всіх випадках сильного отруєння спостерігається порушення обміну порфіринів – важливих попередників гемоглобіну і простетичних груп залізовмісних ферментів (цитохромів); проявляється в підвищеній фоточутливості шкіри: вона стає крихкою, покриваючись численними бульбашками. Порушуючи обмін в системі цитохрому Р-448, діоксини викликають розлад тканинного дихання, порушення в обміні кальцію, метаболізму в печінці, обміну холестерину. На клітинному рівні дію діоксинів можна порівняти з наслідками радіаційного опромінення.

Основним носієм діоксинів в біосфері є пил, в якому їх вміст досягає 6,5 мкг/кг. Головне джерело надходження діоксинів в організм людини – продукти харчування – на них припадає до 95-96% всієї дози, що надходить. Інша кількість діоксинів розподіляється наступним чином: з повітрям надходить 3,5%, з ґрунтом – 1,3% і з питною водою – 0,001% [57].

Джерела надходження діоксинів і споріднених сполук у довкілля і організм людини і тварин взаємопов'язані. На рис. 1.8 зображена схема цього взаємозв'язку.

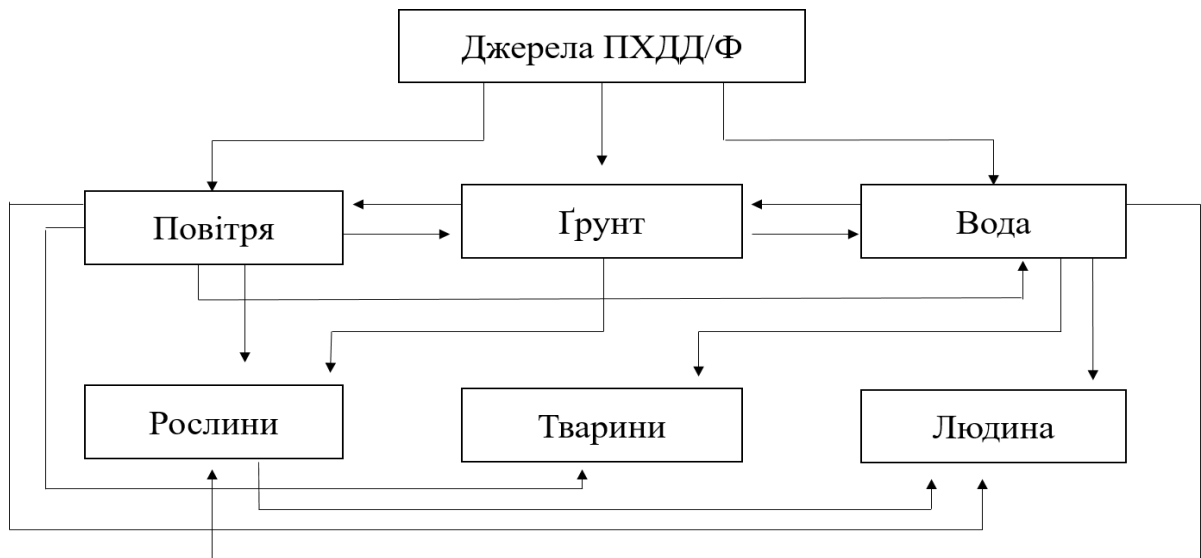


Рисунок 1.8 – Схема взаємозв'язку джерел діоксинів та середовища існування людини та тварин.

Дослідження впливу діоксинів на здоров'я людини, що надходять внаслідок споживання контамінованої харчової продукції, у розвинених країнах проводяться на регулярній основі та займають важливе місце у дослідженнях як країн Європи [58, 59], так і у країнах Азії, особливо у Китаї [60] та Кореї [61]. Вплив на людину в основному відбувається через споживання м'яса, молока, яєць і риби, а також через вдихання та шкірне поглинання [24]. Зараз визнано неприпустимим присутність діоксинів в продуктах харчування, повітрі та питній воді. Досягти ж цього практично неможливо. Тому встановлені норми допустимого надходження діоксинів в організм людини, а також ГДК або рівні їх вмісту в різних середовищах.

На рис. 1.9 схематично зображено основні шляхи надходження діоксинів по трофічному ланцюгу до організму людини.

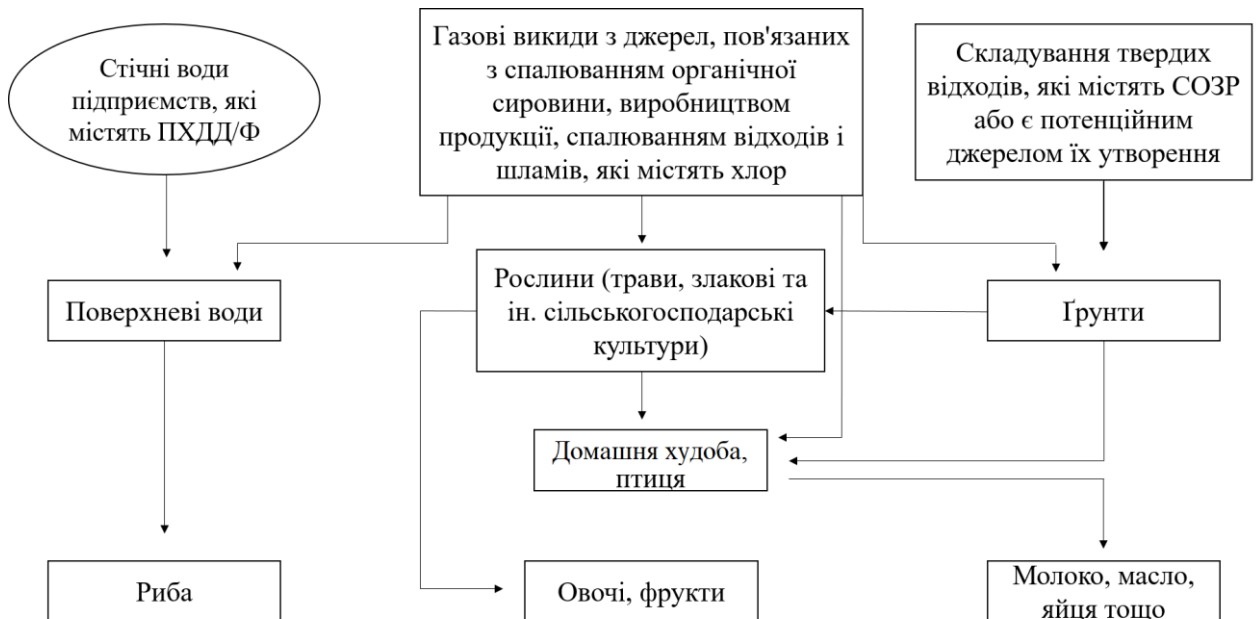


Рисунок 1.9 – Схема надходження ПХДД/Ф в організм людини по харчовому ланцюгу

Вважають, що діоксини надходять в організм людини з харчовими продуктами, перш за все з м'ясом і молоком, проте можливість такої оцінки для України фактично неможлива через відсутність системи моніторингу СОП. Також значна кількість ПХДД/Ф надходить до організму людини через органи дихання. При цьому саме хронічне споживання з контамінованою їжею вважається найвагомим джерелом токсикологічних ефектів для здоров'я людини як для діоксинів, так і для ДППХБ.

## 1.2 Поліхлоровані біфеніли

Поліхлоровані біфеніли (ПХБ) є невід'ємною частиною міської інфраструктури та урбоєкосистеми в цілому – не дивлячись на те, що вони є тими СОП, які мають бути ліквідовані найближчим часом відповідно до

Стокгольмської конвенції. Вони були історією технічного успіху після Другої світової війни, коли використання ПХБ у діелектричних рідинах, еластичних герметиках, антипіренах, лакофарбних матеріалах сприяло розвитку та поширенню безпечних електричних послуг і створенню нових дизайну та архітектури будівель в містах, що швидко розширюються [62].

ПХБ – клас синтетичних хлорованих ароматичних вуглеводнів з загальною формулою  $C_{12}H_{(0-9)}Cl_{(1-10)}$  [63].

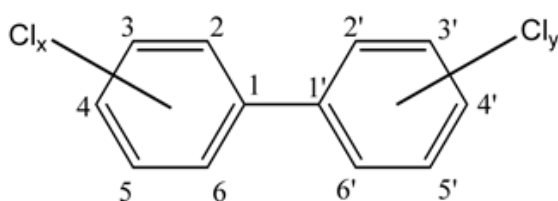


Рисунок 1.10 – Структурна формула ПХБ

ПХБ представляють собою групу з 209 різних конгенерів, які можна розділити на дві групи в залежності від їх токсикологічних властивостей: 12 конгенерів проявляють токсикологічні властивості, схожі з діоксинами, і тому їх часто називають «діоксиноподібні ПХБ» (DL-PCB, ДППХБ). Інші ПХБ не виявляють діоксиноподобної токсичності, але мають інший токсикологічний профіль і називаються «недіоксиноподібні ПХБ» (NDL-PCB, НДП ПХБ) [64]. Для кожного з ДППХБ встановлено токсикологічні еквіваленти (ТЕ), які дозволяють оцінити ступінь токсичності кожного з індивідуальних ДППХБ відносно 2,3,7,8-ТХДД, які наведені у таблиці 1.2. В роботі [65] встановлено періоди напіврозпаду для кожного із них, які також наведено у таблиці. Варто відмітити, що у літературних джерелах можна зустріти дещо різні значення ТЕ ДПС. Це пов'язано із тим, що в багатьох україномовних джерелах використовуються значення, представлені ВООЗ у 1998 році. Але у 2005 році авторами [15] було здійснено перерахунок цих коефіцієнтів, і у багатьох джерелах інформації використовуються оновлені значення ТЕ.

Механізм дії орто-незаміщених і моно-орто-заміщених ПХБ аналогічний механізму впливу 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-діоксину (2,3,7,8-ТХДД).

Таблиця 1.2 – Структура, токсикологічні еквіваленти та періоди напіврозпаду ДППХБ

Група конгенерів ПХБ	Номер (No)	Структура по ЮПАК	I-TEF, WHO, 1998	I-TEF, Van den Berg and others, 2005	Період піврозпаду, рік
ПХБ, які не мають замісника у орто-положенні	77	3,3',4,4'-ТХБ	0.0001	0.0001	0.1
	81	3,4,4',5'-ТХБ	0.0001	0.0003	0.7
	126	3,3',4,4',5'-ПеХБ	0.1	0.1	1.6
	169	3,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0.01	0.03	7.3
Моно-орто-заміщенні ПХБ	105	2,3,3',4,4'- ПеХБ	0.0001	0.00003	2.4
	114	2,3,4,4',5- ПеХБ	0.0005	0.00003	10.0
	118	2,3,4,4',5- ПеХБ	0.0001	0.00003	3.8
	123	2',3,4,4',5- ПеХБ	0.0001	0.00003	7.4
	156	2,3,3',4,4',5-ГкХБ	0.0005	0.00003	16.0
	157	2,3,3',4,4',5'-ГкХБ	0.0005	0.00003	18.0
	167	2,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0.00001	0.00003	12.0
	189	2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ	0.0001	0.00003	22.0

Застосування ПХБ в ряді продуктів було припинено в середині 1970-х років, але вони продовжували використовуватися в трансформаторах, конденсаторах та різному гідравлічному обладнанні [66]. ПХБ володіють рядом унікальних властивостей: відмінними теплофізичними та електроізоляційними характеристиками, термічною стійкістю, інертністю до кислот та лугів, вогнестійкістю, доброю розчинністю у жирах, маслах та органічних розчинниках, високою сумісністю зі смолами, пластичністю, стійкістю до корозії та високими адгезійними властивостями. Ці властивості обумовлюють їх широке використання у якості діелектриків у трансформаторах і конденсаторах, гідравлічних рідин, теплоносіїв та хладоагентів, змащувальних мастил, компонентів лаків, фарб, клеєвих композицій, пластифікаторів та наповнювачів у пластмасах, аптипіренів, розчинників [67]. Однак, у період зберігання та експлуатації ПХБ є джерелом більш небезпечних сполук – ПХДД/Ф, механізм утворення яких зображено на рис. 1.11.

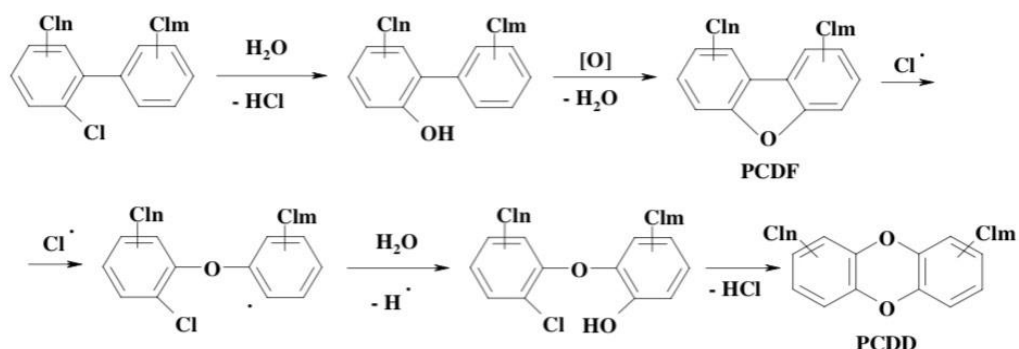


Рисунок 1.11 – Схема утворення ПХДД і ПХДФ з ПХБ.

Фізико-хімічні властивості, які зробили ПХБ корисними в промисловості, зробили їх одними з найнебезпечніших поллютантів НС. Володіючи термічною і хімічною стабільністю, ПХБ виявилися надзвичайно стійкими до впливу біотичних і абіотичних факторів. Головна небезпека ПХБ, як і всіх СОП, полягає в їх здатності до передачі по харчовому ланцюгу (біоконцентрації) і акумуляції в компонентах, які містять жири. Раніше найбільший вплив від ПХБ здійснювався при виробництві друкарських плат, трансформаторів та конденсаторів, сьогодні ж цей вплив може спостерігатися при зношуванні, неправильній експлуатації та розгерметизації ПХБ-вмісного обладнання та неправильним поводженням з відходами ПХБ. Забруднення довкілля ПХБ відбувається в результаті: випаровування з пластифікаторів; утворення і емісія при спалюванні побутових і промислових відходів, а також при загорянні трансформаторів, конденсаторів і іншого промислового обладнання, в якому використовуються ПХБ; неконтрольованого вивозу і захоронення промислових відходів [65].

Тому об'єктами моніторингу ПХБ, в першу чергу, повинні бути газові викиди в атмосферу установок зі спалювання ТПВ, питні води, ґрунтові води районів, прилеглих до звалищ ТПВ і полів аерації, промислове обладнання, в якому використовується ПХБ. При моніторингу харчових продуктів перевага, в першу чергу, повинна віддаватися рибопродуктам і молочним продуктам. Як і в разі діоксинів, обов'язковому моніторингу підлягають харчові продукти, які



імпортуються в Україну. Але слід розуміти, що вище перелічені шляхи надходження ПХБ у довкілля не є вичерпними. До вищезазначеного списку можна додати: 1) надходження у водні об'єкти у складі поверхневого стоку з водозбірних територій, де знаходяться місця захоронення відпрацьованих та/або протермінованих пестицидів; 2) накопичення у довкілля та винос ненавмисноутворених ПХБ з поверхневим стоком урбанізованих територій; 3) накопичення та міграція з фільтратом залишків ПХБ, які входять до складу будівельних відходів (тара від лаків, клеїв та фарб, відходи електричних дротів тощо); 4) накопичення ПХБ у тілі полігону ТПВ у складі електричних відходів.

Таким чином, вплив на навколишнє середовище слід розглядати не лише від навмисно утворених ПХБ, а і від утворених ненавмисно, наприклад, ПХБ, які входять до складу відходів, що належать до Додатку С Стокгольмської конвенції).

Після того, як ПХБ потрапляють у довкілля, вони можуть переноситися на великі відстані вітром, перш ніж осідати в ґрунті або воді. Вони легко вбираються у твердий матеріал (суспендовані частинки та донні відклади). Відомо, що ПХБ транспортується в атмосфері на тисячі кілометрів, а також виявлені в снігу та морській воді в Антарктиці [68].

Токсикологічна дія всієї групи ПХБ на живі організми активно вивчається, однак неможна сказати, що вона вивчена достатньо. Причиною тому є широка різноманітність цих речовин. ПХБ є вкрай токсичними для людини речовинами, впливаючи практично на всі органи. Згідно з [69], ПХБ відносять до токсичних модифікаторів пластичного обміну (сукупність реакцій синтезу органічних речовин в клітині з використанням енергії), які характеризуються найбільшою біологічною активністю серед усіх поліароматичних вуглеводнів. Значення пластичного обміну полягає у забезпеченні клітини будівельним матеріалом для створення клітинних структур та забезпеченні клітини органічними речовинами, які використовуються в енергетичному обміні.

В організм людини ПХБ можуть проникати через шкіру, легені і шлунково-кишковий тракт. На виробництві основний спосіб надходження речовин – через шкірні покриви, в той час як в повсякденному житті більшу кількість речовин надходить в організм з контамінованої їжею. Потрапивши в кров, вони швидко накопичуються в печінці і м'язах, звідки, потім, перерозподіляються в жирову тканину. Коефіцієнт розподілу речовин в мозку: печінки: жирі складає в середньому – 1: 3,5: 81. Їх введення в організм супроводжується посиленням метаболізму інших ксенобіотиків. Ступінь депонування ПХБ в тканинах залежить від будови ізомерів, шляху і тривалості проникнення їх в організм, а також від статі, віку, звичок людини.

На основі аналізу широкого спектру досліджень, нами було виокремлено основні негативні наслідки впливу ПХБ на здоров'я людини, які розглядаються у літературних джерелах. Умовно ці ефекти можна побілити на канцерогенні та неканцерогенні.

*Потенційна канцерогенна дія, посилення канцерогенної дії інших екотоксикантів.* Згідно класифікації «Міжнародного агентства з вивчення раку» [5], до 2016 року ПХБ відносилися до групи 2А – ймовірні канцерогени для людини. Однак, згідно з у 2016 році ДППХБ було віднесено до 1 класу з приміткою, що було отримано вагомі експериментальні данні, які доводять канцерогенність цих речовин. Також, не дивлячись на те, що існує різниця між механізмами канцерогенезу між ДППХБ та НДППХБ, вся група ПХБ також віднесена до 1 класу небезпеки. Цікавим є той факт, що, окрім ПХБ, у промисловості широко використовувалися і полібромовані біфеніли (ПББ), які, згідно з [70], мають дуже схожий механізм впливу на здоров'я людини. Однак ПББ віднесено до категорії 2А, що може вказувати на недостатню кількість експериментальних даних саме для ПББ.

Значна кількість досліджень вказує і на те, що ПХБ є генотоксичними та ініціюючими канцерогенами, при цьому нижчі хлоровані ПХБ є більшими активаторами мутагенних ефектів, ніж ПХБ з 4 та більше атомами хлору [71-73]. У свою чергу, НДППХБ, зокрема ПХБ-153, який не має значення ТЕ,

посилює накопичення окисних уражень ДНК в геномній ДНК, тим самим збільшуючи шанси на токсичність, мутацію та розвиток раку. Також зафіксовано синергічний ефект ПХБ-153 та ПХБ-126 з ДППХБ у розвитку ракових пухлин [74]. В основу дослідження канцерогенного ефекту ПХБ полягли дослідження пацієнтів у Японії, які постраждали від хвороби Юшо, спричиненої вживанням рисової олії, забрудненої ПХБ та ПХДФ, у 1968 році. Тому дослідження, які стосуються цього питання, розглядають вплив ПХД і ПХДД/Ф на здоров'я людини нерозривно один від одного. Зокрема, у роботі [75] було досліджено смертність після впливу ПХБ і ПХДД/Ф через 40 років після впливу; пацієнти-чоловіки показали підвищену смертність від усіх видів раку що узгоджується з результатами досліджень, проведеними попередньо [76, 77], зокрема – раку печінки та раку легенів порівняно із загальною популяцією. Виявилось, що кількість цих причин смерті зросла в ранній період після аварії Юшо у чоловіків, які піддалися опроміненню, але не у жінок. Дані також свідчать про можливе збільшення смертності від інших видів раку (рак шлунка у чоловіків) та інших захворювань (захворювання серця у жінок). Стандартизований коефіцієнт смертності від раку печінки був підвищений як у чоловіків, так і у жінок. Смертність, не пов'язана з раком, не відрізнялася від фонові популяції. Важливим є те, що смертність у пацієнтів-чоловіків від усіх видів раку, раку печінки та легенів була значно підвищена протягом перших 5 років. Проте збільшення смертності не спостерігалось після 20-ти років від інциденту. Серед жінок суттєвого збільшення (або зниження) смертності для основних причин смерті не спостерігається, за винятком серцевих розладів через 25–29 років після інциденту.

*Неканцерогенні ефекти.* ПХБ мають вплив на ендокринну систему, що важливо для розуміння рівнів впливу на здоров'я людини, оскільки визнано, що такі хімічні сполуки можуть бути біологічно активними при надзвичайно низьких рівнях [78]. Також визнається, що час впливу ендокринних порушників має важливе значення, оскільки вплив на одному етапі життя може викликати ефекти, відмінні від впливу в інший час. Тому з підвищеною

увагою розглядається раннє життя, включаючи пренатальний розвиток, коли багато систем організму особливо вразливі до впливу ендокринних порушників [79].

У літературі розглядають наступні основні групи неканцерогенних ефектів:

*Зміни у функціонуванні нервової системи дитини внаслідок дії на плід в утробі матері.* Основними діагнозами, які розглядаються у цій категорії є аутизм та Синдром дефіциту уваги та гіперактивності (СДУГ). З приводу даного ефекту ПХБ на організм дітей є багато дискусій, зокрема чисельні дослідження [80-82] вказують на безпосередній зв'язок між концентрацією ПХБ та хлорорганічних пестицидів у сироватці крові матері та порушеннями нервової системи дітей, збільшення випадків аутизму, порушеннями пам'яті тощо. Існує ряд досліджень, які вказують, що збільшення пренатального впливу ПХБ було пов'язано зі зниженням когнітивних здібностей у немовлят і дітей раннього віку [83], навіть у невеликих дозах [84]. Вказується, що у ході дослідження не було жодного зв'язку між загальним рівнем материнських ПХБ та аутизмом, проте констатується, що при збільшенні концентрації ДДТ у крові матері вірогідність аутизму дитини зростає [85]. Зазначено, що у розглянутій виборці із 4437 дітей зв'язку між пренатальним і постнатальним впливом ПХБ та СДУГ на основі проведених аналізів не виявлено [86]. Натомість остання робота, пов'язана із зв'язком ПХБ і СДУГ [87] на основі нових досліджень робить висновок про відсутність зв'язку наявності у крові матері як ПХД, так і ДДТ із СДУГ. Останнє дослідження до- та післяпологового впливу ПХБ на когнітивний і поведінковий розвиток у віці 45 місяців у словацьких дітей [88] прийшло до висновку, що значущого зв'язку між пренатальним або постнатальним впливом ПХБ та поведінкою дітей або показниками інтелекту у віці 45 місяців не спостерігалось, проте для того, щоб прийти до одностайного висновку, заплановано проведення додаткових досліджень.

*Порушення репродуктивної функції у чоловіків.* Дані порушення, які спровоковані впливом окремих ПХБ, є вторинними, оскільки викликають порушення систем, пов'язаних з репродуктивною функцією. Виявлено, що підвищення рівня ПХБ у сироватці крові пов'язане з нижчою концентрацією тестостерону в сироватці крові у корінних жителів США [89]. Варто зазначити, що рівень тестостерону був пов'язаний з концентрацією у організмі людини виключно ПХБ. За даними [90] у хлопчиків-підлітків з підвищеним пренатальним впливом НДППХБ спостерігалось зниження рівню тестостерону в сироватці, а також досліджувані характеризувалися вищими концентраціями глобуліну, що зв'язує статеві гормони. У роботі визначено, що сума 16 конгенерів ПХБ, які були виявлені у понад 50% населення, була істотно та негативно пов'язана з рівнем тестостерону в сироватці, так що зміна експозиції на 10% була пов'язана зі зниженням тестостерону на 5,6% [91].

Інформацію про наявність негативного впливу ПХБ на репродуктивну функцію чоловіків підтверджуються і у сучасних дослідженнях на тваринах. У роботі [92] дослідження вироблення тестостерону та параметри сперми у вирощених пєсцїв під дією впливу СОП протягом 22 місяців показали, що під час пікового шлюбного сезону в групі, яка зазнала впливу, концентрація тестостерону була на 45–64% нижча порівняно з контрольною, тоді як кількість мертвих і дефектних сперматозоїдів була на 27% вищою в групі експонування. Однак у даному дослідженні експозиція досліджуваних лисиць відбувалася групою СОП-вмісних пєстицидів, а не окремо ПХБ.

Дослідження впливу ПХБ у синергізмі з іншими поліютантами досліджувалося на мишах. Як зазначено у [93], проведене авторами дослідження вперше показує, що одночасна дія ді-(2-етилгексил)-фталату (ДЕГФ) і ПХБ під час пре- і перинатального життя має несприятливий вплив на репродуктивне здоров'я самців мишей у дорослому віці, який є значно інтенсивнішим, ніж вплив цих сполук окремо. При цьому доведено, що довгостроковий вплив має значно небезпечніший ефект, ніж одноразова експозиція. При цьому авторами зазначається, що механізм дії ПХБ у

синергізмі з ДЕГФ має унікальний, непередбачуваний та невивчений ефект, який може збільшуватися або пригнічуватися залежно від обраного кінцевого періоду дослідження.

*Порушення репродуктивної функції у жінок.* Як вже зазначалося вище, ПХБ здійснюють більший вплив на чоловіків, проте значна кількість досліджень присвячена дослідженню впливу ПХБ на жіночий організм у контексті розвитку та народження дитини.

Випадкове зараження худоби в Мічигані в 1973 році полібромованим біфенілом (ПББ) призвело до створення реєстру заражених особин, за якими спостерігали протягом понад 40 років. Окрім впливу ПББ, ця група людей також зазнала впливу ПХБ, структурно подібного полютанту, на рівнях, подібних до середнього впливу в США. У роботі [94] проведено дослідження, критеріями прийнятності для участі в якому було те, що особи повинні були проживати в штаті Мічиган під час зараження (1973-1974 рр.) або повинні були бути нащадками тих, хто проживав у штаті протягом цього часу. Не було жодних зв'язків між впливом ПХБ у сироватці крові та виміряними гінекологічними наслідками. Не було виявлено жодних зв'язків між сироватковим впливом ПХБ та поширеністю жіночого безпліддя у 241 жінки, які повідомили, що коли-небудь мали статевий акт з партнером-чоловіком. Серед 190 жінок, які повідомили, що колись були вагітні, існував значний негативний зв'язок із більш високим загальним впливом ПХБ, пов'язаним із меншою кількістю вагітностей протягом усього життя та меншою кількістю одноплідних народжень дітей. Разом із цим не було виявлено жодних зв'язків між впливом ПХБ у сироватці та іншими результатами пологів. Крім того, не виявлено асоціацій з вагітностями, ускладненими гіпертонічними розладами вагітності або гестаційним діабетом.

Проте ряд досліджень вказують, що у жінок вплив ПХБ пов'язується зі зміною менструальної функції, більш раннім початком менопаузи, підвищеним ризиком викидня та збільшенням часу до вагітності [95-97] Інший тип дослідження, епідеміологічне дослідження, що вивчає взаємозв'язок між

впливом хімічних речовин на навколишнє середовище та фертильністю у пар, виявив зв'язок між впливом певних конгенерів ПХБ, серед них ПХБ та зниженим рівнем ймовірності завагітніти протягом певного часу [96]. Це все доповнюється тим, що певні ПХБ мають властивості руйнування ДНК [98]. Дослідження окремих ПХБ, зокрема ПХБ-126, здійснені у лабораторних умовах на мишах, викладені у роботі [99] підкреслюють потенційний ризик ДППХБ для жіночої репродукції. Також доведено, що ПХБ мають трансгенеративний ефект [100, 101], включаючи докази епігенетичних змін у спермі та мозку [102].

Основним шляхом надходження ПХБ у організм людини є споживання їх у складі харчових продуктів. Однією з причин є те, що ці речовини накопичуються у трофічних ланцюгах та передаються від продуцентів до консументів вищого порядку у концентраціях, вищих за концентрацію у попередніх ланках ланцюгу. Специфіка надходження цих речовин у НС робить ці речовини на ряду із хлорорганічними пестицидами одними з найбільш поширених полютантів природних водойм, внаслідок чого ці речовини акумулюються у гідробіонтах, зокрема в тканинах риб, що пов'язано з їх високими ліпофільними властивостями. Приклад такої акумуляції ПХБ у трофічному ланцюзі водної екосистеми показано на рис. 1.12.

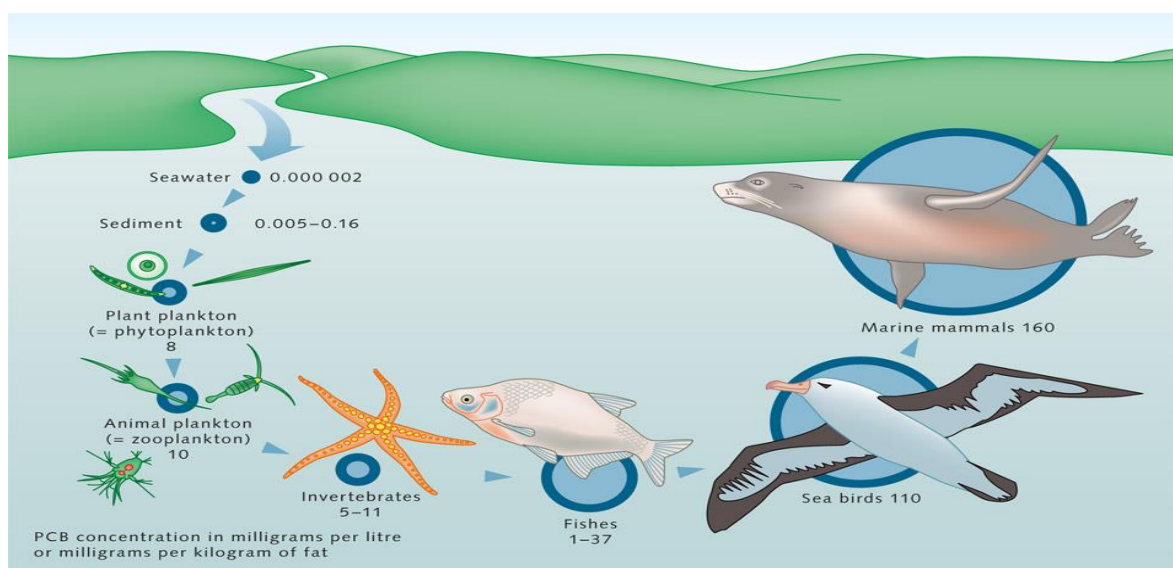


Рисунок 1.12 – Зміна концентрацій ПХБ у харчовому ланцюгу водної екосистеми, мг/л або мг/кг ваги жиру [103].

Саме тому рівень ПХБ в гідробіонтах може розглядатися як важливий критерій забруднення довкілля ПХБ. Високі концентрації ПХД відмічаються у пелагіалі Середземного моря (240–660 нг/г сирої маси). Особливо значний вміст ПХД в печінці та м'язах риб (у камбали – 942 нг/г та 105 нг/г відповідно); у карасів (ріка Дунай) вміст ПХД досягає 1602 нг/г. Вміст ПХД в рибях Арктики – найбільший і досягає 11000 мкг/г [104]. Концентрація ПХБ в цілій рибі у 1,5 рази вища за вміст у філейній частині, що свідчить про накопичення ПХБ у підшкірному жирі. Тому рекомендується знімати шкіру з підшкірним жиром перед вживанням риби в їжу. Оцінку забруднення ПХБ морського середовища північно-західної частини Чорного моря було зроблено нами у роботі [105]. Дані свідчать про наявність у ПХБ у всіх досліджуваних гідробіонтах, проте стан біоти за вмістом ПХБ найчастіше оцінювався як «добрий» та «дуже добрий», оцінку «задовільно» майже у всіх випадках було присвоєно мідіям, які є природними фільтраторами морської води, та рапанам, які є споживачами мідій. Це може свідчити про те, що, не дивлячись на те, що основний шлях передачі ПХБ у морському середовищі – це міграція по трофічному ланцюгу, не можна не брати до уваги надходження ПХБ у організми гідробіонтів безпосередньо з морською водою, яка, зокрема, може вторинно забруднюватися ПХБ, які знаходяться у складі донних відкладів.

Також варто розуміти, що кінцевою ланкою трофічного ланцюгу є людина, яка отримує найбільшу кількість ПХБ з усіх учасників ланцюгу. Згідно з [106], за день людина споживає в основному з їжею 0,5-5 мг ПХБ на кілограм своєї ваги, а внаслідок постійного надходження СОП у організм людини, в жировій тканині людини знайдено від 1 до 700 мг/кг ПХБ, в крові - 0,3-200 мкг/100 мл.

Понад 90% навантаження на організм ПХБ надходить від споживання їжі, переважно риби, м'яса та молочних продуктів. Основними контамінованими ПХБ продуктами є:

– м'ясо та м'ясопродукти (свинина, курка, яловичина, ковбаса тощо) [107-109]; при цьому за даними [110] вживання м'яса є однією з причин



формування деяких хронічних захворювань, включаючи рак. При цьому дані [111] свідчать про те, що червоне м'ясо має більш значний канцерогенний ефект, і разом із цим авторами [109] зазначається, що вміст ПХБ у м'ясі не є основним фактором, який провокує рак;

– яйця [107, 112, 113]; окремо сучасні дослідження надходження ПХБ у склад яйця з організмів птахів представлено у роботі, яка доводить надходження ПХБ у склад яєць від материнських птахів [114]. Дослідження вмісту ПХБ у яйцях домашньої птиці, яка розводилася біля місць зберігання та переробки електричних відходів у Китаї показали, що концентрації цих речовин значно перевищували допустимі, встановлені у ЄС, а також відмічається, що ці сполуки залишаються на відносно високих рівнях в екологічних та біологічних системах протягом тривалого періоду часу [115];

- молочні продукти [116-118]; зокрема, в Італії було проведено дослідження забруднення молочної продукції у регіоні Ломбардія, де проживає 24% італійського населення і який виробляє 58% італійського коров'ячого молока. Авторами [119] зазначається, що з усіх ДПС саме ДППХБ мали найбільший відсоток у молоці;

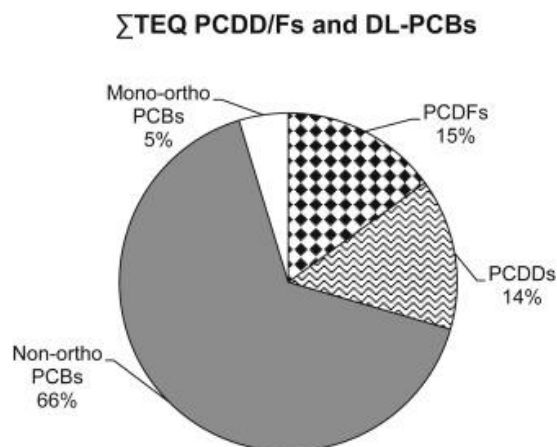


Рисунок 1.13 – Співвідношення ДПС у молоці Ломбардії, Італія [119]

У той самий час авторами було встановлено, що загальний внесок молока та молочних продуктів у загальне споживання ПХДД/Ф та ДП-ПХБ з

їжею для мешканців Італії становив 19,96% для дітей, 18,28% для підлітків, 14,68% для дорослих, 14,96% для людей похилого віку. Оскільки діти є категорією, яка експонує ПХБ найбільше, було досліджено корекцію раціону з вживанням напівзнежиреного молока, що скоротило надходження ПХБ приблизно удвічі. Проте зазначено, що така корекція раціону завдаватиме шкоди для споживання важливих поживних речовин із молока і буде ефективною лише у випадку, якщо молоко, споживане до корекції раціону, надходить із регіонів, що потенційно забруднені ПХБ. Дана інформація обумовлює необхідність застосування ефективних методів детекції ПХБ у коров'ячому молоці, які наразі розроблюються [120].

– Риба та морські продукти. Про те, що риба та морські продукти є одним з основних шляхів надходження ПХБ у організм людини відомо давно, зокрема завдяки дослідженням у США [121-123]. Зокрема, детальну оцінку забруднення ПХБ морського середовища північно-західної частини Чорного моря було зроблено нами у роботі [105]. Наявність ПХБ у тихоокеанському лососі описано авторами [124], де зазначається, що харчовий ланцюг океанічної риби є досить великим, що сприяє біомагніфікації ПХБ за збільшенням концентрації цих речовин у кожному наступному ланцюгу. Дослідження ДП ПХБ у рибі Каспійського моря, що вживається у їжу, показало, що величина канцерогенного ризику впливу цих речовин протягом усього життя у ряді випадків перевищувала допустиму, запропоновану Агентством з охорони НС США, а найбільший рівень ДП ПХБ було зафіксовано у сазані (*Syrpinus carpio*). У роботі [125] описане дослідження, яке дає змогу ґрунтовно стверджувати, що риба, в якій містяться паразити, віддає частину токсичних речовин, зокрема важких металів та ПХБ, у тіло хробаків-паразитів, що сприяє зниженню концентрації цих речовин у тілі риби. Проте у дослідженні [126] не було виявлено відмінностей у концентраціях ПХБ між інфікованою стрічковими черв'яками та неінфікованою рибою, що пояснювалося низькою паразитарною інфекцією, якої було недостатньо для процесу детоксикації. Тому наразі важко встановити чітку кореляцію між

вмістом паразитів у рибі та концентрацією ПХБ у тілі риби.

У роботі [127] автори вивчили розподіл ПХБ у 40 різних продуктах харчування в Кореї і виявили, що концентрація ПХБ у рибі приблизно в 4 рази вища, ніж у рисі. Також у роботі [128] зазначено, що вирощена на фермах риба зазвичай є більш забрудненою, ніж дика, і разом з цим вміст ЗР у вирощеній рибі можна легко контролювати за допомогою превентивного аналізу корму, щоб уникнути або мінімізувати забруднення та розвиток паразитів у рибі. Таким чином, з одного боку, риба, яка вирощена у природних умовах, потребує жорсткого аналізу вмісту ПХБ перед реалізацією, у той час як основний акцент при вирощуванні риби та морепродуктів у фермерських умовах робиться на превентивні заходи щодо контамінації продукції.

– Фрукти, овочі та рис [129-131]. Зазвичай забруднення даної категорії СОП більше розглядається у контексті хлороганічних пестицидів, і внесок ненавмисно утворених СОП у забруднення цих продуктів не вважається вагомим, проте, безумовно, внесок надходження ПХБ у організм людини з даною категорією продуктів залежить від харчових традицій країни та раціону людини. Наприклад, у роботі [132] було проведено детальне дослідження овочів та фруктів з району так званої «Країни вогню» у Південній Італії. Автори відмічають, що було виявлено низькі рівні ПХБ у рослинах, а рослині матриці погано накопичують ці типи полютантів. З іншого боку, деякі корені рослин мають здатність поглинати ПХДД/Ф і ПХБ із ґрунту та переносити їх до пагонів. Попередні дослідження показали, що кілька рослин роду Cucurbita, таких як кабачки, гарбуз і кабачки, легко поглинають ПХДД/Ф і ПХБ з ґрунту [133, 134]. Тому надходження ПХДД/Ф і ПХБ у рослини залежить не тільки від забруднення навколишнього середовища, але й від біологічних характеристик рослин. Дані досліджень, проведених у Китаї, вказують, що у сирих овочах саме ПХДД/Ф мають значно більший внесок у токсичність суміші ДПС в перерахунку на TEQ<sub>WMO-2005</sub> (ТХДД). У той самий час як у змішаній рослинній олії токсичність суміші ДПС в основному формувався з ДП ПХБ [135]. Однак автори відмічають, що споживання ПХБ з рослинною

їжею у Китаї було незначним.

– Зернові культури. Зазвичай дослідження зернових культур показує незначні результати забруднення ПХБ і вплив на зернові культури рідко виноситься як відокремлений пункт. Екстремальне забруднення може спостерігатися у випадку локального забруднення території. Дослідження польських вчених [136] вказує на те, що серед зернових культур ті харчові продукти, що містять у своєму складі більшу кількість зовнішніх шарів зерна (наприклад, висівки), були більш забрудненими, що може свідчити про домінування повітряного шляху забруднення зернових культур СОП, проте розгляд забруднення зерна окремо від хлорорганічних пестицидів не є доцільним. Однак, не зважаючи на це, зернові культури також слід розглядати як потенційне джерело цих речовин для врахування екстремальних забруднень цих речовин у наслідок надзвичайних ситуацій та в умовах військових дій.

У роботі [50] авторами проведено детальне дослідження впливу технології приготування їжі на концентрацію ПХБ у продуктах харчування. При приготуванні сардин при смаженні на сковороді та на грилі концентрація ΣПХБ зменшувалася на 45% та 49% відповідно. Приготування хеку навпаки привело до збільшення концентрації у кожному з процесів: при смаженні у 3,85, при приготуванні на грилі – у 4,77 разів, при запіканні – на у 4,71 разів, при варінні – у 12,33 разів. При смаженні та грилуванні тунця спостерігалось незначне збільшення ΣПХБ до 5%.

При смаженні телятини та приготуванні на грилі концентрація ΣПХБ зростає приблизно на 30%. При смаженні свинини концентрація ΣПХБ зростала у 2 рази, при приготуванні на грилі – у 2.2 рази. Приготування курки показало наступні результати: смаження – зростання у 1.58 разів, гриль – концентрація фактично не змінилася, запікання у духовці – зросла у 4.3 рази. При смаженні баранини концентрація ΣПХБ зросла у 3.2 рази, при грилуванні – у 1.69 разів. Варка квасолі призвела до зменшення концентрації ΣПХБ у 2 рази. Варка картоплі призвела до незначного зростання концентрації ΣПХБ в межах 5%, у той самий час як її смаження – до зростання вмісту ΣПХБ у 8.2 разів. При

варенні рису вміст  $\Sigma$ ПХБ зменшувався у 2.14 разів. Натомість приготування на оливковій олії при температурі 250% протягом 4 хвилин майже не вплинуло на вміст  $\Sigma$ ПХБ, а протягом 8 хвилин – зменшило на 30%.

Для наочної демонстрації впливу технологій приготування продуктів на вміст ПХБ у них, нами було побудовано гістограми зміни концентрації  $\Sigma$ ПХБ при застосуванні різних технологій приготування їжі, базуючись на даних дослідження [50] (рис. 1.14-1.17).

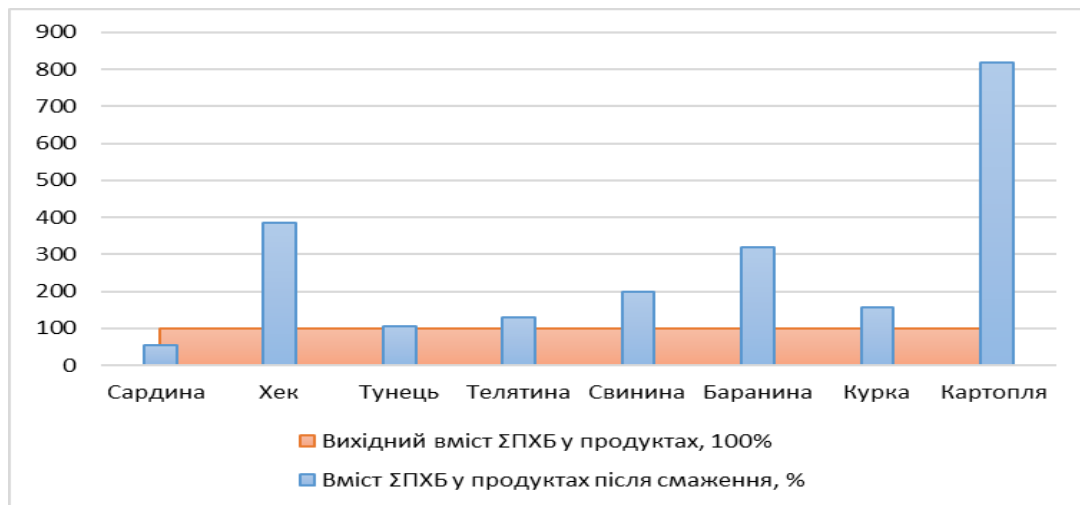


Рисунок 1.14 – Гістограма зміни концентрації  $\Sigma$ ПХБ при приготуванні продуктів харчування шляхом смаження

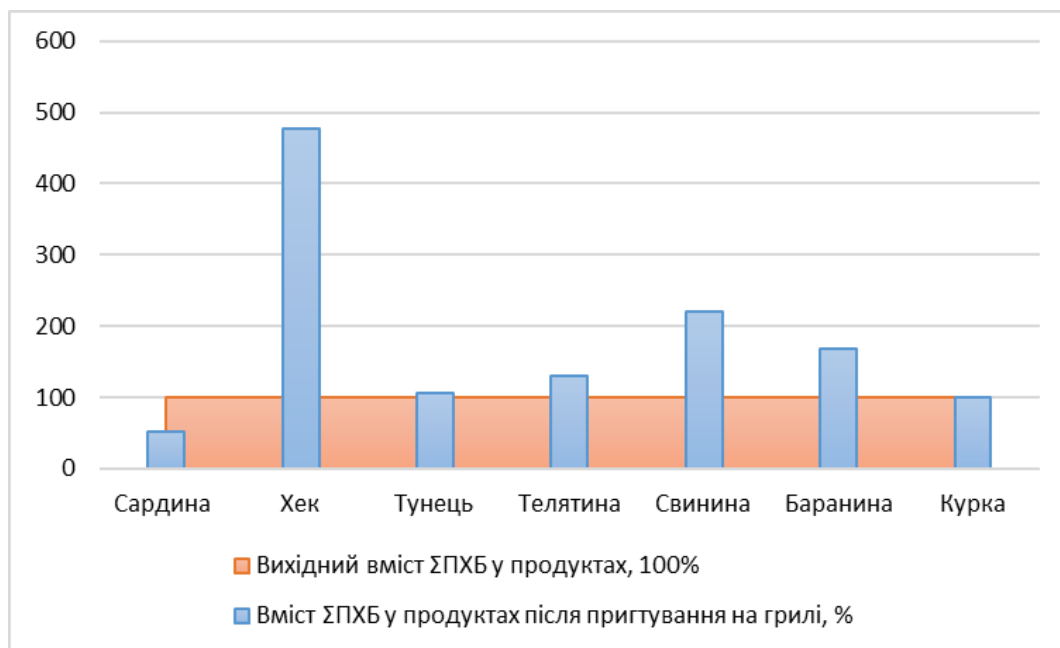


Рисунок 1.15 – Гістограма зміни концентрації  $\Sigma$ ПХБ при приготуванні продуктів харчування шляхом смаження на грилі

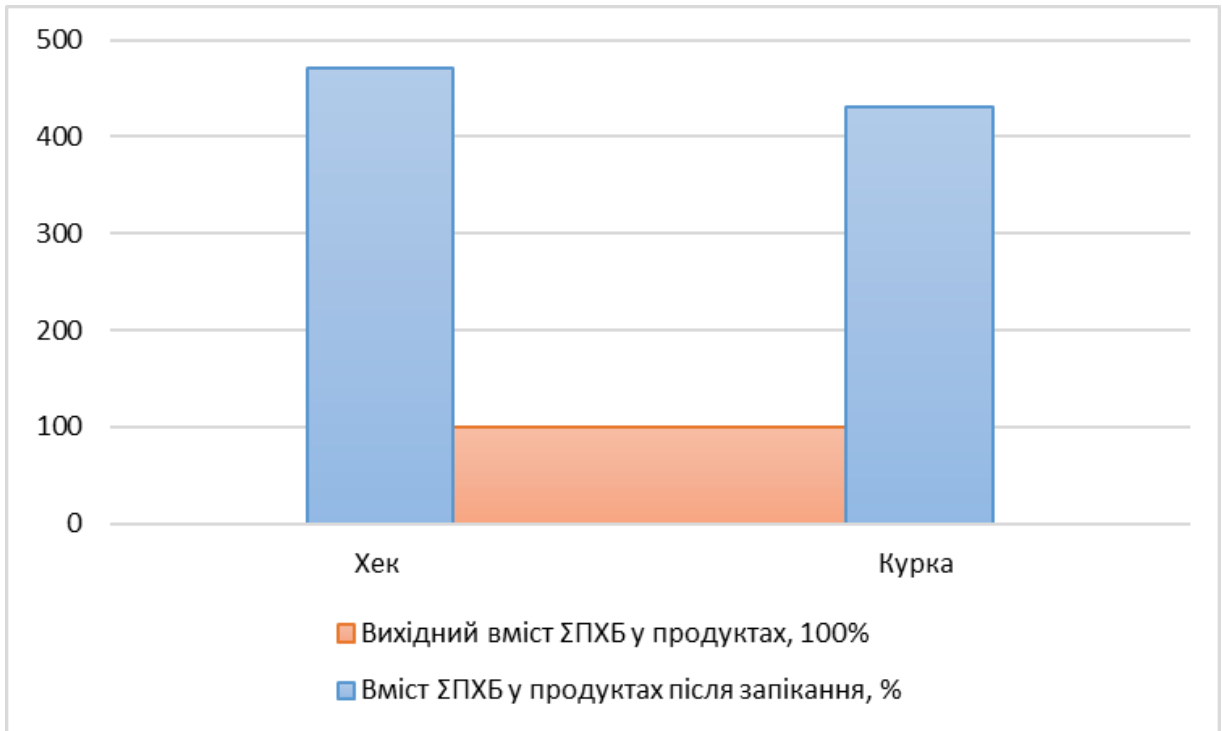


Рисунок 1.16 – Гістограма зміни концентрації ΣПХБ при приготуванні продуктів харчування шляхом запікання

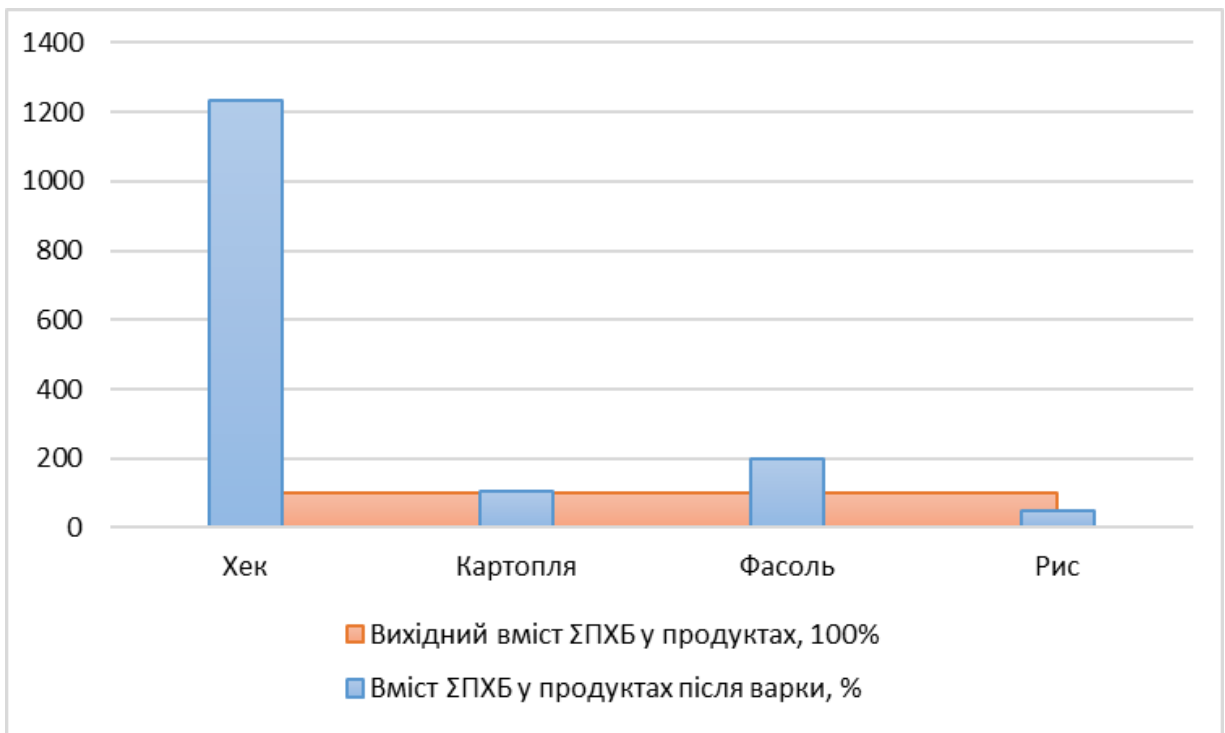


Рисунок 1.17 – Гістограма зміни концентрації ΣПХБ при приготуванні продуктів харчування шляхом варіння

### 1.3 Гексахлорбензол

Гексахлорбензол (ГХБ) – хлорорганічна сполука з формулою  $C_6Cl_6$ , що, яка широко використовувалася як пестицид (фунгіцид), засіб для захисту деревини та контролю пористості, пептизуючий агент або як проміжний продукт у виробництві диму, флюсу, барвників та піротехнічних сполук. Головним джерелом ГХБ залишається виготовлення пестицидів [137]. На сьогоднішній день ГХБ було виявлено в різних у повітрі ( $0-460 \text{ нг/м}^3$ ), природних водах ( $0,52-12\ 200 \text{ нг/дм}^3$ ), ґрунтах і донних відкладах ( $0,08-55 \text{ нг/кг}$ ) [138, 139].

Окремо негативний вплив ГХБ у джерелах інформації розглядається значно рідше, ніж ПХДД/Ф та ПХБ. Частіше за все ГХБ розглядається у складі всієї групи СОП або ДПС.

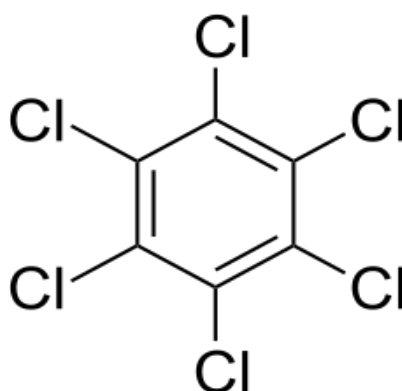


Рисунок 1.18 – Структурна формула гексахлорбензолу

Згідно з попередніми дослідженнями, ГХБ проявляє характеристики СОП, таких як міграція на великі відстані та біоаккумуляція, із середнім періодом напіврозпаду 9 років [140]. Не дивлячись на те, що багато країн припинили виробництво ГХБ, ця речовина може бути ненавмисно утворена під час переробки та неповного згоряння деяких хімічних речовин, зокрема і ТПВ [141].

Вплив на здоров'я людини часто розглядається у комплексі з усією

групою ненавмисно утворених СОП або у комплексі пестицидів, які відносяться до класу СОП. Окремі дослідження, присвячені дослідженню впливу ГХБ на здоров'я людини, присвячені канцерогенному ефекту ГХБ і вказують, що ГХБ може викликати пошкодження яєчників, печінки та нервової системи [142, 143]. Відомо, що ГХБ порушує роботу ендокринної системи і провокує розвиток ожиріння у людей [144].

Також у літературі згадуються наступні впливи ГХБ на організм людини: зміна утворення стероїдів, збільшення щитовидної залози, артрит. Іноді зустрічається інформація, що ГХБ володіє діоксину-подібними властивостями і робить внесок в «діоксинову» токсичність грудного молока.

#### 1.4 Механізм глобальної міграції стійких органічних полютантів

Відомо, що СОП являють собою клас надзвичайно небезпечних полютантів, що представляють собою серйозну глобальну загрозу здоров'ю людини і її навколишньому середовищу. Не дивлячись на величезну кількість СОП, всі вони володіють певними спільними властивостями, а саме: стійкість до розкладання; біоаккумулятивність; надзвичайна токсичність навіть при надмалих концентраціях; здатність до трансграничного переносу і осадження.

Завдяки цим властивостям, а також масштабам генерації цих речовин, проблему забруднення довкілля СОП відносять до глобальних екологічних проблем – наряду з деградацією озонового шару, виснаження запасів питних вод, зменшення біорізноманіття тощо [145]. Саме тому великий інтерес дослідників викликає процес глобальної міграції СОП.

Ще в 1974 році було висунуто припущення, що певні органічні хімічні речовини можуть мігрувати через атмосферне повітря і конденсуватися в регіонах з низькими температурами.

Сучасна концепція глобальної міграції СОП впливає з переконання, що більшість цих речовин є достатньо леткими, щоб вони випаровувалися та осідали між повітрям, водою та ґрунтом при температурах, що зустрічаються



в глобальному середовищі (тобто фактично здійснювали кругообіг або біогеохімічний цикл).

Високі температури в низьких широтах сприяють випаровуванню з поверхні Землі, тоді як низькі температури, що переважають у більш високих широтах, сприяють осадженню з атмосфери. Низькі температури призводять до «конденсації» та накопичення СОП в «холодних» екосистемах через: зміщення розподілу з атмосфери на поверхню; посилене осадження за рахунок більшої адсорбції частинок, що осаджуються; зміни параметрів дифузії між середовищами вода-повітря, які сповільнюють випаровування; уповільнення реакцій деградації з відповідним збільшенням стійкості цих речовин. Це не класична картина конденсації в тому сенсі, що атмосфера стає насиченою або перенасиченою СОП. Умови завжди значно нижчі за межі насичення, тобто парціальний тиск набагато менше тиску пари. У даному випадку відбувається перерозподіл з газоподібної фази у негазоподібну. В результаті цього має відбуватися перенос таких забруднень з низьких широт у високі, який умовно називається «глобальна дистиляція» (рис. 1.19) [146].

Ця міграція до вищих широт може відбуватися не як один крок, а як серія кроків, і отримала назву The Grass-Hopper Effect (або ефект коника), викликаний сезонними циклами температури в середніх широтах [147].

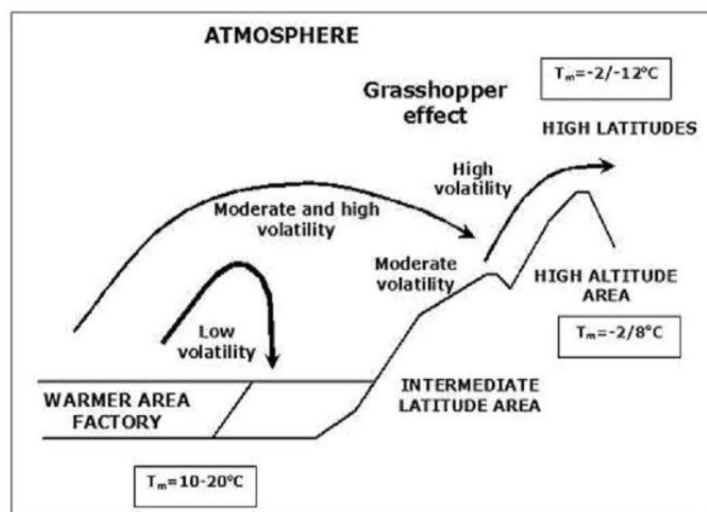


Рисунок 1.19 – Відображення глобального ефекту дистиляції через ефект коника ( $T_m$  – середня температура повітря в кожному регіоні)

Також відомо, що СОП різної леткості будуть мігрувати з різною швидкістю. Як зазначають [147], «сила міграції» – сезонна зміна температури. Хімічна речовина може мати певну природну температуру конденсації, або діапазон температур конденсації, і навіть широтний діапазон конденсації, продиктований температурною залежністю його розподілу з атмосфери на поверхню. Цей процес «глобального фракціонування» спричинить зсув відносного складу сумішей забруднюючих речовин уздовж температурного або широтного градієнта, при цьому більша кількість летких компонентів залишатиметься переважно в повітряній фазі та мігруватиме швидше, а менш леткі хімічні речовини розподіляться більше в негазоподібні рідкі або тверді середовища, що спричинить їх зосередження у воді, ґрунтах і рослинності.

Зрештою, це призводить до того, що СОП мігрують з тропіків в холодні регіони [148]. Саме тому СОП зустрічаються в полярних [149], [150], [151] і альпійських [152], [153] регіонах, де ніколи не використовуються. Міграцію СОП інколи розглядають у контексті змін клімату, проте у роботі [154] вчені прийшли до висновку, що наслідки змін клімату (зміни у веденні сільського господарства, можливості використання ресурсів тощо) матимуть більш помітні вплив на поширення та долю забруднюючих речовин, ніж пряма зміна клімату. Глобальна міграційна модель СОП показана на рисунку 1.20.

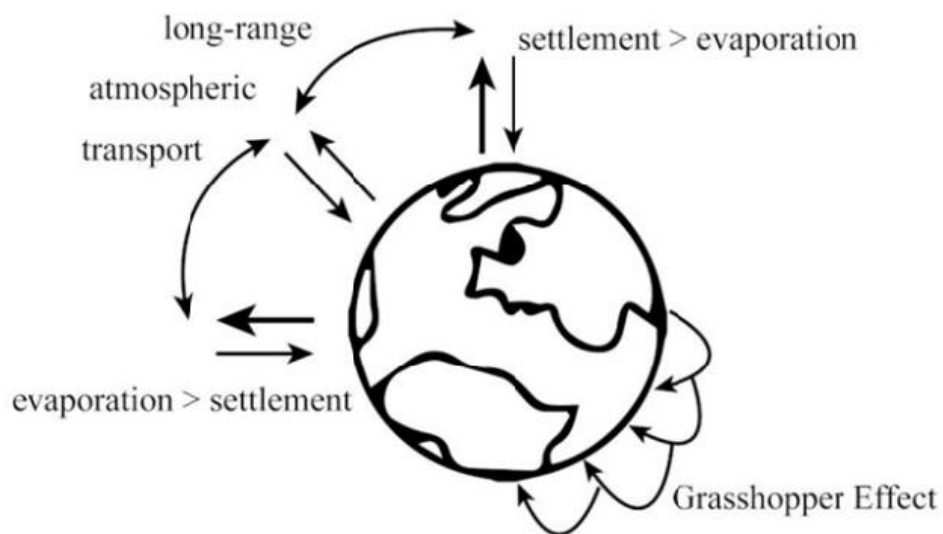


Рисунок 1.20 – Схема глобальної міграції СОП

Не дивлячись на те, що спрогнозувати точну швидкість та територію переміщення СОП майже неможливо, існують підходи, які дозволяють змоделювати міграцію СОП в атмосфері та, як наслідок, у інших компонентах НС. Ці підходи базуються на математичному моделюванні та описані у роботі [155].

**Висновки до розділу 1.** У розділі представлено детальний огляд фізико-хімічних та еколого-токсикологічних властивостей стійких органічних полютантів. На основі вищевикладеної інформації можна зробити наступні висновки:

– СОП є глобальними суперекотоксикантами довкілля з відсутністю нижньої межі впливу, що робить їх небезпечними для здоров'я людини у будь-яких концентраціях, що утворюються при сумісній дії двох факторів – високих температур та присутності хлору;

– діоксини можуть бути як природного, так і антропогенного походження. Антропогенні утворюються внаслідок техногенної діяльності людини, до них відноситься найнебезпечніший представник класу СОП – 2,3,7,8-ТХДД. Діоксини природного генезису є менш небезпечними, ніж діоксини антропогенного походження;

– вплив СОП на здоров'я людини має системний характер, який є небезпечним як і у наслідок гострого отруєння цими сполуками, так і внаслідок хронічного ураження, а саме тому важливим питанням є забезпечення ефективного моніторингу СОП;

– сучасні дослідження СОП мають значну доказову базу у сфері впливу СОП на організм людини; необхідно розширювати дослідження СОП для визначення шляхів впливу на здоров'я населення та його попередження шляхом створення глобальної системи моніторингу СОП, а тому забезпечення створення системи моніторингу СОП в Україні є важливою складовою державної системи екологічної безпеки.

## 2 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ ТА ОБСЯГІВ УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ СТІЙКІ ОРГАНІЧНІ ПОЛЮТАНТИ, НА ТЕРИТОРІЯХ ТА АКВАТОРІЇ, ЩО ПРИЛЕГЛІ ДО ОДЕСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Важливою складовою дисертаційного дослідження є аналіз джерел та обсягів СОП на території і акваторії, прилеглої до Одеської промислово-міської агломерації. Згідно зі Стокгольмською конвенцією, Україна має провести інвентаризацію ПХДД/Ф, ПХБ та ГХБ, встановивши всі можливі форми їх накопичення, джерела та обсяги утворення. Необхідно зауважити, що дана інформація має постійно оновлюватися, адже ПХБ можуть змінювати форму знаходження у навколишньому середовищі протягом свого життєвого циклу, а також перерозподілятися по природним середовищам та мігрувати на великі відстані.

Саме тому, першим кроком у вирішенні цього питання є встановлення обсягів накопичення СОП-вмісних відходів. Типовими представниками таких відходів є: 1) непридатні до використання та заборонені СОП-вмісні пестициди; 2) відпрацьоване електричне обладнання (переважно трансформатори та конденсатори); 3) відпрацьовані трансформаторні та конденсаторні рідини, які містять ПХБ; 4) різноманітні ємності, що забруднені ПХБ.

За даними відходами має вестися статистична звітність, яка базується на результатах щорічної інвентаризації даних СОП-вмісних речовин, проте наразі стан статистичної інформації та її доступність, на жаль, перебувають у незадовільному стані, що більш детально буде висвітлено у наступних підрозділах. Крім того, відбувається неконтрольоване та неінвентаризоване утворення СОП в результаті технічних процесів, описаних у наступному розділі, у яких СОП не є цільовим продуктом.

Враховуючи вищевикладену інформацію, СОП вимагають міжнародного, глобального контролю. На міжнародному рівні (в рамках ООН) основним правовим актом, що встановлює норми з охорони навколишнього

середовища і здоров'я населення від впливу СОП, є Стокгольмська конвенція про СОП, текст якої прийнято Конференцією повноважних представників 22 травня 2001 року у м. Стокгольм і який набув чинності 17 травня 2004 р. Згодом текст було змінено Конференцією Сторін на наступних засіданнях: четвертому (4 – 8 травня 2009 р.), п'ятому (25 – 29 квітня 2011 р.), шостому (28 квітня – 10 травня 2013 р.), сьомому (4 – 15 травня 2015 р.), восьмому (24 квітня – 5 травня 2017 р.) та дев'ятому (Женева, 29 квітня – 10 травня 2019 р.), після якого прийнято останню редакцію тексту конвенції [156]. На кожному засіданні до конвенції включалися нові представники СОП [157]. Її основними цілями є: скорочення використання СОП; припинення виробництва СОП; подальша повна ліквідація промислово виробничих СОП; зменшення ненавмисно утворених викидів СОП.

Україна також є однією зі сторін Стокгольмської конвенції, і 21 квітня 2007 року вона була ратифікована згідно із законом України «Про ратифікацію Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі» [158]. Згідно з цією конвенцією, СОП можна поділити на 2 групи:

- *отримані навмисно (цілеспрямовано)* для прямого використання у сільському господарстві, санітарно-епідеміологічному контролі, як рідини для конденсаторів тощо (у Стокгольмській конвенції це речовини, які знаходяться у Додатках А і В – ДДТ та інші різноманітні пестициди);

- *вироблені ненавмисно*, тобто побічні продукти високотемпературних технологічних процесів, які проходять у присутності хлору або інших галогенів (у Стокгольмській конвенції ці речовини вказані у Додатку С конвенції – ПХДД/Ф, ГХБ, ПХБ тощо).

Слід нагадати, що ПХДД/Ф – це речовини, які утворюються ненавмисно і ніколи не вироблялися цілеспрямовано як комерційний продукт, на відміну від ГХБ і ПХБ. Останні речовини також можуть утворюватися ненавмисно, але вони виготовлялися і досі виготовляються як цільовий продукт, наприклад, у якості діелектричних рідин для трансформаторів та конденсаторів [159]. При

цьому об'єм їх цільового утворення значно перевищує об'єм їх ненавмисного утворення.

Оскільки підвищеної уваги потребує оцінка стану системи поводження з непридатними до використання пестицидами, то нами було проведено аналіз нормативно-законодавчої бази, яка стосується інвентаризації наявних непридатних СОП-вмісних пестицидів на території Одеського регіону.

Станом на 11.05.2018 року за даними інвентаризації районних державних адміністрацій в Одеській області було обліковано 532,818 т непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин, розміщених на 66 складах та інших місцях зберігання. За даними Головного управління статистики в Одеській області наявні обсяги відходів непридатних пестицидів, що виявлені шляхом інвентаризації за 2010-2017 роки, містять СОП.

Значний інтерес представляє динаміка поводження з непридатними пестицидами. Нами було проаналізовано всі Регіональні доповіді про стан Одеської області за 2010-2018 роки. Станом на кінець 2010 року кількість накопичених непридатних пестицидів складала 1900,1 т та 4580 дм<sup>3</sup> [160].

Станом на кінець 2011 року зафіксовано 1326,853 т непридатних пестицидів (хоча за даними розрахунку, зробленого нами на основі даної інформації, було зафіксовано інше значення – 1318,263 т). У 2011 році за даними [161] виявлено ще 1276,574 т та знешкоджено 1858,411 т пестицидів.

Проте проведений нами аналіз показав, що у Регіональній доповіді за 2011 рік відсутнє значення 4580 дм<sup>3</sup>, яке було відмічене у доповіді за 2010 рік, а у операціях по знешкодженню непридатних пестицидів цей об'єм також не зафіксований, що дозволяє зробити висновок, що дані пестициди не були знешкоджені. Знайти будь-яку інформацію про цей об'єм пестицидів, на жаль, не вдалося, що може свідчити або про неякісне подання звітної статистичної інформації, або про незаконне видалення цієї частини пестицидів.

Постановою Кабінету Міністрів України від 25 липня 2012 р. № 589-р «Про затвердження плану заходів з виконання Стокгольмської конвенції про

стійкі органічні забруднювачі» [162] було затверджено план заходів та їх фінансування, направлені на виконання вимог Стокгольмської конвенції. У пункті 4 цього документу «Знешкодження накопичених непридатних до використання і заборонених до застосування хімічних засобів захисту рослин, промислових відходів групи стійких органічних забруднювачів» прописано чіткі заходи щодо розробки документації та вжиття заходів щодо ліквідації пестицидів, які відносяться до групи СОП.

Відносно Одеської області значний інтерес представляє підпункт 4.2 «Знешкодження і вивезення для знищення за межі України понад 1000 тон дихлородифеніл-дихлороетилену, накопичених у місцях захоронення поблизу с. Алтестове Біляївського району Одеської області та ліквідації зазначених місць захоронення», виконавцями якого були визначені Мінприроди, Мінздрав та Одеська обласна держадміністрація. Згідно з цим документом, Державним фондом охорони навколишнього природного середовища було виділено 42 400 тис. грн на виконання даного пункту, а фінансування та строки виконання заходів припали на 2012-2014 роки (2012 рік – 22 400 тис. грн., 2013 рік – 10 000 грн, 2014 рік – 10 000 грн).

У 2012 році за даними [163] було знешкоджено 921,9 т непридатних пестицидів, виявлено ще 46,12 т (у Іванівському (0,4 т), Комінтернівському (35,0 т), Красноокнянському (1,0 т) та Савранському (9,72 т) районах). Таким чином, на кінець року було зафіксовано 554,3 т непридатних пестицидів. За даними [163-165] операції по знешкодженню пестицидів не здійснювалися, проте формально Постанова КМУ № 589-р була виконана, так як стосувалася лише ліквідації складів непридатних пестицидів у Біляївському районі.

У результаті аналізу законодавчої бази нами було виявлено, що ліквідація непридатних пестицидів знайшла своє продовження у «Комплексній програмі охорони довкілля, раціонального використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки в Одеській області на 2014-2019 роки», зокрема у пункті 2.1.6 «Проведення заходів щодо знищення на території Одеської області непридатних до використання хімічних засобів

захисту рослин». Згідно до цієї програми на виконання цього пункту на 2018 рік виділено 26 278 тис. грн [166].

Відмітимо, що після прийняття програми у 2014-2015 роках дещо та покращилася форма подання статистичної інформації та з'являється інформація про кількість та стан складів з непридатними пестицидами в Одеській області [165, 167]. Проте з 2016 року якість цієї інформації значно погіршується, і у Регіональних доповідях згадується інформація лише про загальну масу та кількість складів пестицидів на території області без деталізації інформації по районах [168-170].

У 2014 році була здійснена спроба співпраці з фірмою «ЕКО-ТОР Sp. Z o.o.» (Польща) у питанні «забезпечення екологічно безпечного збирання, перевезення, зберігання, оброблення та знешкодження накопичених на території Одеської області непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин, у тому числі підготовка та вивезення за межі України у кількості 514,3 тон. Проте через певні процедурні порушення при веденні конкурсних торгів було розпочато судову справу. Не дивлячись на те, що товариство з обмеженою відповідальністю «Сучасні екологічні інновації» подала скаргу, та на підставі рішення суду було встановлено, що порушення екологічного законодавства немає, а є лише певні процедурні неточності при поданні документів, і співпраця з фірмою «ЕКО-ТОР Sp. Z o.o.» може бути продовжена після усунення процедурних неточностей [171], інформації про продовження співробітництва немає, а кількість наявних пестицидів залишилася фактично незмінною.

У 2018 році за розпорядженням голови Одеської обласної адміністрації № 396/А-2018 № 396/А-2018 «Про проведення інвентаризації місць накопичення заборонених і непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин» [172] було встановлено, що на території Одеської області залишилося приблизно 533 тони непридатних пестицидів.

Певний інтерес представляє динаміка накопичення непридатних пестицидів. На рисунку 2.1 представлено інформацію про масу непридатних



пестицидів, які зберігаються на території Одеської області та кількість складів, на яких вони локалізовані за 2014-2018 роки.

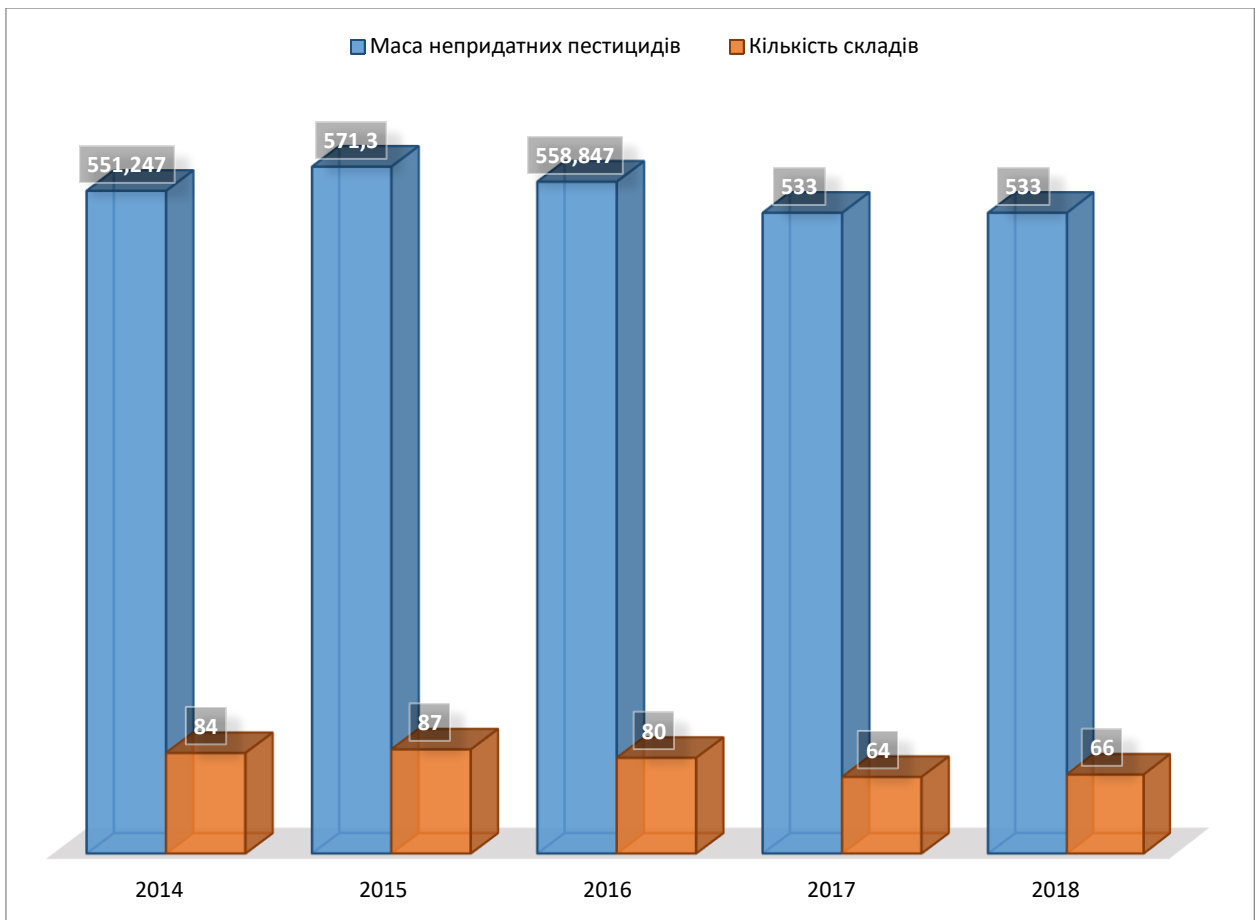


Рисунок 2.1 – Динаміка накопичення непридатних пестицидів та кількості складів для їх зберігання

Таким чином, з 2015 року маса непридатних пестицидів, що зберігається на складах, дещо зменшується попри відсутності процедур їх знешкодження. Враховуючи, що більшість складів з цими пестицидами знаходяться у незадовільному стані, це може свідчити про неконтрольоване потрапляння пестицидів у навколишнє середовище. Також відмітимо, що у 2017-2018 роках маса пестицидів подається приблизно.

Також слід зазначити, що завдання програми по знешкодженню непридатних пестицидів не було виконане. На сайті Департаменту екології та природних ресурсів Одеської державної обласної адміністрації було

опубліковано звіт [173], інформації про виконання пункту 2.1.6 програми у цьому звіті немає (навіть серед заходів, які невиконані через брак фінансування).

У 2019 році була прийнята «Одеська регіональна комплексна програма з охорони довкілля на 2020-2021 рр.», де у пункті 4.1 на 2021 рік виділено 37,5 млн грн на забезпечення заходів щодо екологічно-безпечного збирання та знешкодження непридатних пестицидів [174]. Проте наразі перевірити обсяг виконаних робіт не є можливим.

Опираючись на [170], нами було визначено масу пестицидів, які зберігаються на складах у кожному районі станом на 2018 рік, яка приходить на 1 мешканця конкретного району. Виходячи з того, що більшість з цих складів знаходяться у незадовільному стані, внаслідок чого може відбуватися неконтрольоване потрапляння цих пестицидів у НС, розраховані маси пестицидів теоретично можуть потрапляти у організми мешканців міста протягом життя.

Як показано у таблиці 2.1, найбільша кількість пестицидів у навколишньому середовищі приходить на Савранський район (2,660 кг/людину), де 10 з 10 складів знаходяться у незадовільному стані, а у 9 з 10 складах пестициди знаходяться на бетонній підлозі насипом, змішані із розбитою паперовою та целофановою мішкотарою; Біляївський район (2,47 кг/людину), де 5 із 8 складів знаходяться у незадовільному стані; Кодимський район (2,082 кг/людину), де 5 з 5 складів знаходяться у незадовільному стані; Любашівський район (1,197 кг/людину), де 6 складів знаходяться у незадовільному стані, де одне з приміщень зруйновано повністю, 3 – частково. Це свідчить про необхідність негайного прийняття заходів щодо знешкодження наявних пестицидів з першочерговим пріоритетом на вищезгадані 4 райони.

Таблиця 2.1 – Маса пестицидів у перерахунку на 1 жителя району Одеської області, 2018 рік

Район	Маса пестицидів, т	Чисельність населення, чол	Маса пестицидів на 1 жителя, кг
Савранський	50.000	18799	2.660
Біляївський	199.117	80599	2.470
Кодимський	60.400	29017	2.082
Любашівський	36.190	30227	1.197
Подільський	23.382	26359	0.887
Великомихайлівський	26.000	30720	0.846
Ізмаїльський	32.000	51381	0.623
Тарутинський	18.000	41150	0.437
Саратський	18.800	44888	0.419
Окнянський	8.093	20013	0.404
Кілійський	14.606	51725	0.282
Лиманський	18.000	70979	0.254
Миколаївський	3.270	15914	0.205
Іванівський	4.700	26385	0.178
Ананьївський	3.000	26464	0.113
Овідіопольський	7.260	82603	0.088
Березівський	2.000	33560	0.060
Білгород-Дністровський	3.500	60357	0.058
Арцизький	2.000	44915	0.045
Болградський	2.500	68252	0.037
Балтський	0.000	8655	0.000
Ренійський	0.000	37019	0.000
Роздільнянський	0.000	58027	0.000
Татарбунарський	0.000	38761	0.000
Захарівський	0.000	20088	0.000
Ширяївський	0.000	26882	0.000

Згідно зі Стокгольмською конвенцією, Україна має чіткі зобов'язання у сфері поводження з обладнанням, яке містить ПХБ, та чіткі строки їх виконання. Зокрема, у [175] були запропоновані наступні строки, які відповідають вимогам Стокгольмської конвенції:

1. Припинити використання ПХБ в обладнанні до 2025 р. згідно з такими пріоритетами: виявити (до 12.2010 р.), промаркувати (до 12.2011 р.) і припинити експлуатацію обладнання, що містить ПХБ в концентрації більше 10 % або ПХБ в кількості 0,05 % і в об'ємі більше 5 л (до 12.2017 р.); прагнути

виявити наявність і припинити експлуатацію обладнання, що містить більше 0,005 % ПХБ і в об'ємі більше 0,05 л (до 12.2025 р.).

2. Забезпечити екологічно безпечне видалення рідин, що містять ПХБ, і забрудненого цими речовинами обладнання при концентрації ПХБ вище 0,005% не пізніше 12.2025 р.

3. Забезпечити знешкодження екологічно безпечним способом рідин, що містять ПХБ і забруднене ними обладнання не пізніше 12.2028 р.

4. Виявити ділянки, забруднені ПХБ, провести комплекс робіт з метою їх очищення і повернення в екологічно безпечний стан (з 01.2016 р.)

Не дивлячись на встановлені строки, вказані задачі не були виконані. Методична база, яка була необхідна для виконання задач з крайніми строками 2010 року, затверджується або знаходиться у стадії проєктування станом на 2021 рік.

– Наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України №668 від 12 жовтня 2021 року «Про затвердження Методичних рекомендацій щодо визначення територій, що містять стійкі органічні забруднювачі» [176] було затверджено «Методичних рекомендацій щодо визначення територій, що містять стійкі органічні забруднювачі» [177];

– Розроблено проєкт Технічного регламенту поводження з поліхлорованими дифенілами (ПХД);

– Розроблено проєкт «Настанов з екологічно обґрунтованого поводження з поліхлорованими дифенілами (ПХД)»;

– Видано методичний посібник «Визначення шляхів екологічно обґрунтованого видалення ПХД в Україні», 2018 рік [178].

Інвентаризація ПХБ-вмісного обладнання на території України була здійснена у рамках проєкту ГЕФ/ЮНЕП «Забезпечення заходів з розробки Національного плану виконання в Україні Стокгольмської конвенції про СОЗР» у 2004 р. [179]. Поки що це єдина масштабна інвентаризація такого обладнання в Україні, після якої ці данні лише уточнювали. У «Національному плані виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднюючі

речовини», представлено данні станом на 2009 р., які на сьогодні є найбільш актуальними. До обладнання, яке містить ПХБ, відносяться трансформатори та конденсатори. Згідно з [175], в Україні наступні господарські комплекси зосереджують у собі основні кількості ПХБ:

– ПХБ у трансформаторах: промисловий комплекс (75,9%); паливно-енергетичний комплекс (3,98%); транспорт (0,82%); інші галузі (19,3%)



Рисунок 2.2 – Внесок господарських комплексів у загальну кількість ПХБ, що міститься у трансформаторах за результатами інвентаризації (станом на 2005 рік)

– ПХБ у конденсаторах: паливно-енергетичний комплекс – 39,5%; промисловий комплекс – 35,9%; транспорт – 2,3%; інші галузі – 22,3% (рис. 2.3)

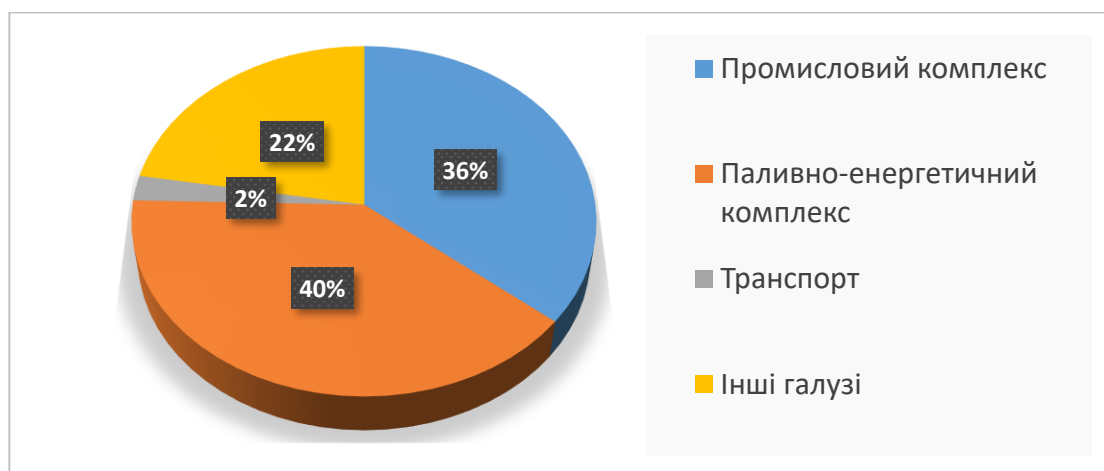


Рисунок 2.3 – Внесок господарських комплексів у загальну кількість ПХБ, що міститься у конденсаторах за результатами інвентаризації (станом на 2005 рік)

– Синтетичні рідини з ПХБ: промисловий комплекс –78,7%; транспорт –4%; паливно-енергетичний комплекс – 0%; інші галузі –17,3% (рис. 2.4).

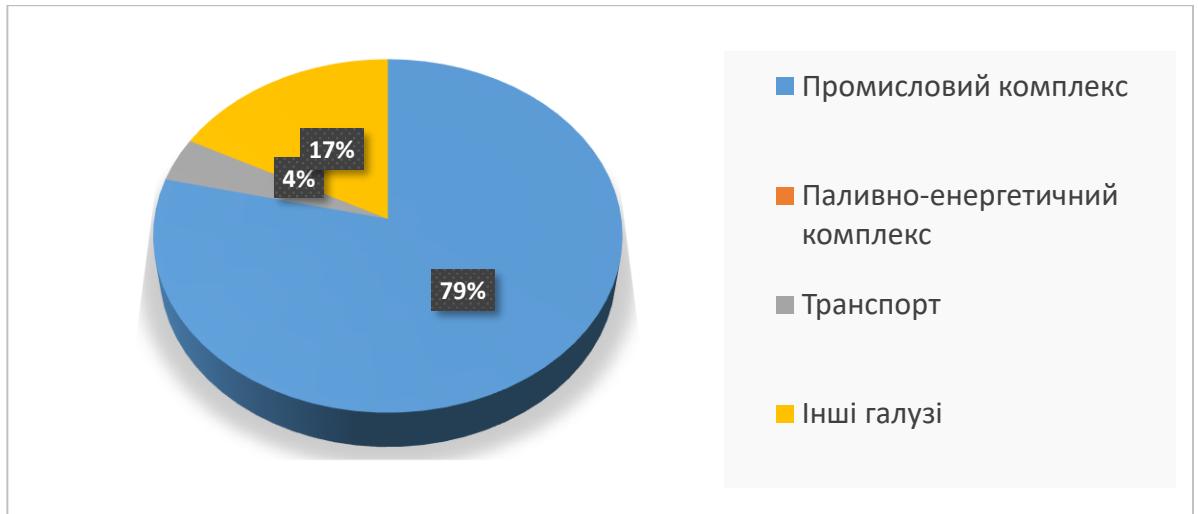


Рисунок 2.4 – Внесок господарських комплексів у загальну кількість ПХБ, що міститься у синтетичних рідинах за результатами інвентаризації (станом на 2005 рік)

За даними інвентаризації, Одеська область є однією з найменших за наявністю ПХБ у конденсаторах, трансформаторах та синтетичних рідинах. На території області знаходиться 34360 кг ПХБ в трансформаторах, що становить 1,8% і 31673 кг ПХБ в конденсаторах, що становить 1,5%, відповідно від усієї кількості в Україні. Синтетичних рідин, до складу яких входить ПХБ, на території області не виявлено. У Національному плані зазначено, що за оцінками експертів, наведені дані про масу ПХБ у конденсаторах занижені у 1,5-3 рази. Ці оцінки спираються, зокрема, на порівнянні промислових та економічних показників України, а не на результати ґрунтовних експериментальних розрахунків вмісту ПХБ в обладнанні.

Також варто зауважити, що ПХБ-вмісні конденсатори та трансформатори ніколи не виготовлялися на території України, а були завезені та розпочали термін експлуатації ще у радянські часи. Їх виготовлення на території СРСР припинилося ще у 1995 р. На той час питання екологічно

обґрунтованого поводження із відходами цього обладнання не поставало, а усі колишні стандарти були направлені на подовження терміну експлуатації та технологічних характеристик рідин у цьому обладнанні, тому відповідні установки і технології утилізації та знешкодження цього виду відходу розроблено та впроваджено не було.

Це обладнання експлуатується і до сьогодні, частина рідин у обладнанні протермінована та потребує негайного знешкодження, але немає і натяку на ґрунтовну розробку способів поводження з цими рідинами після виходу з ладу обладнання або при заміні його на більш сучасне вчинене відповідно до вимог Стокгольмської та Базельської конвенцій. Це все ускладнюється тим, що на підприємствах не ведеться систематичний облік ПХБ-вмісного устаткування, матеріалів тощо, особливо того, що виводилося з експлуатації, демонтувалося і зберігалось. Більш того, трансформатори і конденсатори є у кожній одиниці електротранспорту і на лініях електропередачі, а, відповідно, ці види відходів потрапляють під сферу дії Стокгольмської та Базельської конвенцій та потребують екологічно обґрунтованого поводження.

Згідно з методикою [18], електричне обладнання є одним з основних джерел потрапляння ПХБ у НС, переважно від трансформаторів та конденсаторів. Саме тому у методиці встановлено розрахункові коефіцієнти, які дозволяють розрахувати масу ПХБ, яка надходить у навколишнє середовище під час витоків ПХБ від трансформаторів та конденсаторів. Більш того, рівень 2 методики дозволяє нам розрахувати не лише сумарні витoki від даного обладнання, а і виокремити ті маси ПХБ, які поступають у ґрунт та атмосферне повітря. Подібний розрахунок зроблено для всіх районів Одеської області та наведено у таблиці 2.2.

Таким чином, нами визначено, що на території Одеської області внаслідок протікання трансформаторів та конденсаторів витікає 267,18 кг ПХБ, з яких 844,29 г потрапляє безпосередньо до ґрунту та атмосферного повітря. Варто відмітити, що більша частина витоків ПХБ утворюється від конденсаторів і поступає у ґрунтове середовище (рис. 2.5).

Таблиця 2.2 – Надходження ПХБ у навколишнє середовище під час витоків ПХБ-вмісних рідин від трансформаторів та конденсаторів у районах Одеської області за 2017 рік

Район	Чисельність населення, чол	Сумарні витoki, г	Трансформатори		Конденсатори		Загальний внесок, %
			Витоки у ґрунт, г	Викиди ПХБ, г	Витоки у ґрунт, г	Викиди ПХБ, г	
м. Одеса	1011494	131494.22	39.448	7.890	262.988	105.195	49.2
Овідіопольський	82603	10738.39	3.222	0.644	21.477	8.591	4.0
Біляївський	80599	10477.87	3.143	0.629	20.956	8.382	3.9
Лиманський	70979	9227.27	2.768	0.554	18.455	7.382	3.5
Болградський	68252	8872.76	2.662	0.532	17.746	7.098	3.3
Білгород-Дністровський	60357	7846.41	2.354	0.471	15.693	6.277	2.9
Роздільнянський	58027	7543.51	2.263	0.453	15.087	6.035	2.8
Кілійський	51725	6724.25	2.017	0.403	13.449	5.379	2.5
Ізмаїльський	51381	6679.53	2.004	0.401	13.359	5.344	2.5
Арцизький	44915	5838.95	1.752	0.350	11.678	4.671	2.2
Саратський	44888	5835.44	1.751	0.350	11.671	4.668	2.2
Тарутинський	41150	5349.5	1.605	0.321	10.699	4.280	2.0
Татарбунарський	38761	5038.93	1.512	0.302	10.078	4.031	1.9
Ренійський	37019	4812.47	1.444	0.289	9.625	3.850	1.8
Березівський	33560	4362.8	1.309	0.262	8.726	3.490	1.6
Великомихайлівський	30720	3993.6	1.198	0.240	7.987	3.195	1.5
Любашівський	30227	3929.51	1.179	0.236	7.859	3.144	1.5
Кодимський	29017	3772.21	1.132	0.226	7.544	3.018	1.4
Ширяївський	26882	3494.66	1.048	0.210	6.989	2.796	1.3
Ананьївський	26464	3440.32	1.032	0.206	6.881	2.752	1.3
Іванівський	26385	3430.05	1.029	0.206	6.860	2.744	1.3
Подільський	26359	3426.67	1.028	0.206	6.853	2.741	1.3
Захарівський	20088	2611.44	0.783	0.157	5.223	2.089	1.0
Окнянський	20013	2601.69	0.781	0.156	5.203	2.081	1.0
Савранський	18799	2443.87	0.733	0.147	4.888	1.955	0.9
Миколаївський	15914	2068.82	0.621	0.124	4.138	1.655	0.8
Балтський	8655	1125.15	0.338	0.068	2.250	0.900	0.4
Всього	2055233	267180.29	80.154	16.031	534.361	213.744	100.0

При цьому варто відмітити, що внесок м. Одеса складає, за даними розрахунку, 49,2%, що вказує на необхідність розгляду саме Одеської агломерації як основного об'єкту наявності ПХБ в Одеській області.



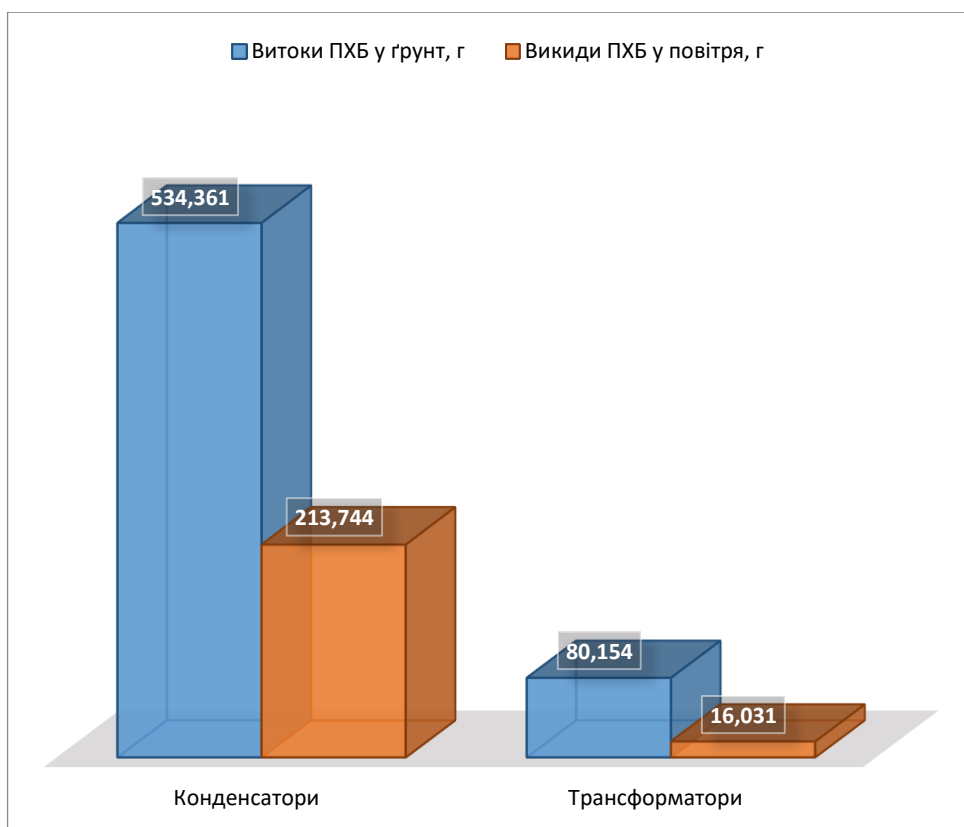


Рисунок 2.5 - Перерозподіл у навколишньому середовищі надходження ПХБ, внаслідок витоку від трансформаторів та конденсаторів на території Одеської області за 2017 рік

Основними СОП, які надходять до морського середовища, є ПХБ та ГХБ. За багаторічний період інтенсивного використання ПХБ в промисловості в багатьох країнах світу величезні кількості цих сполук забруднювали навколишнє природне середовище (НПС). 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 [180], в морському середовищі зосереджено понад 98% від загальної кількості ПХБ.

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 токсикологічні властивості. ГХБ використовувався

як інсектицид і фунгіцид. Суміші ГХБ з іншими препаратами застосовувалися для протруювання насіння зернових культур. Використання ГХБ в якості препарату для захисту рослин було заборонено в країнах ЄС 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 НС – 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 [181]. Тому важливою задачею є оцінка забруднення ПХБ і ГХБ морського середовища північно-західної частини Чорного моря, яку можна зробити лише за допомогою даних експериментальних аналізів проб води. Вихідні дані для нашої роботи ґрунтуються на дослідженнях, проведених в Українському науковому центрі екології моря. Вміст ПХБ і ГХБ визначався за допомогою методик Агентства захисту навколишнього середовища США (ЕРА-3545А, 3630С, 8081, 8082А, 8275А). Вміст цих стійких органічних поллютантів визначався в поверхневому шарі морської води, донних відкладах та в

морських організмах та опубліковані у вигляді окремої статті при участі автора [105], основні положення якої наведені нижче.

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

$$K_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ГДК_i}}{m}, \text{ або } K_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ЕН_i}}{m}, \quad (2.1)$$

де  $C_i$  – концентрація  $i$ -ї забруднюючої речовини;

$ГДК_i$  – гранично допустима концентрація  $i$ -ї забруднювальної речовини (відповідно директиві ЄС 2013/39/EU (MAC-EQS)), або гранично допустима концентрація (відповідно українського законодавства);

$ЕН_i$  – значення екологічного нормативу  $i$ -ї забруднювальної речовини;

$n$  – кількість забруднювальних речовини;

$m$  – кількість вимірювань.

Величина  $K_3$  відображає концентрацію забруднювальної 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 2.3.

Таблиця 2.3 – Екологічний стан відповідно до значень  $K_3$  забруднювальної речовини та об'єкту дослідження (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

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 ПХБ під час експедицій, проведених Українським науковим центром екології моря. Для зручності опрацювання матеріалів,  $K_3$  знаходився по відношенню до середніх значень концентрацій забруднювальних речовин для кожного з водних об'єктів. Результати розрахунків та екологічна оцінка морської води для кожного з водних об'єктів наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Стан морської води за вмістом суми ПХБ у (AR-1254, Ar-1260) в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

AR-1254 нг/дм <sup>3</sup>	EH, нг/дм <sup>3</sup>	$K_3$	Екологічний стан	AR-1260 нг/дм <sup>3</sup>	EH, нг/дм <sup>3</sup>	$K_3$	Стан мор. 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

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 затоки; 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/дм<sup>3</sup>, що набагато вище глобального фону ПХБ в морській воді (0,5-2,0 нг/дм<sup>3</sup>) та відповідає  $K_z = 4,44$ , 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 2.5.

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.

Таблиця 2.5 – Стан морської води за вмістом ГХБ в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

ГХБ, нг/дм <sup>3</sup>	ЕН, нг/дм <sup>3</sup>	$K_3$	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

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 цьому 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. 2.6, 2.7).

Таблиця 2.6 – Стан донних відкладів за вмістом за вмістом суми ПХБ (AR-1254, AR-1260) в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

AR-1254 нг/г	ЕН, нг/г	$K_z$	Екологічний стан	AR-1260 нг/г	ЕН, нг/г	$K_z$	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

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.

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 острову Зміїний (червень 2017 р.) показав їх «задовільний» стан, а у Дунайському районі (листопад 2017 р.) – «добрий стан».

Таблиця 2.7 – Стан донних відкладів за вмістом за вмістом ГХБ в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Середня концентрація ГХБ, нг/г	ЕН, нг/г	$K_z$	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

Дані, наведені у таблиці 2.7, 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.

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 [182], у морських продуктах оцінюється вміст ПХДД/Ф, ДППХБ та суми деяких індивідуальних недіоксиноподібних ПХБ (НДППХБ). 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. 2.8).

За результатами, наведеними у таблиці 2.8, 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».

Таблиця 2.8 – 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 <sub>z</sub>	Стан біоти
		ПХБ 28	ПХБ 52	ПХБ 101	ПХБ 138	ПХБ 153	ПХБ 180			
Філофорне поле Зернова, квітень 2017 р.										
4ph	Мідія	22,7	21,9	16,6	12,1	10,5	1,93	85,73	1,14	Задовільний
4a ph	Мідія	12,5	13,5	12,4	8,36	8,99	2,09	57,84	0,77	Добрий
Філофорне поле Зернова, липень 2017 р.										
10ph	Мідія	4,20	4,84	11,2	15,2	0	6,35	41,79	0,56	Добрий
9ph	Мідія	0	0	0	0	66,0	31,7	97,70	1,30	Задовільний
4ph	Мідія	0,53	0	0	50,9	37,6	15,2	104,23	1,39	Задовільний
Філофорне поле Зернова, серпень 2017 р.										
4ph	Мідія	0,29	0	0	1,97	3,87	5,20	11,33	0,15	Дуже добрий.
10ph	Мідія	1,63	0	0	0,13	2,80	0,58	5,14	0,07	Дуже добрий
11ph	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 р.)		0	0	0	20,8	17,0	0	37,80	0,50	Добрий
Рапана (4 р.)		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

Для ГХБ доцільно використати затверджене у ЄС значення Environmental quality standard (MAC-EQS), яке для ГХБ в біоті становить 10 нг/г. З використанням цього значення виконано оцінку стану морської біоти (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Стан морської біоти за вмістом ГХБ у в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Станція	Широта	Довгота	Вид біоти	ГХБ, нг/г	$K_3$	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

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 4ph у квітні та серпні, 9ph 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.

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 2.10 та 2.11.

Таблиця 2.10 – 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	
	$K_z$ заг	Екологічний стан	$K_z$ 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

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 поліутантів у морське середовище протягом різних відрізків часу.

Таблиця 2.11 – Стан морської біоти за вмістом ПХБ та ГХБ у в деяких районах північно-західної частини Чорного моря

Станція	Вид біоти	$K_{з заг}$	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

Таким чином, екологічний стан морської води за  $K_{з заг}$  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».

**Висновки до розділу 2:** У розділі наведені результати аналізу джерел та обсягів утворення відходів, які містять стійкі органічні поллютанти, на території Одеського регіону. Виходячи з вище викладеного можна зробити такі висновки:

- існуючої в Україні нормативно-законодавчої та методичної бази недостатньо для ефективного виконання вимог Стокгольмської конвенції;

- програма щодо знешкодження непридатних СОП-вмісних пестицидів в Одеській області не була виконана у повній мірі, вони зберігаються без урахування вимог екологічної безпеки на більшості з наявних складів, та є можливим джерелом негативного впливу на населення районів, в яких СОП-вмісні пестициди локалізуються;

- найбільша питома маса непридатних СОП-вмісних пестицидів припадає на жителів Савранського (2,660 кг/людину), Біляївського (2,47 кг/людину), Кодимського (2,082 кг/людину) та Любашівського (1,197 кг/людину) районів, які мають стати пріоритетними під час виконання програми по їх знешкодженню;

- найбільший внесок у надходження ПХБ від електричного обладнання припадає на Одесу, яке складає 49,2% від загальної маси ПХБ, що надходять у довкілля від даного джерела, а тому виконання програми по вилученню з використання обладнання, яке містить ПХБ в Одеській області та його знешкодження, має починатися з Одеси;

- згідно до вимог Стокгольмської конвенції, маса ПХБ-вмісних відходів, які мають бути утилізовані до 2025 року складатиме щонайменше 61757 кг, і абсолютно весь обсяг цих відходів має бути знешкоджений до кінця 2028 року;

- терміни по виконанню вимог Стокгольмської конвенції є дуже стислими, а заходи, реалізовані з моменту останнього звіту про виконання Стокгольмської конвенції (2011 рік) є недостатніми для того, щоб навіть розпочати ефективну роботу у напрямку виконання вимог даної конвенції;

- в Україні накопився певний досвід щодо розробки методів знешкодження відходів, які містять СОП, зокрема ПХБ, проте наявного

переліку методів недостатньо, щоб реалізувати ефективну систему поводження з відходами, які містять СОП;

– стан морської води у більшості випадків класифікується як «дуже добрий», а стан морської біоти у більшості випадків відповідає класам якості «добрий» та «дуже добрий»;

– 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 СОП 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.

### 3 ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДХОДІВ ДО ОЦІНКИ ОБСЯГІВ ГЕНЕРАЦІЇ НЕНАВМИСНО УТВОРЕНИХ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ

Наявність методики розрахунку утворення ненавмисно утворених СОП є важливою умовою для забезпечення інвентаризації та моніторингу забруднення навколишнього середовища цими речовинами, а саме:

- забезпечення інструментального моніторингу забруднення НС ненавмисно утвореними СОП є дуже затратним та важко здійсненим в сучасних економічних умовах;

- продукування ненавмисно утворених СОП є процесом неконтрольованим та безперервним, тому данні інвентаризації СОП мають оновлюватися постійно з врахуванням специфіки джерел утворення цих речовин;

- розрахункові методики базуються на даних експериментальних досліджень, тому результати, які отримуються при використанні цих методик, мають достатньо високу точність;

- розрахункові методики [18] і [183] затверджені на міжнародному рівні, а тому результати, які отримані з використанням цих методик, є репрезентативними та можуть бути використані для міжнародної звітності, зокрема, для формування звітів про виконання Стокгольмської конвенції.

У наших дослідженнях було розглянуто всі наявні офіційні методики розрахунку ненавмисного утворення СОП, в результаті чого було виділено основні та найбільш повні, а саме: «Методичне керівництво по виявленню та кількісній оцінці діоксинів, фуранів та інших ненавмисно утворених СОП» [183]; Методика інвентаризації викидів ЕМЕР [18].

У основі всіх офіційних методик розрахунку лежить поняття коефіцієнту (фактору) емісії, який представляє собою експериментально встановлене числове значення, характерне для технологічного джерела ненавмисного продукування СОП, та відображає масу утворення цих речовин на одиницю



маси використаної у технологічному процесі сировини або виготовленої продукції.

Для більшості основних технологічних процесів, які супроводжуються утворенням СОП, що перелічено у Додатку С Стокгольмської конвенції, встановлено відповідні фактори емісії, які наведені у методиках [18] та [183]. Ненавмисне утворення СОП з використанням цих коефіцієнтів розраховується за формулою:

$$E_{ЗР} = M_{\text{прод}} \cdot \Phi E_{ЗР}, \text{ або } E_{ЗР} = M_{\text{сир}} \cdot \Phi E_{ЗР} \quad (3.1)$$

де  $\Phi E_{ЗР}$  – фактор емісії ЗР;

$E_{ЗР}$  – ненавмисне утворення СОП у одиницях маси;

$M_{\text{прод}}$  – маса продукції, технологічний процес виробництва якої передбачає ненавмисне утворення СОП;

$M_{\text{сир}}$  – маса спожитої сировини, технологічний процес використання якої передбачає ненавмисне утворення СОП.

У нашій роботі [184] наочно продемонстровано, що окреме використання цих методик не дає змогу в повній мірі оцінити ненавмисне утворення СОП. Принципові відмінності методик наведено у таблиці 3.1.

Як видно з таблиці 3.1 та результатів [184], обидві методики є взаємодоповнювальними та не суперечать одна одній. Саме використання двох методик одночасно дає більш повну характеристику надходження ненавмисно утворених СОП у навколишнє середовище. Проте, навіть використання цих методик одночасно не дає змогу врахувати кумулятивний ефект цих речовин та їх стійкість у навколишньому середовищі. Міжнародна звітність передбачає представлення результатів моніторингу на основі щорічних даних розрахунку продукування цих речовин, але, на нашу думку, такий підхід є невірним, адже він не враховує ефект накопичення СОП у НС.

Таблиця 3.1 – Принципові відмінності основних офіційних методик розрахунку ненавмисного утворення СОП

Критерій	Методика ЕМЕР [18]	Методичне керівництво [183]
Ненавмисно утворені СОП, які дозволяє розрахувати методика	ПХБ, ГХБ, ПХДД/Ф	ПХДД/Ф
Можливість врахування розподілу ненавмисно утворених СОП по середовищам	Не передбачено	Передбачено для більшості джерел
Можливість врахування повного різноманіття джерел ненавмисного утворення СОП (чи для всіх джерел, наведених у методиці, приведено ФЕ)	ФЕ наведено не для всіх джерел	ФЕ наведено для всіх джерел
Одиниці вимірювання результатів, отриманих при використанні методики	г	г ТЕ ТХДД

Таким чином, дані щорічної інвентаризації будуть демонструвати хибний результат, який відобразатиме лише утворення цих речовин на поточний рік, а не результати інвентаризації станом на рік, який розглядається. Тому основним кроком у вдосконаленні наявних методик було саме врахування кумулятивного ефекту СОП. Як відомо, напіврозпад будь-якої забруднюючої речовини відбувається за експоненціальним законом з врахуванням періоду її напіврозпаду. На основі цього, рівняння напіврозпаду СОП буде мати вигляд:

$$A_t = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.2)$$

де  $A_t$  – маса СОП після напіврозпаду за період часу  $t$ ;

$A$  – вихідна маса СОП;

$t$  – проміжок часу, що розглядається;

$\tau$  – період часу, за який концентрація зменшиться у  $e$  разів.

Важливою складовою цієї формули є величина періоду напіврозпаду ПХДД/Ф. Чисельна кількість токсико-кінетичних досліджень показують, що залежно від середовища та умов навколишнього середовища період

напіврозпаду ТХДД у НС може складати від 1 до 50 років [185-187]. Зокрема, під постійною інтенсивною дією прямих сонячних променів період напіврозпаду може складати 1-3 роки, а у глибоких шарах ґрунтового покриву період напіврозпаду може сягати і 50 років [187]. Тому прийнято вважати, що у середньому період піврозпаду ПХДД/Ф у перерахунку на ТЕ ТХДД у НС складає 10 років. Тому у формулі 3.2  $\tau$  (ПХДД/Ф) дорівнює 14.5 років.

Таким чином, запропонований нами вдосконалений підхід до розрахунку ненавмисного утворення СОП з урахуванням кумулятивного ефекту має основні переваги:

- дозволяє врахувати всі основні джерела ненавмисного утворення СОП на основі узагальнених даних основних офіційних методик, які покладені в основу формування звітності про виконання Стокгольмської конвенції;

- враховує специфіку цих речовин та дозволяє врахувати ефект їх накопичення, внаслідок чого отримані результати відображають реальну картину наявності накопичених СОП у довкіллі;

- визначення накопичених мас СОП дозволить забезпечити якісну систему моніторингу СОП в Україні, адже визначені величини показують не лише річні маси СОП, а їх фактичне значення на розглядаємий рік.

Даний підхід запатентовано нами у вигляді твору науково-практичного характеру [188].

На сьогоднішній день відсутня будь-яка можливість автоматизованого розрахунку кількостей стійких органічних полютантів з врахуванням їх кумулятивного ефекту та періодів напіврозпаду. Саме тому авторами було обґрунтований підхід до розробки мобільного застосунку, який дозволить автоматизувати розрахунки обсягів надходження та накопичення СОП у довкілля Одеської ПМА. При участі В.Б. Рольщикова (Одеський державний екологічний університет) розроблений застосунок «PCDD\_PCDF\_Calcualte\_and\_Draw» для розрахунку надходження та накопичення СОП у довкілля Одеської ПМА.

Відмітимо, що згідно зі змінами в українському законодавстві [189], прийнято нове визначення та територіальний розріз «агломерації» – територія з населенням понад 250 тис. осіб, яка визначена для цілей моніторингу та управління якістю атмосферного повітря. Тому, згідно цих вимог розробка мобільного застосунку для розрахунку утворення і накопичення СОП орієнтовано лише на територією міста Одеса.

Слід зазначити, що застосунок розраховує утворення і накопичення найнебезпечніших з представників класу СОП – ПХДД/Ф. Це пояснюється тим, що за допомогою токсикологічних еквівалентів (ТЕ) можна перейти від мас ТЕ ПХДД до мас ТЕ будь-яких діоксиноподібних СОП.

Встановлено, що основними джерелами ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА є: спалювання органічного палива стаціонарними та пересувними джерелами забруднення; виробництво будівельних матеріалів; відкриті звалища твердих побутових відходів; копчення м'ясних і рибних продуктів; функціонування крематоріїв; куріння тютюнових виробів; функціонування міської системи каналізації.

З вказаних вище джерел нами було виділено 2 групи, що було покладено в основу розрахункового апарату застосунку:

– спалювання органічного палива пересувними джерелами забруднення (70-80% забруднення повітряного басейну Одеської ПМА припадає на автомобільний транспорт, та розрахунок спалювання органічного палива робиться лише для бензинового та дизельного палива):

– функціонування міської системи каналізації як основного джерела забруднення водного середовища Одеської ПМА (розрахунок проводиться для стічних вод, що скидаються після очищення та тих, що скидаються без очищення; для тих стічних вод, що проходять процедуру очищення, застосунком передбачено і розрахунок обсягів ПХДД/Ф, які накопичені у складі активного мулу, який на міських очисних спорудах не утилізується).

Таким чином, застосунок демонструє накопичення ПХДД/Ф за трьома основними напрямками надходження у НС: 1) атмосферне повітря (від

пересувних джерел); 2) водне середовище (скидання стічних вод); 3) ґрунтове середовище (складування активного мулу). Надходження та накопичення ПХДД/Ф від інших категорій джерел можуть бути розраховані аналогічно.

Застосунок має простий у використанні функціонал. Після запуску програми користувач може продовжити роботу або зупинити роботу застосування. Якщо ж роботу все таки продовжено, то потрібно обрати одну з чотирьох вкладок, а саме: «База даних»; «Таблиця результатів»; «Графік»; «Коефіцієнти емісії».

При виборі «Бази даних» (БД), користувачу надається вибір додати нове місто, видалити існуюче місто або продовжити роботу з тими містами, які вже є в БД. Далі потрібно обрати місто зі списку і обрати дію: а) додати дані забруднень для обраного міста у БД; б) видалити дані забруднень для обраного міста з БД; в) змінити дані забруднень для обраного міста у БД.

При виборі вкладки «Таблиця результатів» потрібно обрати місто, після чого застосунок покаже результати в таблиці.

На вкладці «Графік» користувачу потрібно обрати місто та тип забруднення, щоб побудувати графік.

При виборі вкладки «Коефіцієнти емісії» є можливість змінити коефіцієнти емісії.

Також програма має зручний інтерфейс, зручність та функціональність якого розглянемо на прикладі використання програми (чисельні значення, які вводяться у поля, є довільними). На першій вкладці (рис. 3.1) потрібно додати місто (в нашому випадку, м. Одеса), а потім вписати чисельні характеристики у відповідні поля.

Значення вводяться у тих одиницях вимірювання, в яких формується офіційна статистична звітність в Україні.

My\_Application

-Выбрать-

Місто

Одеса

Рік 2000

Бензин 212

Дизель 2

Очищені стічні води 2

Неочищені стічні води 232

Активний мул 2

ДОДАТИ ЗМІНИТИ ВИДАЛИТИ ОЧИСТИТИ

Рисунок 3.1 – Головна сторінка

Перейшовши до вкладки «Таблиця результатів», можна побачити кількісні характеристики ПХДД і ПХДФ, що надійшли від різних джерел забруднення до НС у обраному місті (рис. 3.2).

My\_Application

-Выбрать-

Одеса

Год	Бензин	Дизель	Сточные воды оч.	Сточные воды
2000	212	2	2	232
2001	1677	6686	86868	868

ОБРАТИ

Рисунок 3.2 – Вкладка «Таблиця результатів»

Також у користувача є можливість представити одержані результати у графічному вигляді графіками накопичення ПХДД (синя лінія) та ПХДФ

(зелена лінія) протягом часу для різних типів забруднення з врахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду (рис. 3.3).

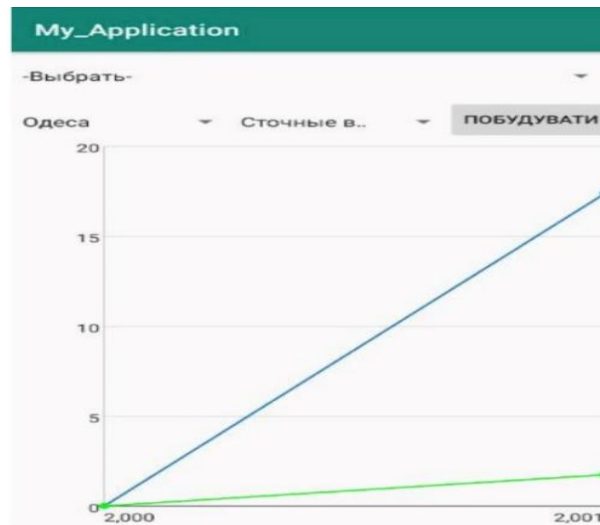


Рисунок 3.3 – Графік накопичення ПХДД та ПХДФ

На останній вкладці є можливість редагувати коефіцієнти за якими виконуються розрахунки (рис. 3.4).

Коеф. емісії	Значення	Дія
Коеф. емісії бензина	*10 <sup>^</sup>	ЗМІНИТИ
Коеф. емісії дизеля	*10 <sup>^</sup>	ЗМІНИТИ
Коеф. емісії очищ. стічних вод	*10 <sup>^</sup>	ЗМІНИТИ
Коеф. емісії неочищ. стічних вод	*10 <sup>^</sup>	ЗМІНИТИ
Коеф. емісії стічних вод с АМ	*10 <sup>^</sup>	ЗМІНИТИ

Коеф. емісії за замовченням

- Бензин =  $2.2 \cdot 10^{-6}$
- Дизель =  $0.1 \cdot 10^{-6}$
- Оч. стічні води =  $1 \cdot 10^{-11}$
- Неоч. стічні води =  $0.5 \cdot 10^{-8}$
- Стічні води с АМ =  $0.2 \cdot 10^{-3}$

Рисунок 3.4 – Коефіцієнти емісії ПХДД та ПХДФ

Можливість редагування коефіцієнтів емісії робить актуальність застосунку необмеженою у часі, хоча варто зазначити, що в основу застосунку покладено дані найновіших методик розрахунку ПХДД і ПХДФ.

Також відмітимо, що даний застосунок може використовуватися для будь-якого міста з аналогічними джерелами продукування СОП та у місті, де стічні води очищуються методом біологічної очистки.

Розроблений підхід дозволить автоматизувати збір інформації по ненавмисно утвореним СОП у Україні та відповідає політиці цифрової трансформації України, адже дозволяє здійснювати дані розрахунки у смартфоні. Даний підхід запатентовано нами у вигляді твору науково-практичного характеру [190].

**Висновки до розділу 3:** У розділі обґрунтовані підходи до оцінки обсягів генерації ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду. Виходячи з вище викладеного можна зробити такі висновки:

– запропонована методика дозволяє врахувати всі основні джерела ненавмисного утворення СОП на основі узагальнених даних основних офіційних методик та враховує специфіку цих речовин, внаслідок чого отримані результати відображають реальну картину наявності накопичених СОП у довкіллі. Це дозволить забезпечити якісну систему моніторингу СОП в Україні, адже визначені величини показують не лише річні маси СОП, а їх фактичне значення на розглядаємий рік;

– запропонований алгоритм розрахунку покладено в основу мобільного застосунку для автоматизованого розрахунку ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА, проте даний застосунок може використовуватися для будь-якого міста з аналогічними джерелами продукування СОП та у місті, де стічні води очищуються методом біологічної очистки.

– розроблений застосунок дозволить автоматизувати збір інформації по ненавмисно утвореним СОП у Україні та відповідає політиці цифрової трансформації України, адже дозволяє здійснювати дані розрахунки у смартфоні.



## 4 ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ОДЕСЬКОЇ ПРОМИСЛОВО-МІСЬКОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ НЕНАВМИСНО УТВОРЕНИМИ СТІЙКИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ

### 4.1 Спалювання органічного палива пересувними джерелами як джерело ненавмисного утворення СОП

У країнах світу велика увага приділяється моніторингу забруднення навколишнього середовища автомобільним транспортом [191-193], зокрема пошуку найбільш екологічного виду палива та транспорту [194, 195]. Ця проблема актуальна і для України, яка прагне відповідати жорстким вимогам ЄС у сфері екологічної безпеки та адаптує специфіку моніторингу атмосфери до підходу в країнах ЄС [189]. Оскільки автомобільний транспорт є одним з основних джерел ненавмисного продукування СОП, а також враховуючи їх надзвичайну токсичність, врахування їх емісії при використанні органічного палива є необхідним для забезпечення екологічної безпеки на урбанізованих територіях.

Згідно із [183], при спалюванні органічного палива автотранспортними засобами утворюються такі СОП, як ПХДД/Ф. Як і у всіх процесах спалювання, СОП утворюються після завершення процесу горіння і охолодження вихлопних газів. Саме тому викиди ПХДД/Ф в значній мірі залежать від умов, при яких проводиться охолодження вихлопних газів. Основними шляхами потрапляння СОП у довкілля є емісія в повітряний басейн, особливо в складі летючої золи.

На сьогоднішній день в Україні діють стандарти Євро 5, які були прийняті в нашій країні у 2016 році. Натомість, в ЄС ці стандарти були прийняті ще у 2009 році, а у 2015 в силу вступили нові, більш жорсткі стандарти – Євро 6.

Важливо зазначити, що автомобільний транспорт є одним з основних забруднювачів повітряного басейну у ПМА. Дані моніторингу атмосферного

повітря Одеської ПМА вказують на те, що 70-80% забруднення повітряного басейну припадає на пересувні джерела. Тому розрахунок генерації СОП від спалювання органічного палива проведено на прикладі Одеської ПМА.

Оскільки автомобільний транспорт є постійно діючим джерелом забруднення повітряного басейну, то вибір більш екологічно-безпечного виду палива може сприяти суттєвому зменшенню техногенного навантаження на складові довкілля міст. Проте в Україні відсутні будь-які дієві механізми заохочення населення до вибору автотранспорту з більш безпечним видом двигуну внутрішнього згорання. Зокрема Законом України «Про внесення змін до Податкового кодексу України та деяких законодавчих актів України щодо податкової реформи» [196], який набрав чинності з 01.01.2015 року, припинено оподаткування викидів поллютантів в атмосферу пересувними джерелами забруднення екологічним податком.

В той самий час, національна (українська) методика 2008 року (VRU, 2008), яка дозволяла розрахувати викиди забруднюючих речовин та парникових газів від автотранспортних засобів втратила чинність 19.02.2015 р., і до сьогодні немає методики, яка б дозволила провести цей розрахунок. Таким чином, негативний вплив від викидів автомобільного транспорту на законодавчому рівні фактично не регулюється з 2015 року. Більш того, навіть колишня методика 2008 року, яка втратила чинність, не враховувала ПХДД, а якість статистичної інформації не дозволяє використовувати сучасні європейські методики розрахунку. Це обумовлює актуальність питання оцінки впливу автомобільного транспорту на довкілля з врахуванням токсичності ПХДД і ПХДФ.

Визначення кількості продукування поллютантів, у тому числі і СОП, при спалюванні органічного палива автотранспортними засобами в Одеській ПМА проведено нами на основі двох методик: національної (української) [197] та європейської [18]. Це зроблено з метою порівняння найкращих з існуючих в Україні підходів з актуальним європейським, який можливо використовувати

виходячи з якості статистичної інформації в Україні. Розрахунок емісії поллютантів здійснюється за наступною формулою:

$$E_i = \Phi E_i \cdot M, \quad (4.1)$$

де  $\Phi E_i$  – фактор (коефіцієнт) емісії  $i$ -го поллютанту;

$M_i$  – маса спаленого органічного палива, т;

$E_i$  – емісія  $i$ -го поллютанту, г (для всіх поллютантів, крім СОП)  
або г ТЕ ПХДД і ПХДФ (для СОП).

$TE$  – токсикологічний (діоксиновий) еквівалент, який є одиницею виміру кумулятивної токсичності СОП; це величина, яка виражає кумулятивну токсичність складних сумішей ПХДД та ПХДФ через токсичність найтоксичнішого з представників суміші – 2,3,7,8-ТХДД (зазвичай прийнято виражати токсичність сумішей ПХДД і ПХДФ у ТЕ ТХДД, який є рівним 1).

Враховуючи, що спалювання органічного палива автотранспортними засобами є одним з основних джерел ненавмисного утворення СОП, зокрема ПХДД і ПХДФ, нами було доповнено використані методики розрахунками цих токсичних речовин. Для цього використано відповідні коефіцієнти з європейської методики [18].

З використанням національної (української) [197] та європейської [18] методик, нами було розраховано значення емісій поллютантів від автотранспортних засобів в Одеській ПМА за 2017 рік (табл. 4.1).

Слід зазначити, що розрахунок за означеними методиками здійснено з метою порівняння доступних для використання методик, хоча і українська методика не є чинною з 2015 року.

З отриманих результатів видно, що більша кількість значень емісії поллютантів за національною–українською методикою вища за аналогічні значення емісії поллютантів, визначених за Європейською методикою. Це може бути пов'язано з тим, що коефіцієнти емісії в національній методиці були

встановлені досить давно і враховували стан автомобільного парку, який був актуальним на період складання методики. Варто відмітити, що для розрахунку викидів від автотранспорту за європейською методикою [18] було використано значення коефіцієнтів Рівня 1.

Таблиця 4.1 – Розрахунок емісії ЗР у атмосферне повітря від автотранспортних засобів у Одеській ПМА за 2017 рік за європейською та національною (українською) методиками

ЗР	Бензин				Дизельне паливо			
	Європ. методика		Укр. методика		Європ. методика		Укр. методика	
	ФЕ, кг/т	Емісія, кг	ФЕ, кг/т	Емісія, кг	ФЕ, кг/т	Емісія, кг	ФЕ, кг/т	Емісія, кг
<i>CO</i>	152.3	$2.08 \cdot 10^7$	201.8	$1.92 \cdot 10^7$	7.4	$7.68 \cdot 10^5$	36.2	$3.76 \cdot 10^6$
<i>НМЛОС</i>	14.59	$1.99 \cdot 10^6$	53	$5.06 \cdot 10^6$	1.54	$1.60 \cdot 10^5$	3.08	$3.20 \cdot 10^5$
<i>Сажа</i>	0.02	$2.73 \cdot 10^3$	0	0	1.52	$1.58 \cdot 10^5$	3.85	$4.00 \cdot 10^5$
<i>NO<sub>x</sub></i>	13.22	$1.80 \cdot 10^6$	21	$2.00 \cdot 10^6$	14.91	$1.55 \cdot 10^6$	31.4	$3.26 \cdot 10^6$
<i>N<sub>2</sub>O</i>	0.186	$2.54 \cdot 10^4$	Н/В	Н/В	0.056	$5.81 \cdot 10^3$	Н/В	Н/В
<i>NH<sub>3</sub></i>	0.667	$9.10 \cdot 10^4$	0.004	$3.82 \cdot 10^2$	0.038	$3.94 \cdot 10^3$	0	0
<i>B(a)P</i>	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$5.73 \cdot 10^{-1}$	0	0	$15.8 \cdot 10^{-6}$	1.64	0.03	$3.11 \cdot 10^3$
<i>Pb</i>	$3.3 \cdot 10^5$	4.5	0.013	$1.24 \cdot 10^3$	$5.2 \cdot 10^5$	5.40	0	0
<i>CO<sub>2</sub></i>	3180	$4.34 \cdot 10^8$	3183	$3.04 \cdot 10^8$	3140	$3.26 \cdot 10^8$	3138	$3.26 \cdot 10^8$
<i>CH<sub>4</sub></i>	Н/В	Н/В	0.94	$8.97 \cdot 10^4$	Н/В	Н/В	0.083	$8.61 \cdot 10^3$

Примітка: НМЛОС – неметанові леткі органічні сполуки; В(а)Р – бенз(а)пірен; фактор (коефіцієнт) емісії *i*-ї забруднювальної речовини (ФЕ), емісія (Е) – див. формула (1); Н/В – не визначені.

Одним з головних недоліків національної (української) методики є значення фактору емісії «0» для таких поллютантів як бенз(а)пірен та свинець. Це є неприпустимим, враховуючи специфіку та надзвичайну небезпеку цих речовин. Більш того, саме автотранспорт є головним джерелом забруднення повітряного басейну міста важкими металами та бенз(а)піреном.

Згідно з національною методикою, при спалюванні бензинового палива не утворюється такий продукт неповного згоряння палива як сажа, що є помилковим твердженням, так як при спалюванні бензину у двигунах

внутрішнього згоряння, особливо старого зразку, тверді продукти згоряння присутні у вихлопних газах. Більш того, саме сажа є головним носієм (сорбентом) важких металів, які утворюються у відпрацьованих газах та осідають на поверхню разом із нею. Тому врахування у національній методиці розрахунку сажі та свинцю взаємопов'язане та обов'язкове.

Розглянута європейська методика на Рівні 1 не враховує утворення метану при спалюванні органічного палива, на відміну від методики [197]. Оцінка утворення метану від пересувних джерел дозволяє більш точно представити картину утворення парникових газів в Україні та приймати більш ґрунтовні рішення по скороченню їх продукування, що є головною умовою Паризької угоди.

Оскільки значна увага звичайно приділяється питанню забруднення довкілля СОП, нами було доповнено вищезазначені методики розрахунком емісії ПХДД і ПХДФ. Ґрунтуючись на джерелах інформації [72, 169, 198, 199] нами на основі оновлених даних були розраховані валові ненавмисні викиди СОП від автотранспортних засобів Одеської ПМА у 2017 році при використанні відповідних об'ємів палива. Таким чином, викиди ПХДД і ПХДФ склали 0.3 г ТЕ ТХДД для бензинового палива та 0.015 г ТЕ ТХДД для дизельного палива. За даними [18], при спалюванні природного газу ПХДД і ПХДФ не утворюються.

Однією з основних властивостей всіх СОП, а особливо – ПХДД/Ф, є їх стійкість у навколишньому середовищі та здатність до біокумуляції. З використанням вдосконаленої методики, описаної у розділі 3, нами було визначено обсяги надходження СОП у довкілля Одеської ПМА на 2017 рік з врахуванням періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту цих речовин, за отриманими результатами побудовано графіки (рис. 4.1 та 4.2), які наочно демонструють динаміку зміни величини маси ПХДД і ПХДФ з кожним наступним роком при врахуванні їх періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту.

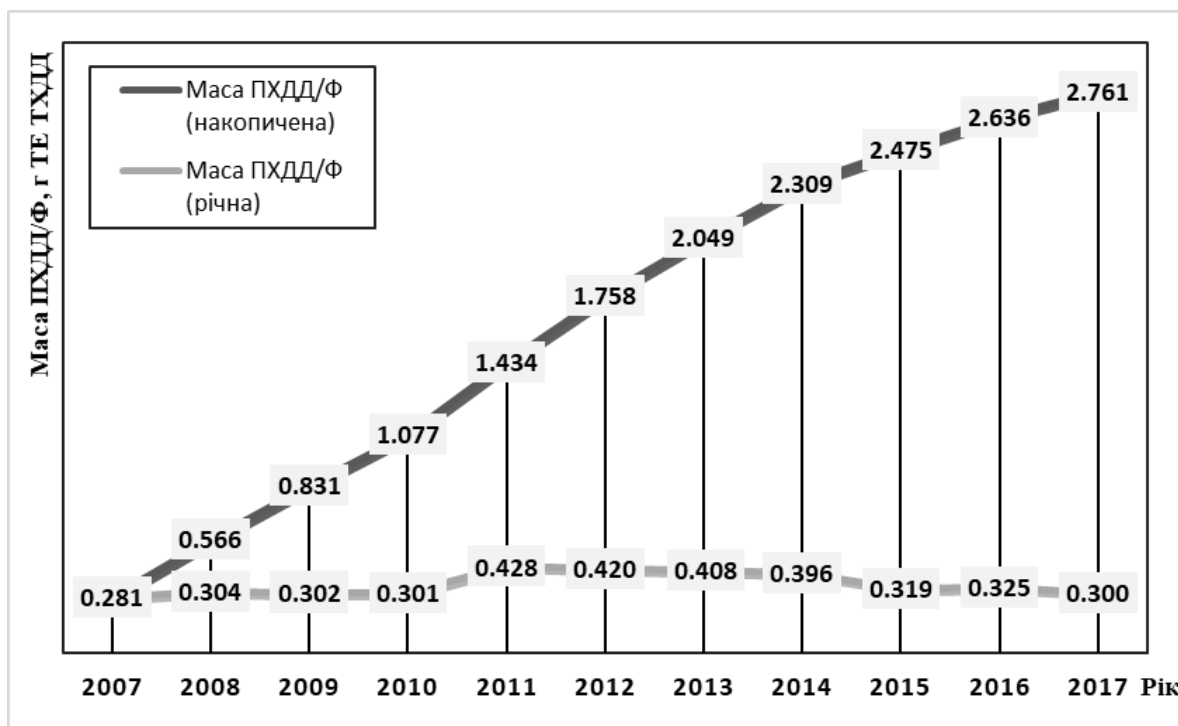


Рисунок 4.1 – Надходження ПХДД і ПХДФ у довкілля Одеської ПМА від спалювання бензину пересувними джерелами з урахуванням та без урахування кумулятивного ефекту

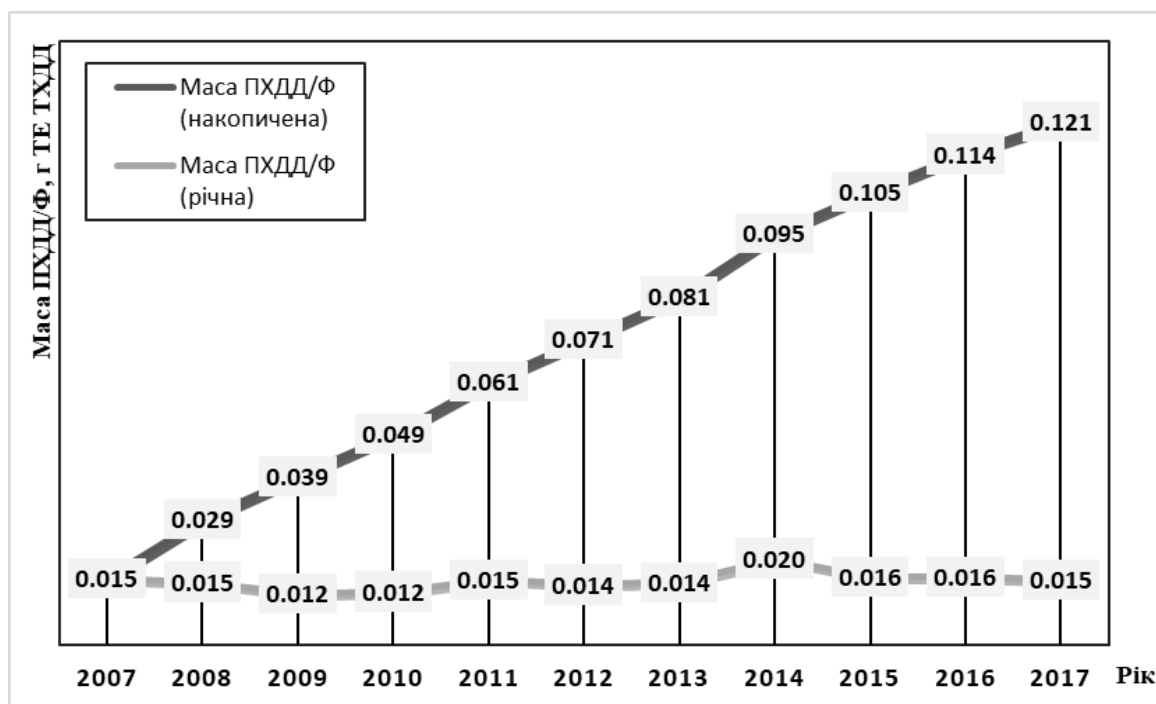


Рисунок 4.2 – Надходження ПХДД/Ф у довкілля Одеської ПМА від спалювання дизельного палива пересувними джерелами з урахуванням та без урахування кумулятивного ефекту

З отриманих результатів видно, що значення наявності ПХДД і ПХДФ з врахуванням періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту є значно більшим, ніж річна маса ПХДД і ПХДФ, яка надходить у атмосферне повітря Одеської ПМА, і більш точно відображає реальну картину забруднення, враховуючи специфіку речовин, що розглядаються. Зокрема, різниця між значеннями річного надходження без врахування періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту є меншою майже на порядок.

Досвід європейських країн, а також актуалізація моніторингу забруднення навколишнього середовища СОП вказують на необхідність врахування СОП, а саме – ПХДД і ПХДФ – при складанні державних методик розрахунку викидів від пересувних джерел. Тому для визначення вкладу ПХДД/Ф у токсичність вихлопних газів ми доповнили розглянуті методики розрахунком утворення ПХДД/Ф з врахуванням їх періоду напіврозпаду та кумулятивного ефекту.

Для оцінки токсичності окремої забруднюючої речовини у відпрацьованих газах зручно використовувати величини приведених мас. Приведена маса забруднюючої речовини – це умовна величина, що дозволяє в порівнянному вигляді відобразити шкідливість або еколого-економічну небезпеку одних забруднюючих речовин у викиді відносно інших. Для розрахунку цієї величини використовують формулу:

$$MP_i = A_i \cdot M_i \quad (4.2)$$

де  $A_i$  – коефіцієнт відносної небезпеки  $i$ -ої з забруднюючої речовини, розраховується за формулою:

$$A_i = 1/GDK_i \quad (4.3)$$

де  $GDK_i$  - середньодобова гранично допустима концентрація ( $GDK_{сд}$ )  $i$ -го політанта в атмосферному повітрі населених місць,  $мг/м^3$ .

При відсутності  $GDK_{сд}$  використовується  $GDK_{мр}$   $i$ -ої забруднюючої речовини в атмосферному повітрі населених місць,  $мг/м^3$ .

При відсутності  $GDK_{мр}$  приймається орієнтовний безпечний рівень впливу (ОБРВ),  $мг/м^3$ .

При відсутності ОБРВ приймається гранично допустима концентрація забруднювальної речовини в повітрі робочої зони ( $ГДК_{рз}$ ), зменшена в 10 разів.

Величини приведених мас були розраховані для значень емісії від спалювання всіх видів палива, отриманих як за українською (державною) методикою, так і за методикою ЄС, отримані результати представлені у таблицях 4.2 та 4.3.

Таблиця 4.2 – Розрахунок величин приведених мас ЗР при спалюванні бензину пересувними джерелами у м. Одеса за 2017 рік за різними методиками

ЗР	ГДК, мг/м <sup>3</sup>	А	Українська методика			Європейська методика		
			Е, т	Е, прив т	Відсоток	Е, т	Е, прив т	Відсоток
<i>СО</i>	3.00	0.33	19248.62	6416.21	9.23	20773.72	6924.57	11.13
<i>НМЛОС</i>	1.50	0.67	5055.38	3370.26	4.85	1990.08	1326.72	2.13
<i>ТЧ</i>	0.05	20	0	0	0	2.73	54.56	0.09
<i>NO<sub>x</sub></i>	0.04	25	2003.08	50076.92	72.02	1803.21	45080.20	72.48
<i>N<sub>2</sub>O</i>	0.06	16.67	-	-	-	25.37	422.84	0.68
<i>NH<sub>3</sub></i>	0.04	25	0.38	9.54	0.01	90.98	2274.47	3.66
<i>B(a)P</i>	0.1*10 <sup>-5</sup>	1*10 <sup>6</sup>	0	0	0	0.0006	572.88	0.92
<i>Pb</i>	0.3*10 <sup>-3</sup>	3.3*10 <sup>3</sup>	1.24	4133.33	5.94	0.0045	15.00	0.02
<i>CO<sub>2</sub></i>	-	-	303609.23	-	-	433752.00	-	-
<i>CH<sub>4</sub></i>	50.00	0.02	89.66	1.79	0.00	-	-	-
<i>ПХДД/Ф</i>	0.5*10 <sup>-9</sup>	2*10 <sup>9</sup>	0.19*10 <sup>-5</sup>	3820.00	7.94	0.19*10 <sup>-5</sup>	3820.00	8.88

Отримані результати доводять важливість врахування ПХДД/Ф у державних методиках розрахунку викидів від спалювання органічного палива пересувними джерелами, особливо у випадку бензинового палива, бо для цього виду палива за європейською методикою ПХДД/Ф займають 3 місце за величиною приведених мас – одразу після *NO<sub>x</sub>* та *СО*.

Відсоткове співвідношення токсичності компонентів для кожного виду палива представлено на рисунках 4.3-4.6.



Таблиця 4.3 – Розрахунок величин приведених мас ЗР при спалюванні дизельного палива пересувними джерелами у м. Одеса за 2017 рік за різними методиками

ЗР	ГДК, мг/м <sup>3</sup>	А	Українська методика			Європейська методика		
			Е, т	Е, прив т	Відсоток	Е, т	Е, прив т	Відсоток
<i>CO</i>	3.00	0.33	3757.31	1252.44	0.04	768.07	256.02	0.58
<i>НМЛОС</i>	1.50	0.67	319.68	213.12	0.01	159.84	106.56	0.24
<i>ТЧ</i>	0.05	20.00	399.60	7992.07	0.25	157.77	3155.31	7.12
<i>NO<sub>x</sub></i>	0.04	25.00	3259.10	81477.59	2.54	1547.56	38688.88	87.33
<i>N<sub>2</sub>O</i>	0.06	16.67	-	-	-	5.81	96.87	0.22
<i>NH<sub>3</sub></i>	0.04	25.00	0	0	0	3.94	98.60	0.22
<i>B(a)P</i>	0.1*10 <sup>-5</sup>	1*10 <sup>6</sup>	3.11	3113793.10	97.16	0.0016	1639.93	3.70
<i>Pb</i>	0.3*10 <sup>-3</sup>	3.3*10 <sup>3</sup>	0	0	0	0.0054	17.99	0.04
<i>CO<sub>2</sub></i>	-	-	325702.76	-	-	325910.3	-	-
<i>CH<sub>4</sub></i>	50.00	0.02	8.61	0.17	0.0001	-	-	-
<i>ПХДД/Ф</i>	0.5*10 <sup>-9</sup>	2*10 <sup>9</sup>	0.84*10 <sup>-7</sup>	168.00	0.01	0.84*10 <sup>-7</sup>	168.00	0.55

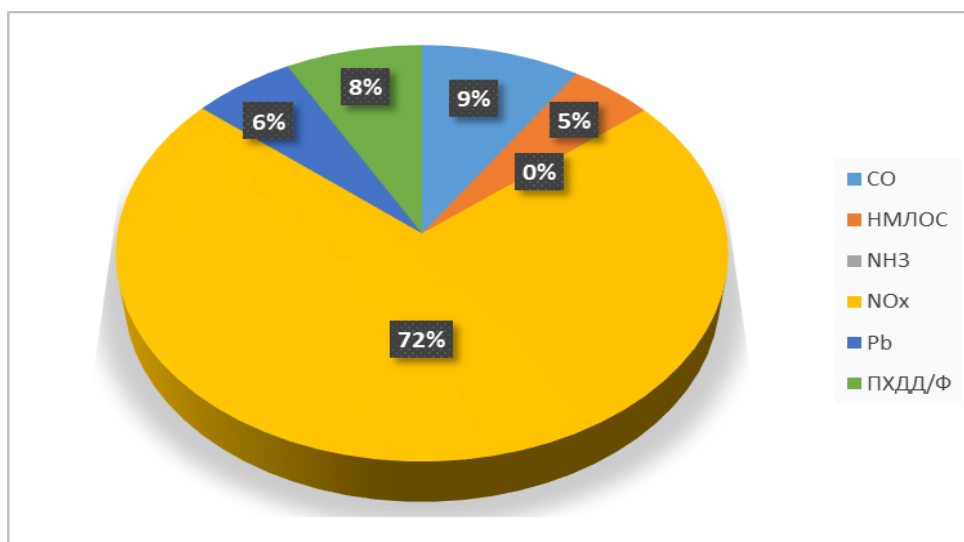


Рисунок 4.3 – Відсоткове співвідношення токсичності окремих компонентів викидів при спалюванні бензинового палива у Одеській ПМА за 2017 рік, одержані з використанням української методики

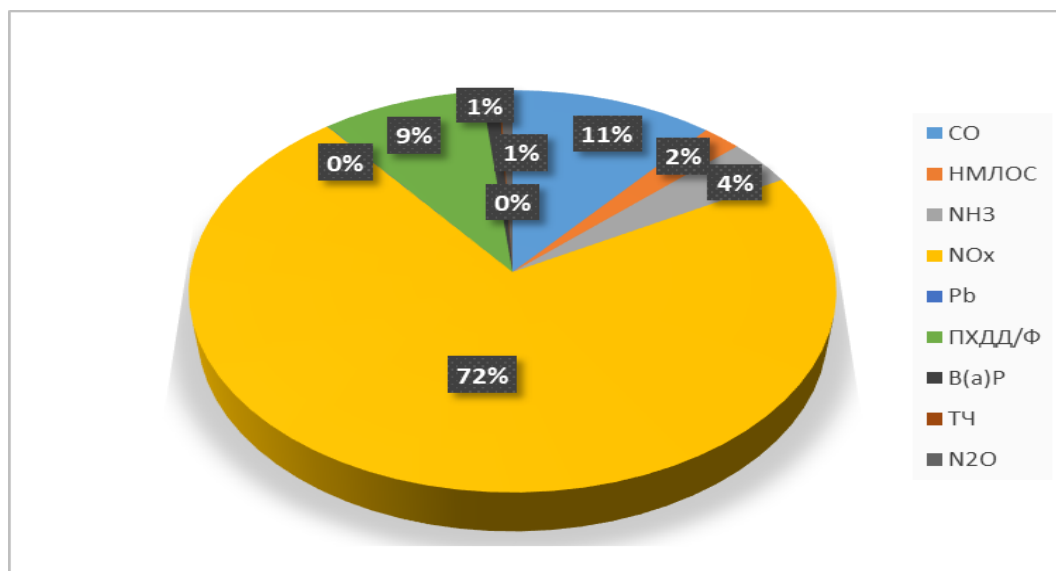


Рисунок 4.4 – Відсоткове співвідношення токсичності окремих компонентів викидів при спалюванні бензинового палива у Одеській ПМА за 2017 рік, одержані з використанням європейської методики

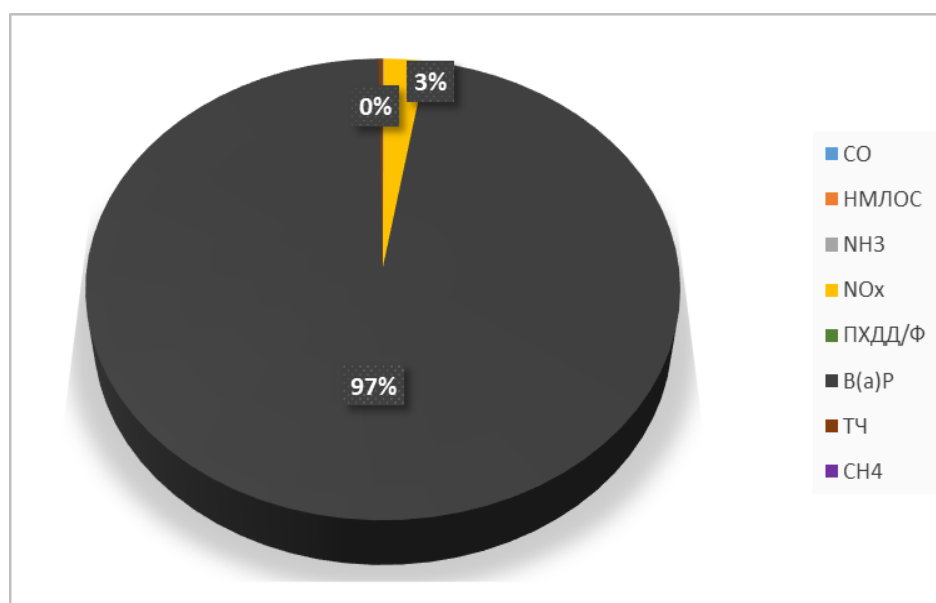


Рисунок 4.5 – Відсоткове співвідношення токсичності окремих компонентів викидів при спалюванні дизельного палива у Одеській ПМА за 2017 рік, одержані з використанням національної-української методики

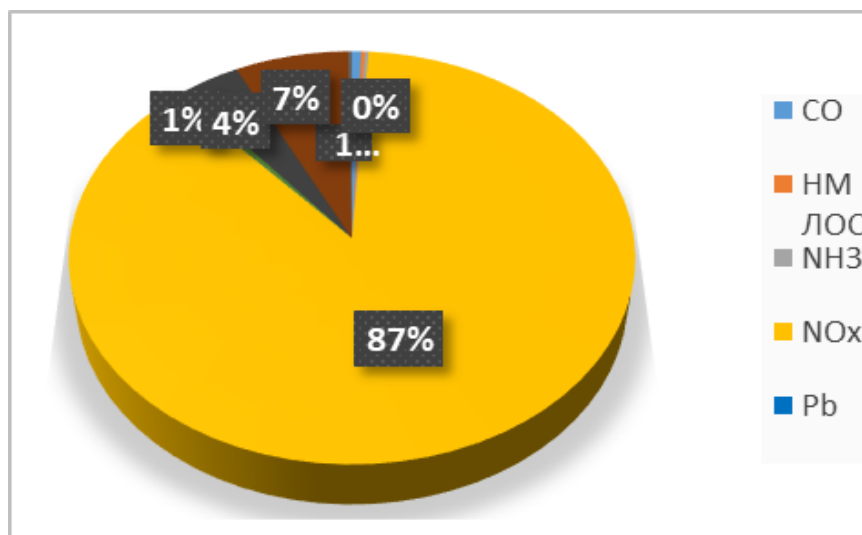


Рисунок 4.6 – Відсоткове співвідношення токсичності окремих компонентів викидів при спалюванні дизельного палива у Одеській ПМА за 2017 рік, одержані з використанням європейської методики

Отримані результати доводять важливість врахування ПХДД і ПХДФ у національній методиці розрахунку викидів від спалювання органічного палива пересувними джерелами, особливо у випадку бензинового палива, бо для цього виду палива за європейською методикою ПХДД і ПХДФ займають 3 місце за величиною приведених мас – одразу після  $NO_x$  та  $CO$ .

Згідно з європейською методикою, головним поллютантом, що утворюється при спалюванні рідкого органічного палива, є оксиди азоту ( $NO_x$ ). Разом із цим, є певні відмінності національної (української) методики та методики ЄС, зокрема – у розрахунку емісії бенз(а)пірену. У випадку національної-української методики приведена маса бенз(а)пірену складає 97% всіх приведених мас поллютантів у відпрацьованих газах, що, на нашу думку, є дуже перебільшеним значенням. Значення фактору емісії, яке приведені у методиці ЄС та встановлені експериментальним шляхом є більш вірогідним та ґрунтовним. Саме дуже високим фактором емісії бенз(а)пірену можна пояснити малі значення приведених мас інших поллютантів, розрахованих для дизельного палива за національною (українською) методикою. У випадку методики ЄС пріоритетним поллютантом також залишаються оксиди азоту, а

друге та третє місця займають сажа та бенз(а)пірен відповідно, а ПХДД і ПХДФ займають п'яте місце за величиною приведених мас. Це зумовлено тим, що режим горіння дизельного палива перешкоджає доступу кисню, а коефіцієнт корисної дії дизельних двигунів є вищим, ніж бензинових двигунів.

Враховуючи отримані результати, доцільно порівняти екологічну безпечність доступних видів органічного палива. Через відсутність вихідної інформації використання газового палива автотранспортними засобами в Одеській ПМА за 2017 рік, нами було порівняно умовні питомі викиди у приведених масах ЗР від спалювання 1 т кожного виду органічного палива з використанням факторів емісії коефіцієнтів відносної небезпеки для цих видів палива. Відмітимо, що розрахунок робився за методикою [18], яка, виходячи з вище проведених розрахунків, є більш повною. Також при розрахунку враховано, що витрати палива для дизельного палива в середньому на 20% меншими, ніж бензинового, а витрати газу – на 10% більшими, ніж витрати бензину [200]. Результати розрахунку представлені у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Питомі приведені маси ЗР від спалювання 1 т кожного виду органічного палива з використанням факторів емісії для дизельного і бензинового палив, зрідженого та стиснутого газів

ЗР	ФЕ, кг/т				МП, кг			
	дизель	бензин	зр.газ	ст.газ	дизель	бензин	зр.газ	ст.газ
<i>CO</i>	7.4	152.3	84.7	5.7	1.95	50.26	30.75	2.07
<i>НМЛОС</i>	1.54	14.59	13.64	0.26	0.83	9.78	10.05	0.19
<i>ТЧ</i>	1.52	0.02	0	0.02	24.32	0.40	0.00	0.44
<i>NO<sub>x</sub></i>	14.91	13.22	15.2	13	298.20	330.50	418.00	357.50
<i>N<sub>2</sub>O</i>	0.056	0.186	0.089	Н/В	0.75	3.10	1.63	-
<i>NH<sub>3</sub></i>	0.038	0.667	0.08	Н/В	0.76	16.68	2.20	-
<i>B(a)P</i>	1.58*10 <sup>-5</sup>	4.2*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-6</sup>	Н/В	12.64	4.20	0.22	-
<i>Pb</i>	5.2*10 <sup>-5</sup>	3.3*10 <sup>-5</sup>	Н/В	Н/В	0.14	0.11	-	-
<i>ПХДД/Ф</i>	1*10 <sup>-10</sup>	2.2*10 <sup>-09</sup>	0	0	0.16	4.40	0.00	0.00

Відмітимо, що методика не дає можливість розрахувати питомі маси таких поллютантів, як  $N_2O$ ,  $NH_3$  та бенз(а)пірен для стиснутого природного газу. Також варто зазначити, що фактори емісії для стиснутого газу в методиці наведені на основі дослідження викидів вантажного автобусного транспорту. Однак, оскільки відсоток внеску у токсичність вихлопних газів від даних речовин є відносно невеликий, отримані результати дають змогу порівняти дані види палива між собою. На рис. 4.7 наведено порівняльну гістограму сумарних питомих викидів від спалювання різних видів органічного палива.

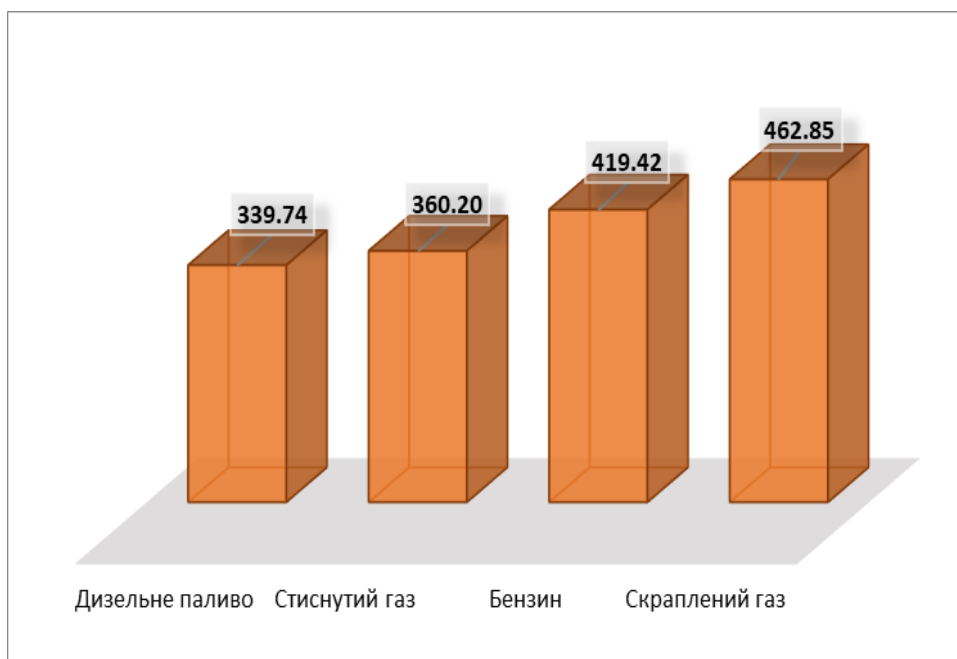


Рисунок 4.7 – Гістограма сумарних питомих викидів від спалювання різних видів органічного палива (тони умовного палива).

Як видно з рис. 4.7, найменші сумарні викиди спостерігаються при спалюванні дизельного палива та стиснутого природного газу через менші значення факторів емісії для  $NO_x$ . Проте при виборі виду органічного палива слід також враховувати не лише сумарну токсичність викидів, а і викиди кожної конкретної ЗР. Проте для більш повної картини необхідно мати методику, яка буде містити оновлені фактори емісії та дозволить розрахувати утворення всіх ЗР. На сьогодні, на жаль, така методика в Україні відсутня.

#### 4.2 Ненавмисне утворення СОП при спалюванні органічного палива стаціонарними джерелами

Спалювання органічного палива стаціонарними джерелами є вагомим джерелом надходження СОП у довкілля, який має сезонну специфіку, так як більша частина органічного палива у містах іде на вироблення тепло- та електроенергії. Згідно з [18], доцільно розглядати спалювання органічного палива окремо для промислового та комунально-побутового сектору, так як коефіцієнти емісії для аналогічних забруднюючих речовин в цих процесах різні.

Варто відмітити, що в установках малого спалювання використовується широкий вибір видів палива та застосовується кілька технологій спалювання. У житловому будівництві невеликі топки, особливо старі одиничні побутові установки, мають дуже просту конструкцію, тоді як деякі сучасні установки будь-якої потужності значно вдосконалені.

З використанням [18, 169], нами було розраховано ненавмисне утворення всіх ЗР, які утворюються від спалювання основних видів органічного палива стаціонарними джерелами Одеської ПМА за 2017 рік. Розрахунок здійснювався окремо для промислового та комунально-побутового секторів, так як методика встановлює різні коефіцієнти для цих двох типів споживання палива.

Також з використанням величин референтних доз, нами було розраховано коефіцієнти пріоритетності всіх поллютантів. Отримані результати проранжовано для того, щоб виявити найбільш пріоритетні з усього спектру ЗР та встановити пріоритетність СОП серед всіх поллютантів, які є продуктами горіння органічного палива від стаціонарних джерел.

В основі визначення коефіцієнту пріоритетності лежить поняття референтної дози, тобто добового впливу хімічної речовини протягом усього життя, який встановлюється з урахуванням всіх наявних наукових даних і,

ймовірно, не призводить до виникнення неприпустимого ризику для здоров'я чутливих груп населення [201].

На відміну від гранично допустимих концентрацій, референтна доза дозволяє з більшою ймовірністю оцінити наслідки токсичної дії забруднювальної речовини на організм людини.

Розрахунки проводили за формулою:

$$K_{prior} = (m_i \cdot 10^{-9}) / (70RfD_i) \quad (4.4)$$

де  $m_i$  – маса конкретної ЗР у тонах із загальної маси ЗР;

$RfD_i$  – референтна доза, мг/кг;

$10^{-9}$  – коефіцієнт вирівнювання (при перерахунку мг у т);

70 – середня маса тіла дорослої людини, кг.

Першим кроком став розрахунок утворення поллютантів при спалюванні вугілля у промисловому та комунально-побутовому секторах, результати розрахунків приведено у таблицях 4.5 та 4.6.

Таблиця 4.5 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні вугілля промисловим сектором в Одеській ПМА за 2017 рік та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спожито палива, ГДж	ФЕ, г/ГДж	Маса ЗР, г	$RfD$ , мг/кг	$K_{prior}$
$SO_x$	6500	900	5850000	0.05	1.671
$CO$	6500	931	6051500	3	0.029
$ПХДД/Ф$	6500	$0.203 \cdot 10^{-6}$	0.0013	$10^{-9}$	0.019
$NO_x$	6500	173	1124500	1	0.016
$B(a)P$	6500	0.0455	295.75	0.0005	0.008
$Pb$	6500	0.134	871	0.0035	0.004
$Hg$	6500	0.0079	51.35	0.0003	0.002
$As$	6500	0.004	26	0.0003	0.001
$Cr$	6500	0.0135	87.75	0.005	$2.5 \cdot 10^{-4}$
$Cu$	6500	0.0175	113.75	0.019	$8.6 \cdot 10^{-5}$
$Zn$	6500	0.2	1300	0.3	$6.2 \cdot 10^{-5}$
$Ni$	6500	0.013	84.5	0.02	$6.0 \cdot 10^{-5}$
$Cd$	6500	0.0018	11.7	0.005	$3.3 \cdot 10^{-5}$
$Se$	6500	0.0018	11.7	0.005	$3.3 \cdot 10^{-5}$
$ПХБ$	6500	0.00017	1.105	0.0005	$3.2 \cdot 10^{-5}$
$ГХБ$	6500	$0.62 \cdot 10^{-6}$	0.00403	0.00017	$3.4 \cdot 10^{-7}$

Таблиця 4.6 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні вугілля комунально-побутовим сектором в Одеській ПМА за 2017 рік та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спожито палива, ГДж	$\Phi E$ , г/ГДж	Маса ЗР, г	$RfD$ , мг/кг	$K_{пріор}$
$SO_x$	20574	900	18516600	0.05	5.290
$CO$	20574	4600	94640400	3	0.451
$ПХДД/Ф$	20574	$0.8 \cdot 10^{-6}$	0.0164592	$10^{-9}$	0.235
$B(a)P$	20574	0.23	4732.02	0.0005	0.135
$NO_x$	20574	110	2263140	1	0.032
$Pb$	20574	0.13	2674.62	0.0035	0.011
$Hg$	20574	0.0051	104.9274	0.0003	0.005
$As$	20574	0.0025	51.435	0.0003	0.002
$NH_3$	20574	0.3	6172.2	0.1	0.001
$Cr$	20574	0.0112	230.4288	0.005	0.001
$Cu$	20574	0.0223	458.8002	0.019	$3.4 \cdot 10^{-4}$
$Zn$	20574	0.22	4526.28	0.3	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$Ni$	20574	0.0127	261.2898	0.02	$1.9 \cdot 10^{-4}$
$ПХБ$	20574	0.00017	3.49758	0.0005	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$Cd$	20574	0.0015	30.861	0.005	$8.8 \cdot 10^{-5}$
$Se$	20574	0.001	20.574	0.005	$5.9 \cdot 10^{-5}$
$ГХБ$	20574	$0.62 \cdot 10^{-6}$	0.0127559	0.00017	$1.1 \cdot 10^{-6}$

Варто відмітити, що, крім ПХДД/Ф, при спалюванні вугілля продукуються і такі СОП, як ПХБ та ГХБ, проте, виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що у обох випадках вони займають кінцеві позиції у ранжуванні за коефіцієнтами пріоритетності. У свою чергу, в обох випадках ПХДД/Ф займає третє місце за величиною коефіцієнта пріоритетності ЗР, що вказує про значний внесок цих поллютантів у токсичність викидів від спалювання вугілля стаціонарними джерелами. Також важливо зауважити, що річні викиди СОП від спалювання вугілля у комунально-побутовому секторі на порядок вищі за аналогічні величини у



промисловому. Це пов'язано, по-перше, з тим, що величина ФЕ ПХДД/Ф для спалювання органічного палива стаціонарними джерелами у комунально-побутовому секторі майже у 4 рази більша, ніж для промислового, а, по-друге, на комунально-побутовий сектор припадає більша частка використаного вугілля. Аналогічний розрахунок було зроблено для спалювання природного газу промисловим та комунально-побутовим секторами, результати якого представлено у таблицях 4.7 та 4.8.

Таблиця 4.7 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні природного газу промисловим сектором в Одеській ПМА за 2017 рік та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спожито палива, ГДж	ФЕ, г/ГДж	Е, г	RfD, мг/кг	K <sub>пріор</sub>
NO <sub>x</sub>	27854554	74	2.061E+09	1	29.446
SO <sub>x</sub>	27854554	0.67	18662551	0.05	5.332
CO	27854554	29	807782073	3	3.847
Hg	27854554	0.54·10 <sup>-3</sup>	15041.5	0.0003	0.716
ПХДД/Ф	27854554	5.2·10 <sup>-10</sup>	0.014	10 <sup>-9</sup>	0.207
As	27854554	0.0001	2785.5	0.0003	0.133
Se	27854554	0.58·10 <sup>-4</sup>	1615.6	0.005	0.005
Pb	27854554	0.11·10 <sup>-4</sup>	306.4	0.0035	0.001
Cr	27854554	0.13·10 <sup>-4</sup>	362.1	0.005	0.001
Zn	27854554	7.3·10 <sup>-4</sup>	20333.8	0.3	0.001
B(a)P	27854554	0.72·10 <sup>-6</sup>	20.1	0.0005	0.001
Ni	27854554	0.13·10 <sup>-4</sup>	362.1	0.02	2.6·10 <sup>-4</sup>
Cd	27854554	0.9·10 <sup>-6</sup>	25.1	0.005	7.2·10 <sup>-5</sup>
Cu	27854554	0.26·10 <sup>-5</sup>	72.4	0.019	5.4·10 <sup>-5</sup>

Таблиця 4.8 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні природного газу комунально-побутовим сектором в Одеській ПМА за 2017 рік та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спожито палива, ГДж	ФЕ, г/ГДж	Е, г	$RfD$ , мг/кг	$K_{пріор}$
$NO_x$	4162062	51	212265176	1	3.032
$CO$	4162062	26	108213619	3	0.515
$SO_x$	4162062	0.3	1248618.7	0.05	0.357
$Hg$	4162062	0.00068	2830.2	0.0003	0.135
$ПХДД/Ф$	4162062	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0.006	$10^{-9}$	0.089
$As$	4162062	0.00012	499.4	0.0003	0.024
$Se$	4162062	0.00001	45.8	0.005	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$B(a)P$	4162062	$0.56 \cdot 10^{-6}$	2.3	0.0005	$6.7 \cdot 10^{-5}$
$Pb$	4162062	$0.15 \cdot 10^{-5}$	6.2	0.0035	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$Cr$	4162062	$0.76 \cdot 10^{-6}$	3.2	0.005	$9.0 \cdot 10^{-6}$
$Cd$	4162062	$0.25 \cdot 10^{-6}$	1.0	0.005	$3.0 \cdot 10^{-6}$
$Ni$	4162062	$0.51 \cdot 10^{-6}$	2.1	0.02	$1.5 \cdot 10^{-6}$
$Zn$	4162062	$0.15 \cdot 10^{-5}$	6.2	0.3	$3.0 \cdot 10^{-7}$
$Cu$	4162062	$0.76 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.019	$2.4 \cdot 10^{-7}$

На відміну від спалювання вугілля, при спалюванні природного газу не утворюються такі СОП, як ПХБ та ГХБ. Також варто відмітити, що ФЕ для всіх ЗВ при спалюванні природного газу є значно нижчими, ніж для вугілля. Зокрема, ФЕ для ПХДД/Ф у випадку і промислового, і комунально-побутового споживання природного газу є значно меншим, ніж аналогічні ФЕ для спалювання вугілля. За величиною пріоритетності дані речовини розташовуються на п'ятому місці серед ЗР, які утворюються при спалюванні природного газу промисловим та комунально-побутовим секторами.

Оскільки спалювання мазуту як джерела енергії здійснюється здебільшого у промисловому секторі, розрахунок для мазуту робився лише за

ФЕ для промислового споживання, результати розрахунку приведено у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні мазуту в Одеській ПМА за 2017 рік та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спож. палива, ГДж	ФЕ, г/ГДж	Маса ЗР, г	RfD, мг/кг	K <sub>пріор</sub>
SO <sub>x</sub>	565484	47	26577765	0.05	7.594
NO <sub>x</sub>	565484	513	290093473	1	4.144
CO	565484	66	37321967	3	0.178
ПХДД/Ф	565484	1.4·10 <sup>-9</sup>	0.0008	10 <sup>-9</sup>	0.011
Hg	565484	0.00012	67.9	0.0003	0.003
As	565484	0.3·10 <sup>-4</sup>	17.0	0.0003	0.001
Zn	565484	0.029	16399	0.3	0.001
Cr	565484	0.0002	113.1	0.005	3.2·10 <sup>-4</sup>
Pb	565484	0.8·10 <sup>-4</sup>	45.2	0.0035	1.8·10 <sup>-4</sup>
Se	565484	0.00011	62.2	0.005	1.8·10 <sup>-4</sup>
Cu	565484	0.00022	124.4	0.019	9.4·10 <sup>-5</sup>
B(a)P	565484	0.19·10 <sup>-5</sup>	1.1	0.0005	3.1·10 <sup>-5</sup>
Cd	565484	0.6·10 <sup>-5</sup>	3.4	0.005	9.7·10 <sup>-6</sup>
Ni	565484	0.8·10 <sup>-5</sup>	4.5	0.02	3.2·10 <sup>-6</sup>

Як ми бачимо, ПХДД/Ф серед всіх ЗР, які утворюються при спалюванні мазуту стаціонарними джерелами. розташовується на четвертому місці за величиною коефіцієнту пріоритетності, що вказує на необхідність врахування даних речовин при оцінці забруднення довкілля Одеської ПМА від даного джерела.

Так як спалювання деревини як джерела теплоенергії здійснюється виключно у комунально-побутовому секторі, розрахунок утворення ЗР при

спалюванні деревини у Одеській ПМА здійснювався лише для комунально-побутового сектору, результати розрахунку представлено у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Розрахунок річних мас ЗР, які утворились при спалюванні деревини та ранжирування їх за коефіцієнтами пріоритетності

ЗР	Спож. палива, ГДж	ФЕ, г/ГДж	Маса ЗР, г	$RfD$ , мг/кг	$K_{пріор}$ $\cdot 10^3$
<i>CO</i>	6.23	4000	24920	3	0.119
<i>ПХДД/Ф</i>	6.23	$0.8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-9}$	0.071
<i>NH<sub>3</sub></i>	6.23	70	436.1	0.1	0.062
<i>B(a)P</i>	6.23	0.121	0.8	0.0005	0.022
<i>SO<sub>x</sub></i>	6.23	11	68.5	0.05	0.020
<i>NO<sub>x</sub></i>	6.23	50	311.5	1	0.004
<i>Pb</i>	6.23	0.027	0.2	0.0035	0.001
<i>Cr</i>	6.23	0.023	0.14	0.005	$4.1 \cdot 10^{-4}$
<i>Cd</i>	6.23	0.013	0.08	0.005	$2.3 \cdot 10^{-4}$
<i>Hg</i>	6.23	0.00056	0.003	0.0003	$1.7 \cdot 10^{-4}$
<i>Zn</i>	6.23	0.512	3.2	0.3	$1.5 \cdot 10^{-4}$
<i>As</i>	6.23	0.00019	0.001	0.0003	$5.6 \cdot 10^{-4}$
<i>Cu</i>	6.23	0.006	0.037	0.019	$2.8 \cdot 10^{-5}$
<i>Ni</i>	6.23	0.002	0.012	0.02	$8.9 \cdot 10^{-6}$
<i>Se</i>	6.23	0.0005	0.003	0.005	$8.9 \cdot 10^{-6}$
<i>ГХБ</i>	6.23	$0.5 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.00017	$2.6 \cdot 10^{-6}$
<i>ПХБ</i>	6.23	$0.6 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.0005	$1.1 \cdot 10^{-8}$

У випадку спалювання деревини ПХДД/Ф знаходяться на 2 місці за величиною коефіцієнта пріоритетності. Проте річні маси ЗР від спалювання деревини є значно меншими за аналогічні маси від інших джерел, що пов'язано з відносно малим споживанням даного виду палива в Одеській ПМА.

Відсоткове співвідношення мас ПХДД/Ф, утворених при спалюванні всіх видів органічного палива у відповідних секторах в Одеській ПМА, представлено на рис. 4.8.

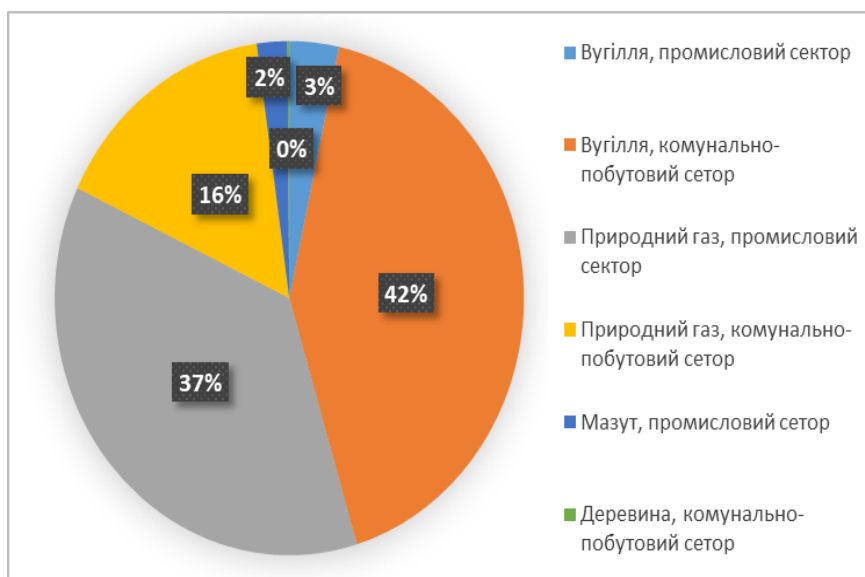


Рисунок 4.8 – Відсоткове співвідношення мас ПХДД/Ф, утворених при спалюванні всіх видів органічного палива у відповідних секторах в Одеській ПМА за 2017 рік

Як видно з рис. 4.8, найбільший відсоток припадає на спалювання вугілля у комунально-побутовому секторі (42%), не дивлячись на те, що обсяги споживання даного виду палива є значно меншими за споживання природного газу у комунально-побутовому секторі. Проте з усіх видів органічного палива в Одеській ПМА на спалювання природного газу припадає найбільша частка ПХДД/Ф, що пов'язано зі значними обсягами використання даного виду палива.

Оскільки вищенаведені розрахунки доводять пріоритетність таких речовин, як ПХДД/Ф при аналізі впливу на довкілля Одеської ПМА при спалюванні органічного палива, доцільним буде проаналізувати накопичення цих речовин за період 2007-2017 років з врахуванням кумулятивного ефекту ПХДД/Ф. Для цього нами були визначені річні маси цих речовин, результати представлено у таблицях 4.11 і 4.12.

Таблиця 4.11 – Ненавмисне утворення ПХДД/Ф від спалювання вугілля стаціонарними джерелами промисловим та комунально-побутовим секторами за період 2007-2017 років в Одеській ПМА

Рік	Спож-ня, тут	Спож-ня, ГДж	ФЕ, нг/ГДЖ	Е, г	Спож-ня, тут	Спож-ня, ГДж	ФЕ, нг/ГДЖ	Е, г
	Промисловий сектор				Комунально-побутовий сектор			
2007	2335.9	68463	203	0.014	7397.1	216791.1	800	0.173
2008	2349.7	68873	203	0.014	7440.8	218078	800	0.174
2009	2052.9	60169	203	0.012	6501.0	190528	800	0.152
2010	2375.5	69635	203	0.014	8462.3	248001	800	0.198
2011	5391.7	158027	203	0.032	7468.7	218898	800	0.175
2012	1834.2	53750	203	0.011	5808.4	170219	800	0.136
2013	1577.5	46247	203	0.009	4995.4	146391	800	0.117
2014	411.7	12066	203	0.002	5165.5	151403	800	0.121
2015	1212.5	35550	203	0.007	3839.5	112541	800	0.090
2016	1224.0	35873	203	0.007	3876.0	113596	800	0.091
2017	221.8	6500	203	0.001	702.2	20574	800	0.016

Таблиця 4.12 – Ненавмисне утворення ПХДД/Ф від спалювання природного газу стаціонарними джерелами промисловим та комунально-побутовим секторами за період 2007-2017 років в Одеській ПМА

Рік	Спож-ня, тис м3	Спож-ня, ГДж	ФЕ, нг/ГДЖ	Е, г	Спож-ня, тис м3	Спож-ня, ГДж	ФЕ, нг/ГДЖ	Е, г
	Промисловий сектор				Комунально-побутовий сектор			
2007	881924	32631118	0.52	0.017	131782	4875791	1.5	0.007
2008	857096	31712552	0.52	0.016	128072	4738531	1.5	0.007
2009	561262	20766144	0.52	0.011	83867	3102987	1.5	0.005
2010	680737	25187272	0.52	0.013	262660	9718161	1.5	0.015
2011	912832	33774780	0.52	0.018	52392	1938460	1.5	0.003
2012	734696	27183754	0.52	0.014	109782	4061831	1.5	0.006
2013	787399	29133749	0.52	0.015	117657	4353201	1.5	0.007
2014	705089	26088304	0.52	0.014	37102	1372724	1.5	0.002
2015	731318	27058753	0.52	0.014	109277	4043153	1.5	0.006
2016	667284	24689505	0.52	0.013	99709	3689137	1.5	0.006
2017	752826	27854554	0.52	0.014	112491	4162062	1.5	0.006

Як видно з таблиці 4.11, утворення СОП при використанні вугілля у промисловому секторі Одеської ПМА є фактично на порядок меншим, ніж у комунально-побутовому.

Варто відмітити, що через некоректну подачу статистичної інформації у регіональних доповідях про стан НС, а також у окремих випадках – повну її відсутність по споживанню окремих видів палива та розподіл споживання по містам, нами було виділено частку та обсяги споживання вугілля та природного газу Одеською ПМА на основі даних споживання органічного палива за минулі роки.

Окремий інтерес представляє розрахунок та аналіз динаміки накопичення СОП при спалюванні вугілля за період 2007-2017 років. Відповідний розрахунок зроблено та представлено у графічному вигляді на рис. 4.9.

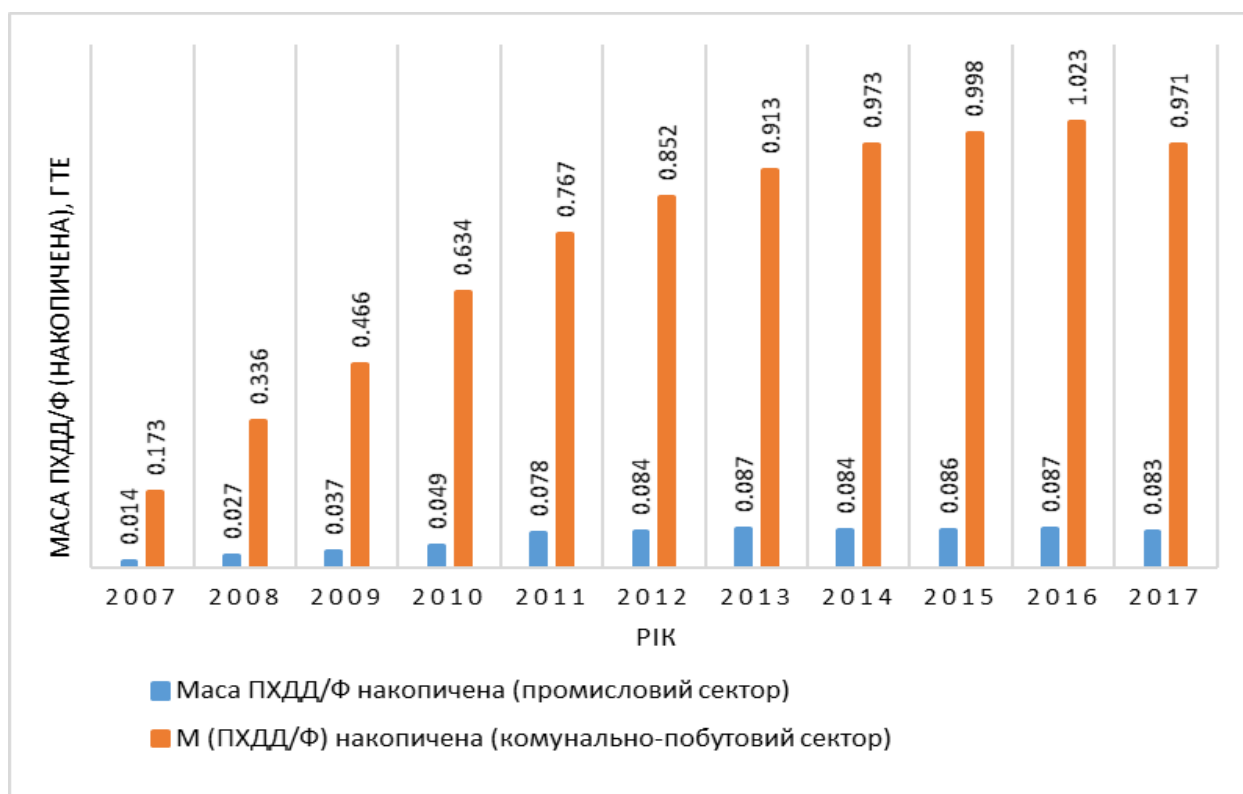


Рисунок 4.9 – Динаміка утворення та накопичення ПХДД/Ф при спалюванні вугілля у Одеській ПМА промисловим та комунально-побутовим секторами за період 2007-2017 років

Як можна побачити з рисунку 4.9, у випадку споживання вугілля комунально-побутовим сектором спостерігається зростання утворених річних мас ПХДД/Ф до 2016 року, після чого відмічається низхідний тренд, і накопичена маса на 2017 рік стає меншою за накопичену у 2014 році. Це може пояснюватися поступовим зменшенням використання вугілля у комунально-побутовому секторі з 2010 року та, зокрема, стрімким зменшенням використання вугілля у 2017 році, а також безпосередньо за рахунок часткового розкладанням СОП у НС.

У свою чергу у промисловому секторі за період з 2012 по 2017 рік спостерігається коливання у значеннях накопичених мас з повторюваністю максимального значення у 2013 та 2016 роках. Проте варто відмітити, що у 2017 році спостерігається зменшення накопиченої маси, яке є нижчим за аналогічну величину у 2012 році. Це також пов'язане з і зменшенням об'ємів використання вугілля у промисловому секторі, проте дане явище носить скоріше стихійний, випадковий характер.

Аналогічні розрахунки проведено для спалювання природного газу, відповідні результати представлено у таблиці 4.12 та на рисунку 4.10.

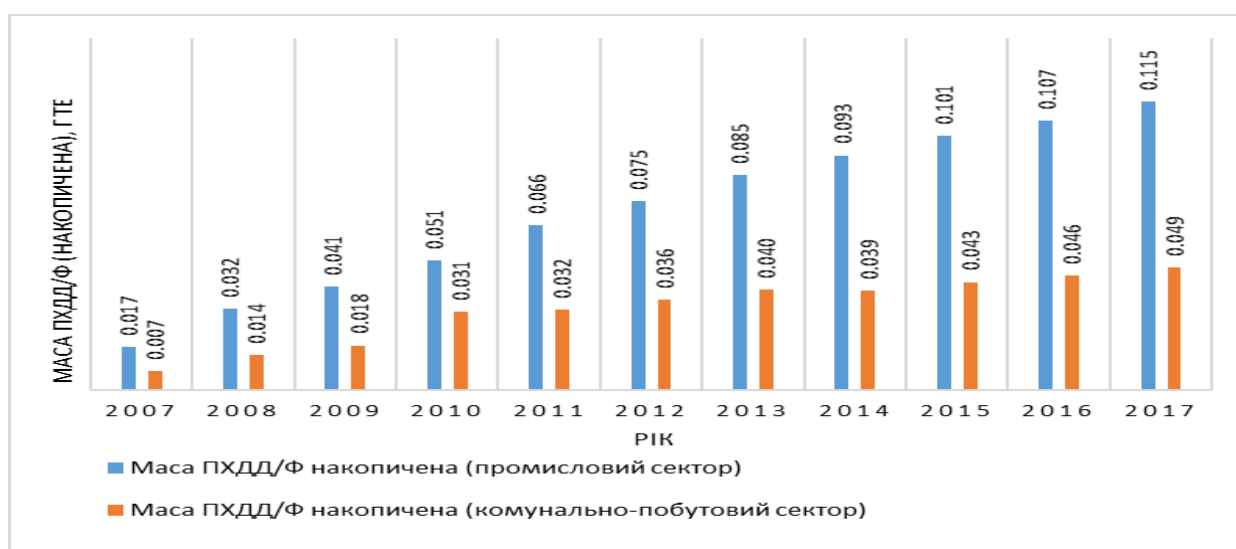


Рисунок 3.10 – Динаміка накопичення ПХДД/Ф при спалюванні природного газу у Одеській ПМА промисловим та комунально-побутовим секторами за період 2007-2017 років



Як можна побачити з рисунку 4.10, при спалюванні природного газу основним джерелом надходження СОП у НС є промисловий сектор. Також спостерігається незмінна тенденція зростання накопичених мас ПХДД/Ф від спалювання природного газу як у промисловому, так і у комунально-побутовому секторі. Лише у комунально-побутовому секторі у 2014 році спостерігався незначний спад величини накопичених мас ПХДД/Ф, після чого динаміка зростання фактично відновилася.

Зауважимо, що не дивлячись на те, що використання природного газу у енергетичному еквіваленті є значно більшими за використання вугілля, надходження СОП від спалювання вугілля у декілька разів більше, ніж від спалювання природного газу.

Оскільки спалювання мазуту відбувається здебільшого у промисловому секторі, а спалювання деревини – у комунально-побутовому, то відповідні розрахунки зроблено без градації на сектори, результати представлено у вигляді таблиць 4.13 та 4.14.

Таблиця 4.13 – Ненавмисне утворення ПХДД/Ф від спалювання мазуту стаціонарними джерелами за період 2007-2017 років в Одеській ПМА з врахуванням кумулятивного ефекту СОП

Рік	Споживання, тут	Споживання, ГДж	$\Phi E$ , нг/ГДж	$E$ , г	$E$ накопичене
2007	31621.4	926736	1.4	0.001	0.001
2008	38550.7	1129818	1.4	0.002	0.003
2009	51464.3	1508279	1.4	0.002	0.005
2010	35109.9	1028977	1.4	0.001	0.006
2011	40707.4	1193023	1.4	0.002	0.007
2012	54972.3	1611090	1.4	0.002	0.009
2013	44687.3	1309664	1.4	0.002	0.010
2014	29860.7	875136	1.4	0.001	0.011
2015	33405.0	979010	1.4	0.001	0.011
2016	23120.0	677585	1.4	0.001	0.012
2017	19295.0	565484	1.4	0.001	0.012

Як ми бачимо в обох випадках, навіть не дивлячись на коливання у значеннях річних мас ПХДД/Ф, спостерігається тенденція перманентного зростання накопичених мас даних СОП. При спалюванні мазуту можна побачити перманентне зростання накопичених концентрацій СОП, яке активно зростає до 2013 року, після чого накопичення відбувається повільніше. Це пов'язано із меншим використанням даного виду палива в Одеській ПМА. Швидкість накопичення ПХДД/Ф при спалюванні деревини навпаки зростає, проте це не відіграє суттєвої ролі у загальній картині ненавмисного утворення СОП при спалюванні органічного палива стаціонарними джерелами.

Таблиця 4.14 – Ненавмисне утворення ПХДД/Ф від спалювання деревини стаціонарними джерелами за період 2007-2017 років в Одеській ПМА з врахуванням кумулятивного ефекту СОП

Рік	Споживання, м <sup>3</sup>	Споживання, ГДж	$\Phi E$ , нг/ГДж	$E$ , г	$E$ накопичене
2007	272.6	3.42	800	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$
2008	181.2	2.27	800	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$
2009	182.6	2.29	800	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$
2010	188.8	2.37	800	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$
2011	225.8	2.83	800	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$
2012	268.5	3.37	800	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
2013	414.7	5.21	800	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
2014	283.6	3.56	800	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
2015	274.0	3.44	800	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
2016	986.0	12.38	800	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
2017	496.0	6.23	800	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$

Важливо відмітити, що методика ЕМЕР дозволяє здійснити розрахунок емісії твердих частинок різної величини, як це передбачено вимогами європейського законодавства. Проте, українське законодавство не встановлює ГДК для цих речовин, тому моніторингу даних речовин, а також статистичної інформації за даними речовинами немає, що є суттєвим недоліком, особливо

враховуючи наміри України відповідати вимогам ЄС у сфері моніторингу АП. Це є дуже дивним, адже Гігієнічні регламенти орієнтовно безпечних рівнів впливу хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць [202] були переглянуті та затверджені редакцією від 08.10.2021 [203], а вимоги закону [189] передбачають адаптацію системи моніторингу України до європейської, у якій  $ТЧ_{2.5}$  та  $ТЧ_{10}$  є одними з основних ЗР, що піддаються моніторингу.

Цей недолік є вагомим і з точки зору моніторингу забруднення навколишнього середовища СОП, адже саме ТЧ абсорбують на собі значну масу СОП, яка потрапляє у довкілля та у організми людини зокрема. Саме тому ми радимо покращити систему моніторингу АП в Україні, по-перше, проведенням моніторингу забруднення АП СОП, а, по-друге,  $ТЧ_{2.5}$  та  $ТЧ_{10}$ .

#### 4.3 Ненавмисне продукування СОП при виробництві будівельних матеріалів

##### ***Виробництво цементу як джерело ненавмисного утворення СОП.***

Згідно зі Стокгольмською конвенцією, виробництво цементу є одним із основних джерел ненавмисного утворення СОП.

Процес виробництва цементу починається з розкладання вапняку, при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  для отримання оксиду кальцію ( $\text{CaO}$ ), або паленого вапна з виділенням вуглекислого газу (кальцинація).

Наступним етапом є процес отримання клінкера, в ході якого  $\text{CaO}$  реагує при високій температурі (зазвичай  $1400\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ ) з кремнеземом, глиноземом та  $\text{FeO}$ , в результаті чого утворюються силікати, алюмінати та ферити кальцію, які складають портландцементний клінкер. В результаті спільного подрібнення цього клінкеру з гіпсом та іншими добавками, отримується цемент.

Існує 4 основних технологічних способи виробництва цементу: сухий, напівсухий, мокрий і напівмокрый:

1) при використанні сухого способу сировина подрібнюється і сушиться до стану сипучого порошку (ця суха сировинна суміш надходить в піч попереднього підігріву (передкальціювання), або в більш рідкісних випадках в повільну сушильну піч);

2) папівсухий спосіб характеризується тим, що сировинна суміш гранулюється з додаванням води і потім надходить на решітку підігріву, що знаходиться перед піччю, або в довгу обертову піч;

3) при мокрому способі сировина (зазвичай високої вологості) подрібнюється в воді до консистенції рідкого шламу (потім шлам надходить або відразу в піч, або спочатку в сушильну машину);

4) при напівмокрому способі рідкий шлам зневоднюється в фільтр-пресі, потім сухий шлам гранулюється і подається на решітку попереднього підігріву або відразу в сушильну машину для виробництва сировинної суміші.

Вибір того чи іншого способу виробництва в основному визначається вологістю матеріалу (вологий або сухий). Мокрий спосіб виробництва є більш енерговитратним і, отже, більш дорогим.

Згідно з [204], в Одеській області єдиним виробником цементу є Одеський цементний завод («Цемент»), об'єм виробництва якого складає 550000 т/рік [205]. При виробництві цементу технологічним процесом, при якому утворюються СОП, є випал клінкеру через високотемпературний режим роботи. Саме тому нами було визначено обсяги ненавмисного надходження СОП у НС при виробництві цементу.

Слід відмітити, що при розрахунку за методикою [183] враховується лише СОП, які потрапляють у атмосферне повітря. За умовами даної методики ФЕ (ПХДД/Ф) = 5 мкг ТЕ/т. В цьому випадку значення викиду ПХДД/Ф = 2,25 г ТЕ. Методика [18], на відміну від методики [183], дозволяє розрахувати утворення не лише ПХДД, а і ПХБ і ГХБ. Проте результати розрахунку продукування ПХДД/Ф, отримані за методиками [183] та [18] значно відрізняються – результат, отриманий за першою методикою майже у 1000 разів більший, ніж за другою. З точки зору екологічної безпеки, ми

розглядаємо найнебезпечніший сценарій розвитку подій, тому приймаємо більше з отриманих значень. Результати зробленого нами розрахунку представлені у таблиці 4.15.

Таблиця 4.15 – Продукування СОП при роботі Одеського цементного заводу

ЗР	Одиниця вимірювання ФЕ	ФЕ	М, т	Езв, г ТЕ
ПХБ	мкг/т	103	550000	56,65
ПХДД/Ф	мкг ТЕ/т	4,1	550000	2,25
ГХБ	мкг/т	4,6	550000	2,53

При цементному виробництві СОП потрапляють у навколишнє середовище лише у складі газоповітряної суміші (ГПС), яка у цьому технологічному процесі є дуже багатоконпонентною, а тому значний інтерес представляє оцінка відносної токсичності її компонентів. З використанням показника відносної небезпеки (формула 3.3) та методики [18], нами було визначено емісію всіх компонентів ГПС, яка утворюється при роботі Одеського цементного заводу, а також умовні маси цих ЗР. Всі компоненти ГПС проранжовано за токсичністю, результати представлено у таблиці 4.16.

З наведених розрахунків можна зробити висновок про те, що показник відносної небезпеки ПХДД/Ф складає  $2 \cdot 10^9$ . Саме через надвелике значення цього показника приведена маса ПХДД/Ф перевищує приведені маси майже всіх інших ЗР. Наступним кроком нашої роботи було визначення долі СОП у викидах серед інших ЗР. Визначено, що доля СОП серед всіх інших викидів Одеського цементного заводу складає 19,9%.

У зв'язку з помітним зниженням якості навколишнього середовища виникає необхідність прийняття компетентних управлінських рішень щодо зниження викидів ЗР, які становлять безпосередню загрозу для здоров'я людини. Одним із напрямів у цій сфері є визначення коефіцієнтів пріоритетності ЗР, які дозволяють встановити пріоритетні забруднюючі речовини, які потрапляють у атмосферне повітря.

Таблиця 4.16 – Результати визначення та ранжирування приведених мас ЗР у викидах Одеського цементного заводу

Пріорит.	ЗР	$E(\text{ЗР}), \text{т}$	ГДК, $\text{мг/м}^3$	$A \text{ т ум.т./т}$	$M, \text{ум. т}$
1	$\text{NO}_x$	682,6	0,04	25	17063,75
2	$\text{ПХДД/Ф}$	$2.75 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^9$	4500
3	$\text{SO}_x$	205.7	0,05	20	4114
4	$\text{Se}$	0.014	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^4$	278.3
5	$\text{CO}$	800.3	3	0.33	266.75
6	$\text{Pb}$	0.05	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$0.33 \cdot 10^4$	179.67
7	$\text{Hg}$	0.03	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$0.33 \cdot 10^4$	89.83
8	$\text{B(a)P}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-5}$	$10^6$	35.75
9	$\text{Ni}$	0.03	$0.1 \cdot 10^{-2}$	$10^3$	26.95
10	$\text{Cu}$	0.04	$0.2 \cdot 10^{-2}$	500	17.79
11	$\text{Cd}$	0.004	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$0.33 \cdot 10^4$	14.67
12	$\text{Cr}$	0.02	$0.2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^2$	11.29
13	$\text{НМЛОС}$	9.9	1.5	0,67	6.6
14	$\text{As}$	0.02	$0.3 \cdot 10^{-2}$	$0.33 \cdot 10^3$	4.86
15	$\text{Zn}$	0.23	0.05	20	4.66
16	$\text{ПХБ}$	$0.57 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-2}$	$10^3$	0.06
17	$\text{ГХБ}$	$2.53 \cdot 10^{-6}$	0.013	76.92	0.0002

Оскільки в Україні відсутня система моніторингу СОП, не розроблена повна, відокремлена, законодавча база у цій сфері, а також, беручи до уваги значну токсичність цих ЗР, визначення коефіцієнту пріоритетності СОП є завданням вкрай актуальним і необхідним. Використовуючи характеристику викидів ЗР від цементного заводу, нами були розраховані та проранжовані коефіцієнти пріоритетності для всіх ЗР. Результати наведено у таблиці 4.17.

Таким чином, пріоритетною речовиною у наведеному переліку є 2,3,7,8-ТХДД зі значенням коефіцієнту пріоритетності  $K_{\text{пріор}} = 32.15$ , не дивлячись на порівняно низьку масу цієї ЗР у викидах. Причиною цьому є дуже низьке значення її референтної дози.

З цього можна зробити висновок, що при прийнятті управлінських рішень стосовно зниження негативного впливу на навколишнє середовище викидами Одеського цементного заводу, головними забруднюючими

речовинами, за якими повинен здійснюватися контроль, є ПХДД/Ф. Саме тому далі в роботі ми будемо розглядати лише ці речовини.

Розрахунок розсіювання ПХДД/Ф здійснювався за допомогою програми ЕОЛ 2000 [h]. ЕОЛ 2000 [h] (Copyright © 1997- 2015 ТОВ «Софт фонд») – автоматизована система розрахунку розсіювання викидів шкідливих речовин в атмосферному повітрі. Програмний комплекс ЕОЛ 2000 [h] (ЕОЛ (ГАЗ)-2000[h]) узгоджений Міністерством охорони навколишнього природного середовища України листом від 15.03.2006 №2464/19/4-10 та призначений для проведення розрахунків не тільки в приземних, але й у верхніх шарах атмосфери. ЕОЛ 2000 [h] використовується підприємствами для отримання будівельної ліцензії (як програмне забезпечення для ОВД – оцінка впливу на довкілля - підрозділ «Повітряне середовище»).

Програмний комплекс ЕОЛ 2000 [h] реалізує уточнені вимоги до завдання розрахункових майданчиків та представлення результатів розрахунків у відповідності до «Інструкції про загальні вимоги до оформлення документів, у яких обґрунтовуються обсяги викидів, для отримання дозволу на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами для підприємств, установ, організацій та громадян-підприємців» [206].

В результаті роботи з програмою нами було визначено, що на небезпечній відстані  $C_m = 1548,48$  м концентрація ПХДД/Ф нижча, ніж  $0,05 \cdot ГДК$ .

Це означає, що програмою не розраховуються поля розсіювання цих речовин, так як вклад їх у забруднення навколишнього середовища, відповідно до діючого законодавства України, є незначним і не враховується при побудові полів концентрацій ЗР, утворювальних при роботі заводу. Звіт програми, отриманий при роботі з нею, представлено у Додатках.

Відомо, що канцерогенез – багатостадійний процес, що включає три основні стадії: ініціація (мутаційні процеси в клітці), промоція (перетворення ініційованих клітин в пухлинні) і прогресія (придбання клітинами

властивостей злоякісності).

Механізм канцерогенної дії може бути пов'язаний як з прямим пошкодженням генома (генотоксичні канцерогени), так його опосередкованим пошкодженням (епігенетичні канцерогени). Передбачається, що дія генотоксичних канцерогенів не має порогу канцерогенної дії. Негенотоксичні канцерогени можуть володіти порогом шкідливої дії, нижче якого канцерогенного ризику не виникає.

Основний параметр для оцінки канцерогенного ризику впливу канцерогенного агенту з безпороговим механізмом дії – це фактор нахилу ( $SF$ ), що характеризує ступінь наростання канцерогенного ризику зі збільшенням впливаючої дози на одну одиницю. Фактор нахилу має розмірність  $\text{мг/кг}\cdot\text{день}^{-1}$ .

Іншим параметром для оцінки канцерогенного ризику є величина одиничного ризику ( $UR$ ), що представляє собою верхню, консервативну, оцінку канцерогенного ризику у людини, що піддається протягом всього свого життя постійному впливу аналізованого канцерогену в концентрації  $1 \text{ мкг/м}^3$  (атмосферне повітря) або  $1 \text{ мкг/дм}^3$  (питна вода). Величину одиничного ризику можна розрахувати за формулою:

$$URi [\text{м}^3/\text{мг}] = SFi [(\text{кг} \cdot \text{доб.})/(\text{мг})] \cdot 1/70 [\text{кг}] \cdot 20 \text{ м}^3/\text{доб.}] \quad (4.5)$$

Далі, використовуючи величину одиничного ризику, розраховується величина індивідуального канцерогенного ризику за формулою:

$$CR = LADC \times UR \quad (4.6)$$

де  $LADC$  – середня концентрація речовини в досліджуваному об'єкті навколишнього середовища за весь період усереднення експозиції (питна вода,  $\text{мг/дм}^3$ ; повітря,  $\text{мг/м}^3$ ).

Нами були визначені величини індивідуального канцерогенного ризику для всіх ПХДД/Ф, які утворюються при роботі Одеського цементного заводу за 2012 рік. Результати представлені у таблицях 4.18 і 4.19.



Таблиця 4.18 – Результати визначення індивідуального канцерогенного ризику для ПХДД

Речовина	<i>TEQ</i>	<i>SFi</i>	<i>URi</i>	<i>M</i>	<i>CR</i>
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлор-дибензо-п-диоксин	0.1	1600	457.14	$10^{-11}$	$4.57 \cdot 10^{-11}$
1,2,3,4,7,8-Гексахлор-ибензо-п-диоксин	0.1	16000	4571.43	$10^{-11}$	$4.57 \cdot 10^{-9}$
1,2,3,6,7,8-Гексахлор-дибензо-п-диоксин	0.1	16000	4571.43	$10^{-11}$	$4.57 \cdot 10^{-9}$
1,2,3,7,8,9-Гексахлор-дибензо-п-диоксин	0.1	4550	1300	$10^{-11}$	$1.30 \cdot 10^{-9}$
1,2,3,7,8-Пентахлор-дибензо-п-диоксин	1	80000	22857.14	$10^{-11}$	$2.29 \cdot 10^{-9}$

Таким чином, сумарний ризик ПХДД/Ф складає  $2.64 \cdot 10^{-07}$ .

Таблиця 4.19 – Результати визначення індивідуального канцерогенного ризику для ПХДФ

Речовина	<i>TEQ</i>	<i>SFi</i>	<i>URi</i>	<i>M</i>	<i>CR</i>
1,2,3,4,5,6,7,8-Октахлордибензофуран	0.0001	13	3.71	$10^{-11}$	$3,71 \cdot 10^{-15}$
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлордибензофуран	0.001	1600	457.14	$10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-12}$
1,2,3,4,7,8,9-Гептахлордибензофуран	0.1	1300	371.43	$10^{-11}$	$3,71 \cdot 10^{-11}$
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензофуран	0.1	16000	4571.43	$10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-09}$
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензофуран	0.1	16000	4571.43	$10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-09}$
1,2,3,7,8,9-Гексахлордибензофуран	0.1	16000	4571.43	$10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-09}$
1,2,3,7,8-Пентахлордибензофуран	0.5	8000	2285.71	$10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-08}$

Слід зауважити, що для розрахунку ризику ми використовували значення концентрації ЗР на небезпечній відстані  $C_m = 1548,48$  м, на якій спостерігається найвища концентрація ЗР. Таким чином ми розглядаємо найнебезпечніший з можливих сценаріїв.

Наступним кроком є класифікація рівню індивідуального канцерогенного ризику.

Перший діапазон ризику (індивідуальний ризик протягом усього життя, що дорівнює або менший  $10^{-6}$ , що відповідає одному додатковому випадку серйозного захворювання чи смерті на 1 млн. експонованих осіб) характеризує такі рівні ризику, які сприймаються усіма людьми як зневажливо малі, що не відрізняються від звичайних, повсякденних ризиків (рівень *De minimis*). Подібні ризики не вимагають ніяких додаткових заходів щодо їх зниження, і їх рівні підлягають тільки періодичному контролю.

Другий діапазон (індивідуальний ризик протягом всього життя більше  $10^{-6}$ , але менше  $10^{-4}$ ) відповідає гранично допустимому ризику, тобто верхній межі прийнятного ризику. Саме на цьому рівні встановлено більшість зарубіжних і рекомендованих міжнародними організаціями гігієнічних нормативів для населення в цілому (наприклад, для питної води ВООЗ в якості допустимого ризику використовує величину  $10^{-5}$ , для атмосферного повітря –  $10^{-4}$ ). Дані рівні підлягають постійному контролю. У деяких випадках при таких рівнях ризику можуть проводитися додаткові заходи щодо їх зниження.

Третій діапазон (індивідуальний ризик протягом всього життя більше  $10^{-4}$ , але менше  $10^{-3}$ ) прийнятний для професійних груп і неприйнятний для населення в цілому. Поява такого ризику вимагає розробки і проведення планових оздоровчих заходів. Планування заходів щодо зниження ризиків в цьому випадку має ґрунтуватися на результатах більш поглибленої оцінки різних аспектів існуючих проблем і встановлення ступеня їх пріоритетності по відношенню до інших гігієнічних, екологічних, соціальних та економічних проблемам на даній території.

Четвертий діапазон (індивідуальний ризик протягом всього життя, рівний або більш ніж  $10^{-3}$ ) неприйнятний ні для населення, ні для професійних груп. Даний діапазон позначається як «De manifestis Risk», і при його досягненні необхідно давати рекомендації для осіб, які приймають рішення про проведення екстрених оздоровчих заходів щодо зниження ризику [72].

З наведеної вище класифікації ми бачимо, що значення ризику  $2,64 \cdot 10^{-07}$  потрапляє до першого діапазону, тобто відповідає повсякденному і складає один додатковий випадок серйозного захворювання чи смерті на 1 млн. експонованих осіб.

Однак, важливо зазначити, що ПХДД/Ф – це речовини стійкі до розкладання в навколишньому середовищі, що володіють здатністю кумуляції в організмі людини і для яких не встановлено нижній поріг впливу (не дивлячись на наявність ГДК). Саме тому необхідно проводити додаткову оцінку негативного впливу ПХДД/Ф на організм людини.

Процес накопичення концентрацій СОП у будівельному виробництві представлено на прикладі цементного виробництва. Процес випалу клінкеру на Одеському цементному заводі, а тому і процес надходження СОП у НС від даного джерела, припинено з 2012 року.

Проте, враховуючи значні обсяги продукування СОП від даного джерела, значний інтерес представляє накопичення даних речовин у довкіллі. Оскільки період напіврозпаду СОП складає 10 років, нами було пораховано накопичення цих речовин від 2007 до 2017 року, результати розрахунку приведено у таблиці 4.20.

Таблиця 4.20 – Річні та накопичені маси СОП від функціонування Одеського цементного заводу

Рік	Маса СОП, г ТЕ ТХДД		Маса СОП, г ТЕ ТХДФ	
	Річна	Накопичена	Річна	Накопичена
2007	2.75	2.75	0.28	0.28
2008	2.75	5.32	0.28	0.53
2009	2.75	7.71	0.28	0.77
2010	2.75	9.95	0.28	1.00
2011	2.75	12.04	0.28	1.20
2012	0.00	11.24	0.00	1.12
2013	0.00	10.49	0.00	1.05
2014	0.00	9.80	0.00	0.98
2015	0.00	9.15	0.00	0.91
2016	0.00	8.54	0.00	0.85
2017	0.00	7.97	0.00	0.80

Як ми можемо побачити з таблиці, навіть не дивлячись на те, що з 2012 року СОП не утворюються, їх величина у 2017 році при розгляді періоду часу за останні 10 років складає майже 3 величини річного викиду від даного джерела.

Оскільки даний завод безперервно функціонував з 1965 року, значний інтерес представляє накопичення цих речовин у довкіллі за період всього функціонування заводу. Нами було зроблено відповідне дослідження, результати якого представлено на рис 4.11.

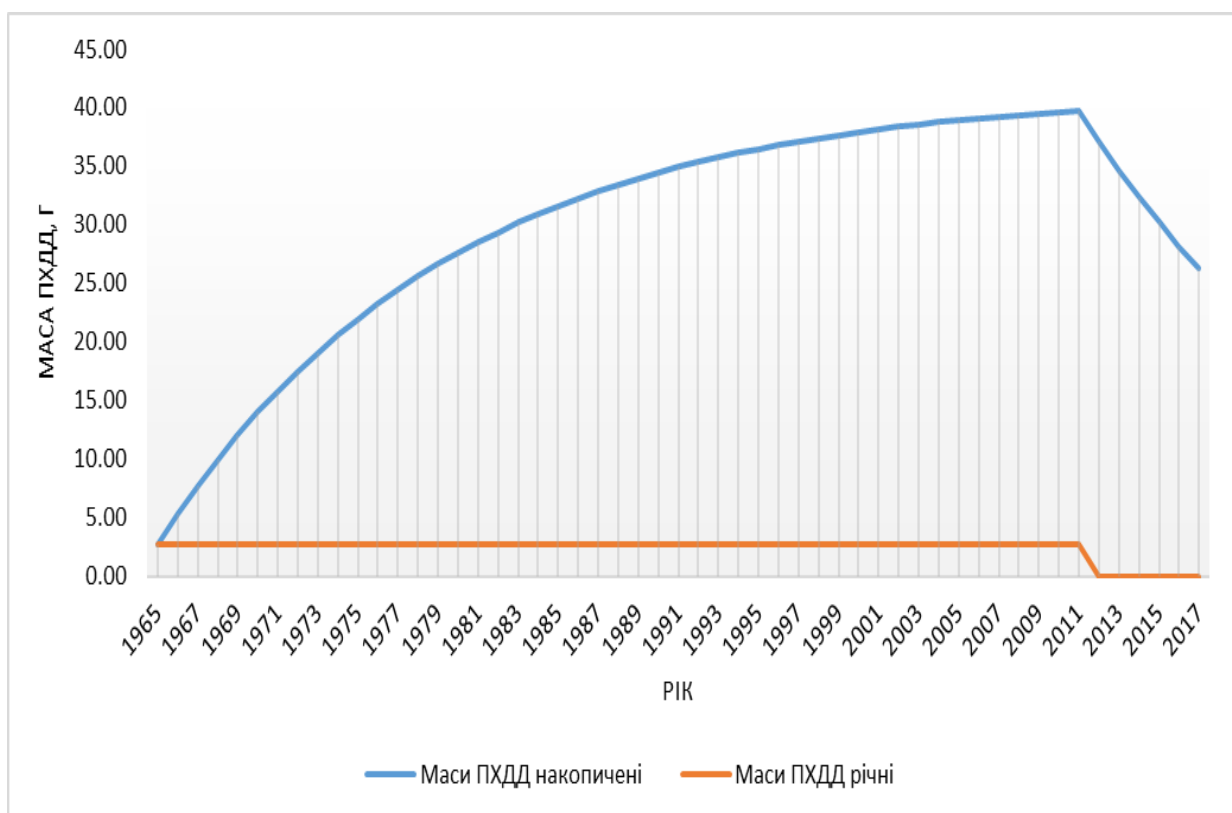


Рисунок 4.11 – Графік ходу накопичених концентрацій ПХДД з врахуванням періоду їх напіврозпаду за весь період функціонування Одеського цементного заводу та до 2017 року

Найбільш активне зростання мас ПХДД у довкіллі приходить на початок функціонування заводу, і хід графіку показує, що поступово з кожним роком інтенсивність зростання накопичених мас ПХДД зменшується за рахунок часткового розкладання у навколишньому середовищі, проте збільшення спостерігається до 2011 року, поки Одеський цементний завод функціонує. З 2012 року припинення виробництва цементу на території Одеської ПМА призвело до різкого зниження накопичених мас ПХДД, і їх маса стала близькою до величини 1979 року.

Проте важливо зауважити, що дані речовини все одно спостерігаються у НС навіть після припинення функціонування заводу, а накопичена маса ПХДД на 2017 рік більша за річне утворення цих речовин у 9.6 разів (26.32 г) ТЕ, що вказує на необхідність врахування даної величини при оцінці генерації цих речовин у навколишнє середовище Одеської ПМА.

Виробництво цегли як джерело ненавмисного утворення СОП. Згідно до [183], при виробництві цегли потрапляння СОП у довкілля відбувається у трьох напрямках: 1) емісія у повітря в складі газоповітряної суміші; 2) вихід у складі продукції; 3) надходження з відходами як носіями СОП. Для кожного з цих напрямків встановлено свій фактор емісії (ФЕ).

На основі [207-209] встановлено, що у 2017 році в Одеській ПМА було виготовлено 18 млн шт. умовної цегли, що складає у перерахунку на масу 63000 т.

У роботі [210] нами було розраховано масу відходу цеглового виробництва за формулою:

$$M_o = B \cdot P_{yi} \quad (4.7)$$

де  $M_o$  – кількість відходів, яка утворилася при виробництві;

$P_{yi}$  – показник питомої кількості відходів, що утворюються на 1 млн/шт. цегли (для випалу цегли цей показник – маса бою цегли і складає 76000 кг на 1 млн шт. цегли).

Виходячи з вище переліченого, нами було визначено утворення ПХДД/Ф у 2017 році по трьом напрямкам. Таким чином, у складі газоповітряної суміші в навколишнє середовище потрапляє ПХДД/Ф – 0,013 г ТЕ, ПХДД/Ф у складі продукту –  $3,78 \cdot 10^{-3}$  г ТЕ, ПХДД/Ф у складі відходів виробництва –  $0,27 \cdot 10^{-4}$  г ТЕ.

Таким чином, найбільша кількість ПХДД/Ф потрапляє у повітряний басейн у складі газоповітряної суміші та розповсюджується у повітряному середовищі. Також значний частка утворених СОП потрапляє до навколишнього середовища у складі готової продукції, що може бути джерелом негативного впливу на здоров'я міського населення. Разом з цим, частина ПХДД/Ф потрапляє до ґрунтового покриву у складі бою цегли та має зосереджену у просторі дію.

***Виробництво асфальту як джерело ненавмисного утворення СОП.***  
Промисловий майданчик асфальтобетонного заводу, як правило, включає цех

з приготування органічного в'язучого і асфальтобетону, підготовки мінеральних матеріалів, котельні. Найчастіше на цьому ж місці розташовується цех з приготування дорожніх в'язких бітумів з сировини (гудрону), бітумних емульсій, укріплених ґрунтів, цегло-подрібнювально-сортувальні установки [211].

Виробництво асфальтобетону можна вважати умовно безвідходним, так як пил у асфальтобетонному виробництві може повністю повторно використовуватися. Саме тому утворені СОП при виробництві асфальту містяться тільки у складі газоповітряної суміші.

На основі наданих нам офіційних даних [169], нами було приблизно пораховано виробництво асфальту в Одеській ПМА у 2017 році, яке склало 1017,3 тис. т. Використовуючи [183], нами було визначено продукування ПХДД/Ф, яке склало 0,101 г ТЕ.

Таким чином, сумарна кількість СОП, яка потрапляє у довкілля Одеської ПМА від будівельного виробництва, складає 2,864 г ТЕ – ПХДД/Ф, 56,65 г – ПХБ та 2,53 г – ГХБ.

#### 4.4 Ненавмисне утворення СОП в результаті паління тютюнових виробів

При палінні тютюнових виробів відбувається спалювання органічної речовини, що є джерелом ненавмисного утворення СОП. При спалюванні сигарет надходження СОП у довкілля перерозподіляються за двома напрямками: у атмосферне повітря – в складі диму, та у ґрунтове середовище – у складі золи. Крім того, небезпека впливу СОП при палінні полягає у тому, що значна частина утворених речовин потрапляє безпосередньо до організму людини та оточуючих. Особливо небезпечним є паління для вагітних жінок, так як СОП накопичуються у материнському молоці та передаються від матері до дитини.

Опираючись на інформацію [212, 213] нами встановлено, що кількість курців в Одесі складає 20,1% від всіх мешканців міста, а кількість цигарок, яка

викурюється, складає в середньому 15 шт./(людина\*доба). Згідно з методикою [183], маса утворених ПХДД/Ф склала 0,11 мг у атмосферному повітрі та 0,11 мг у зольному залишку.

З використанням, [188] нами було визначено річні маси ПХДД/Ф за період 2007-2017 років, а також накопичення цих речовин у довкіллі Одеської ПМА за цей період, отримані результати представлено у таблиці 4.21.

Таблиця 4.21 – Розрахунок річних та накопичених мас ненавмисно утворених ПХДД/Ф при палінні цигарок мешканцями Одеської ПМА за період 2007-2017 років

Рік	Кількість курців	К-ть цигарок, млн шт	ФЕ, мкг/млн. шт	Маса ПХДД/Ф (повітря), мг ТЕ		Маса ПХДД/Ф (грунт), мг ТЕ	
				Річна	Накопичена	Річна	Накопичена
2007	201121	1101.1	0.1	0.110	0.110	0.110	0.110
2008	202146	1106.7	0.1	0.111	0.213	0.111	0.213
2009	202729	1109.9	0.1	0.111	0.310	0.111	0.310
2010	203070	1111.8	0.1	0.111	0.401	0.111	0.401
2011	202829	1110.5	0.1	0.111	0.485	0.111	0.485
2012	202648	1109.5	0.1	0.111	0.564	0.111	0.564
2013	203995	1116.9	0.1	0.112	0.638	0.112	0.638
2014	204598	1120.2	0.1	0.112	0.708	0.112	0.708
2015	204317	1118.6	0.1	0.112	0.773	0.112	0.773
2016	203171	1112.4	0.1	0.111	0.833	0.111	0.833
2017	203312	1113.1	0.1	0.111	0.889	0.111	0.889

Для наочної демонстрації тенденції накопичення ПХДД/Ф від даного джерела побудовано відповідні гістограми, представлені на рис. 4.12. Кількість ПХДД/Ф, яка надходить у атмосферне повітря та у ґрунтове середовище є однаковою, а графіки накопичення мають класичний експоненціальний закон, тобто швидкість накопичення концентрацій різко зростає на початку графіку, та поступово зменшується, наближаючись до кінця.



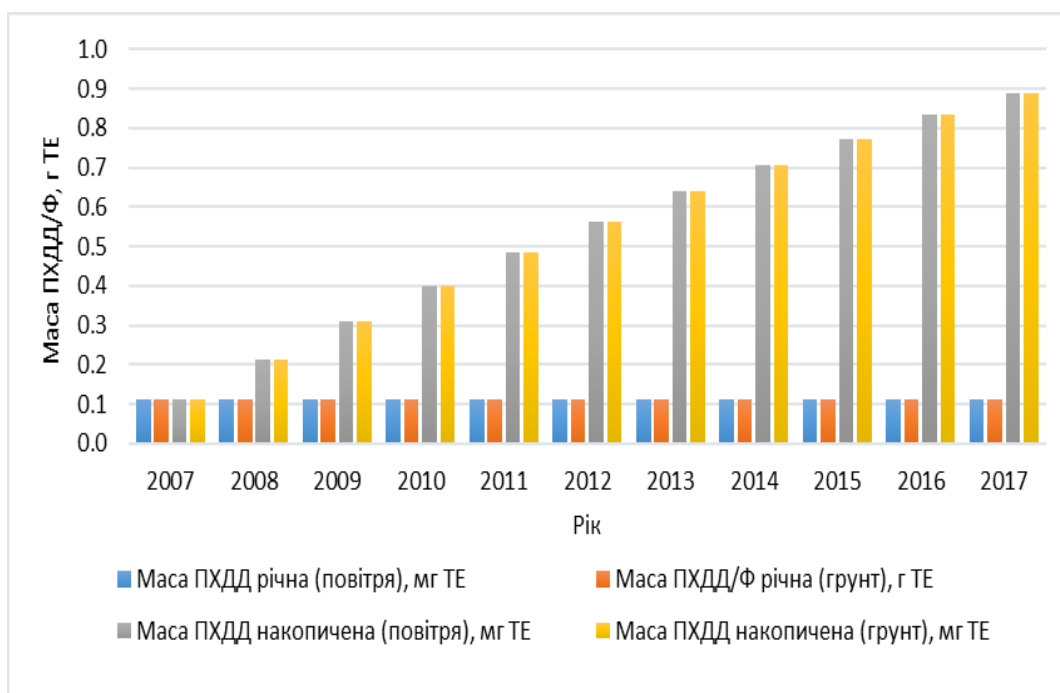


Рисунок 4.11 – Гістограма річних та накопичених значень мас ПХДД/Ф, які утворилися при палінні цигарок мешканцями Одеської ПМА за період 2007-2017 років

Сумарне накопичення ПХДД/Ф у довкіллі Одеської ПМА від паління цигарок у 2017 році складає 0.222 мг, а накопичене за період 2007-2017 рік – 1,778 мг.

#### 4.5 Ненавмисне утворення СОП при функціонуванні крематоріїв

Останнім часом питання кремації тіл померлих піднімається дедалі частіше через наявність проблем з землею для захоронення померлих та економічністю такого виду захоронення. Кремація, тобто спалювання тіл померлих до стану попелу, є потенційним джерелом утворення СОП.

Згідно з [214] в Одесі до послуг крематоріїв звертаються 30% сімей померлих. З використанням [18], нами було встановлено, що кількість ненавмисно утворених СОП від функціонування крематоріїв у 2017 році склала 0.105 мг ТЕ ТХДД, 1.599 г ПХБ, 0.585 г ГХБ.

З використанням формули 3.1, нами було визначено динаміку та обсяги накопичення ПХДД/Ф, які утворюються при функціонуванні крематоріїв в Одеській ПМА, результати розрахунку приведено на рисунку 4.13.

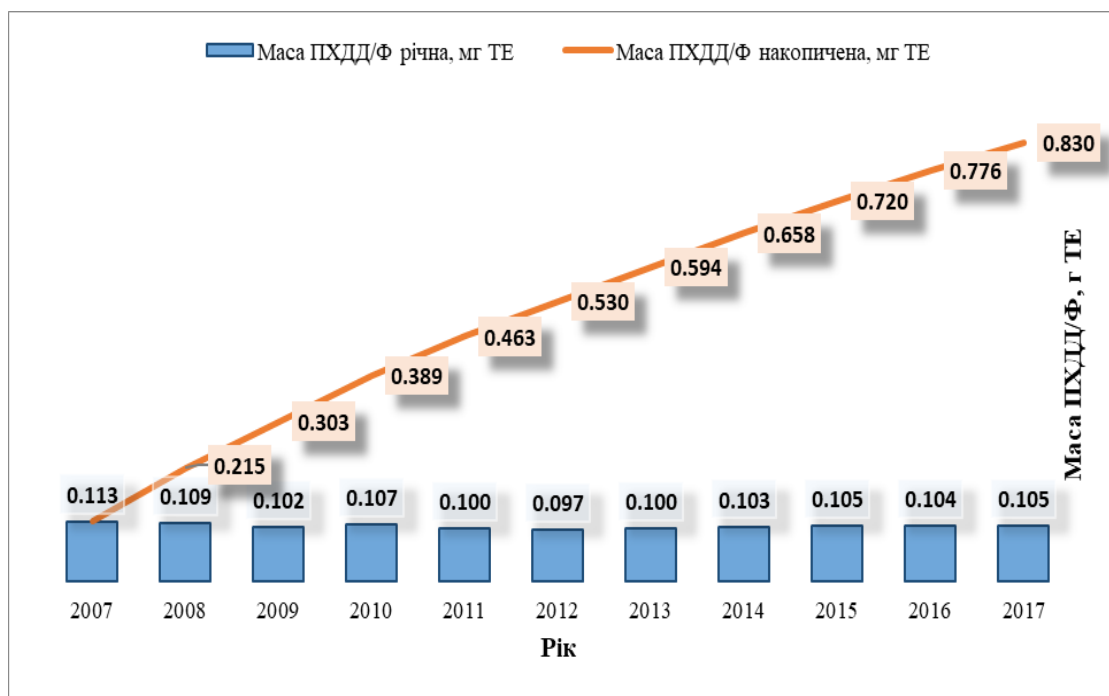


Рисунок 4.13 – Динаміка утворення та накопичення ПХДД/Ф при функціонуванні крематоріїв в Одеській ПМА

Як видно з рисунку 4.13, не дивлячись на те, що річні маси ненавмисно утворених ПХДД/Ф мають свій пік у 2007 та 2008 роках, накопичена маса цих речовин поступово зростає протягом розглянутого періоду. Проте варто відмітити, що інтенсивність зростання накопичених мас має помітний пік до 2010 року, після чого інтенсивність накопичення СОП від даного джерела поступово зменшується.

#### 4.6 Ненавмисне утворення СОП при скиданні стічних вод в акваторію Одеського регіону

У роботі [210] нами було розглянуто та доведено актуальність питання забруднення морського середовища Одеського регіону північно-західної

частини Чорного моря СОП, зокрема – утвореними ненавмисно. Так як вагомий внесок у забруднення морського середовища вносить Одеська ПМА, а одним з основних джерел надходження СОП у морське середовище є скидання стічних вод (СВ), то нами було розглянуто надходження цих речовин у морське середовище в результаті скидання СВ Одеської ПМА.

У роботі [105] проводили оцінку стану морського середовища Північно-західної частини Чорного моря за всіма СОП, які згідно зі Стокгольмською конвенцією можуть відноситися до категорії утворених ненавмисно – ПХДД та ПХДФ, ПХБ та ГХБ. Проте використання [183] дозволяє нам розрахувати лише обсяги утворення ПХДД та ПХДФ. Більш того, ПХБ та ГХБ, кількості яких оцінювалися, можуть частково складатися з навмисно утворених СОП (наприклад, пестицидів), які поступали у морське середовище при використанні їх як пестицидів або при потраплянні ПХБ і ГХБ внаслідок неправильного зберігання непридатних пестицидів та/або відпрацьованих конденсаторних рідин. Тому в даному розділі ми будемо розглядати лише надходження ПХДД та ПХДФ у морське середовище у складі стічних вод, тобто, в результаті роботи міської каналізації.

Каналізаційні стоки – це відходи, які містять розчинені у воді речовини та/або наявні у ній завислі речовини. Загалом стічні води (СВ) мають невисоку концентрацію ПХДД/Ф, але при дезінфекції їх хлором концентрації цих речовин стрімко підвищуються, інколи – до 50 разів. Причиною утворення цих речовин у каналізаційних стоках можуть бути і інші фактори, такі як прання одягу і текстильних виробів, які були оброблені фарбами і біоцидами, забрудненими ПХДД/Ф. Також ПХДД/Ф можуть потрапляти до складу стічних вод в результаті надходження стоків, які містять атмосферні викиди ПХДД/Ф від джерел згоряння або у складі необроблених промислових СВ.

Слід зауважити, що до категорії каналізаційних стоків відносяться муніципальні стоки, які потрапляють на очисні споруди. Скид СВ, які утворюються в Одеській ПМА, є двох типів: скид очищених СВ та скид неочищених стічних вод. У свою чергу, згідно з [183], стоки – як неочищені,

так і ті, що пройшли процедуру очищення на станціях біологічної очистки, є джерелом постійного надходження ненавмисно утворених СОП у НС.

В усіх містах, які входять до складу Одеської ПМА, очистка стічних вод здійснюється на станціях біологічної очистки (СБО). При проходженні процедури очистки СВ на СБО, утворення нових СОП не відбувається, проте наявні СОП перерозподіляється між власне СВ, що очищуються, та безпосередньо відпрацьованим АМ. Тому важливим джерелом надходження ПХДД/Ф у навколишнє середовище також є каналізаційний активний мул (АМ), яких не потрапляє безпосередньо у водний об'єкт, але акумулює в собі значні концентрації СОП.

Саме тому важливим питанням є поводження з активним мулом, так як неправильне поводження з ним може призвести до неконтрольованого розповсюдження ПХДД/Ф у НС. В Одеській ПМА відпрацьований АМ складається на мулових площадках, а розподіл активного мулу на полях зрошення може призвести до підвищення концентрації ПХДД/Ф у ґрунті, у рослинах, які вирощуються на цих територіях, а також у тканинах тварин, які харчувалися кормами з полів зрошення. Аналогічно, активний мул, який був захоронений у могильниках, може сприяти переходу ПХДД/Ф у фільтрат. Слід відмітити, що ПХДД/Ф можуть утворюватися на станціях термічної сушки активного мулу.

Скид СВ у відкриті водойми – це практика скиду неочищених СВ або інших відходів безпосередньо у відкриті водні об'єкти, тобто річки, озера та океани. Джерела ПХДД/Ф у цьому випадку такі самі, як і у каналізаційних стоках. Слід відмітити, що через відсутність очищення СВ, ПХДД/Ф надходять у водний об'єкт у складі безпосередньо СВ у повному обсязі.

Загальну схему надходження ПХДД/Ф у НС для м. Одеса представлено на рисунку 4.14.



Рисунок 4.14 – Принципова схема надходження ПХДД/Ф у морське середовище при скиданні січних вод очисними спорудами Одеської ПМА

З використанням [169, 183] нами були розраховані обсяги надходження ненавмисно утворених ПХДД/Ф у водні об'єкти для Одеської ПМА за 2017 рік при відкритому скиданні СВ та при скиданні СВ, які пройшли процедуру очистки на СБО, одержані результати представлено у таблиці 4.22.

Таблиця 4.22 – Обсяги надходження ПХДД/Ф у НС при скиданні СВ та розмір екологічного податку за надходження ПХДД/Ф у НС для Одеської ПМА за 2017 рік

Об'єм СВ, м <sup>3</sup>	Фактор емісії, г/м <sup>3</sup>	Надходження ПХДД/Ф, г	ГДК, мг/м <sup>3</sup>	А	Ставка податку, грн	Розмір виплати, грн
<b>Неочищені СВ</b>						
10300000	$5 \cdot 10^{-9}$	0.0515	$20 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{10}$	168743.5	0.009
<b>Очищені СВ</b>						
83200000	$1 \cdot 10^{-11}$	0.832	$20 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{10}$	168743.5	0.140
<b>Активний мул (суха речовина)</b>						
Маса АМ, т	Фактор емісії, г/т	Надходження ПХДД/Ф, г	ГДК, мг/кг	А	Ставка податку	Розмір виплати, грн
5829.82	$2 \cdot 10^{-4}$	1.166	$33 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^9$	Відсутня	-

Далі у роботі [210] нами було визначено масу ПХДД у складі АМ, який направляється на мулові площадки та стає джерелом забруднення ґрунтового

середовища. Одним з дієвих механізмів державного регулювання надходження ненавмисно утворених СОП у довкілля є фінансові методи стимулювання, до яких у нашій країні відноситься екологічний податок. Відповідно до статті 245 розділу 8 Податкового кодексу України [215], в Україні встановлено ставки податку за скиди окремих забруднюючих речовин у водні об'єкти. Так як для ПХДД/Ф окрему ставку податку не встановлено, то, відповідно до Кодексу, розмір відшкодування можна встановити залежно від категорії небезпечності ЗР, якщо для неї встановлено гранично допустиму концентрацію або орієнтовно безпечний рівень впливу. Тому нами розраховані розміри екологічного податку від потрапляння ПХДД/Ф у водні об'єкти при відкритому скиданні та при скиді очищених СВ відповідно до вимог діючого законодавства, результати представлено у таблиці 4.22.

Для наочної демонстрації токсичності ПХДД/Ф нами було розраховане значення показника відносної безпеки цих речовин, яке чисельно дорівнює відношенню одиниці до ГДК забруднювальної речовини у розглянутому середовищі та дає змогу наочно продемонструвати ступінь токсичності однієї ЗР відносно іншої. Розмір відшкодування за надходження у НС ПХДД/Ф від скидання СВ складає 15 копійок з урахуванням найжорсткіших ставок екологічного податку для даної категорії. З цього можна зробити висновок, що встановлена ставка податку для речовин з ГДК або ОБРВ до 0.001 мг/л, яка передбачена Податковим кодексом України, є недостатньою для таких суперекотоксикантів як ПХДД/Ф і абсолютно не враховує їх специфіку.

Варто відмітити, що ГДК цих речовин для водних об'єктів складає  $0.02 \cdot 10^{-9}$  мг/л, а контроль за потраплянням у НС речовин з такими надмалими гранично допустимими концентраціями вимагає значно жорсткіших методів контролю та фінансового стимулювання. Тому ми пропонуємо переглянути дану методику та розрахувати нову, більш жорстку ставку екологічного податку для цих речовин.

Крім того, внаслідок очищення міських стічних вод на станціях біологічної очистки, утворюється значна кількість відпрацьованого АМ, який

сорбує на собі значну кількість ПХДД/Ф, внаслідок чого відбувається часткове, але неповне очищення СВ від ПХДД/Ф. Внаслідок очищення СВ активним мулом значна кількість цих поллютантів локалізується у самому АМ та концентрується на мулових площадках після його видалення.

Порівнявши одержане нами значення вмісту ПХДД/Ф у сухій масі АМ з ГДК для ґрунту, виявлено перевищення допустимої концентрації у 636 разів. Це свідчить про те, що складування відпрацьованого АМ на мулових площадках стає причиною утворення ділянок з наднормативними значеннями концентрацій ПХДД/Ф, і тому важливим питанням є розробка екологічно обґрунтованої ставки екологічного податку за розміщення даного типу відходів на спеціально відведених ділянках.

Розробка механізмів фінансового стимулювання природоохоронної діяльності – як примусових, так і заохочувальних – є важливою складовою стратегії розвитку будь-якої держави. Відсутність таких механізмів робить екологізацію промислових процесів необов'язковою та добровільною, що унеможлиблює виконання вимог щодо контролю надходження ПХДД/Ф у навколишнє середовище всупереч вимогам міжнародного законодавства.

Враховуючи сучасну тенденцію та наміри України відповідати жорстким вимогам Європейського екологічного законодавства, відсутність науково обґрунтованих ставок екологічного податку для таких суперекотоксикантів як ПХДД/Ф є неприпустимим. Саме тому, на нашу думку, одним з першочергових завдань екологічного законодавства на сьогоднішній день є розробка актуальних дієвих механізмів економічного стимулювання природоохоронної діяльності, зокрема – нових ставок екологічного податку за надходження ПХДД/Ф у НС у складі СВ та у складі АМ, яких на сьогоднішній день, на жаль, немає.

Важливим кроком є оцінка надходження СОП у НС зі стічними водами та у складі АМ з врахуванням їх кумулятивного ефекту на протязі 2007 – 2017 рр. Одержані результати приведено у таблицях 4.23, 4.24.

Таблиця 4.23 – Надходження СОП у навколишнє середовище при скиданні неочищених та очищених стічних вод

Рік	Неочищені СВ, млн м <sup>3</sup>	ФЕ, мкг ТЕ/м <sup>3</sup>	М (ПХДД/Ф) річна г ТЕ	М (ПХДД/Ф) накопичена, г ТЕ
<b>Неочищені СВ</b>				
2007	153.5	0.005	0.768	0.768
2008	158	0.005	0.790	1.507
2009	102.2	0.005	0.511	1.917
2010	99.6	0.005	0.498	2.288
2011	69.7	0.005	0.349	2.484
2012	66.9	0.005	0.335	2.654
2013	50.8	0.005	0.254	2.732
2014	32.9	0.005	0.165	2.715
2015	24.9	0.005	0.125	2.659
2016	9.8	0.005	0.049	2.531
2017	10.3	0.005	0.052	2.414
<b>Очищені СВ</b>				
2007	10.4	0.001	0.104	0.104
2008	6.3	0.001	0.063	0.160
2009	62.9	0.001	0.629	0.778
2010	61.2	0.001	0.612	1.339
2011	73.4	0.001	0.734	1.984
2012	76.4	0.001	0.764	2.616
2013	77.9	0.001	0.779	3.221
2014	90.6	0.001	0.906	3.913
2015	86.6	0.001	0.866	4.519
2016	89.3	0.001	0.893	5.112
2017	83.2	0.001	0.832	5.604



Таблиця 4.24 – Надходження СОП у доквілля у складі АМ

Рік	М АМ, т сухого залишку	ФЕ, мкг ТЕ/т сух. зал.	М(ПХДД/Ф), г ТЕ	М (ПХДД/Ф) накопичена, г ТЕ
2007	728.728	200	0.146	0.146
2008	441.441	200	0.088	0.224
2009	4407.403	200	0.881	1.091
2010	4288.284	200	0.858	1.876
2011	5143.138	200	1.029	2.780
2012	5353.348	200	1.071	3.666
2013	5458.453	200	1.092	4.514
2014	6348.342	200	1.270	5.484
2015	6068.062	200	1.214	6.333
2016	6257.251	200	1.251	7.164
2017	5829.824	200	1.166	7.854

Порівняльна гістограма надходження СОП у доквілля Одеської ПМА на прикладі 2017 року наведена у рис. 4.15.

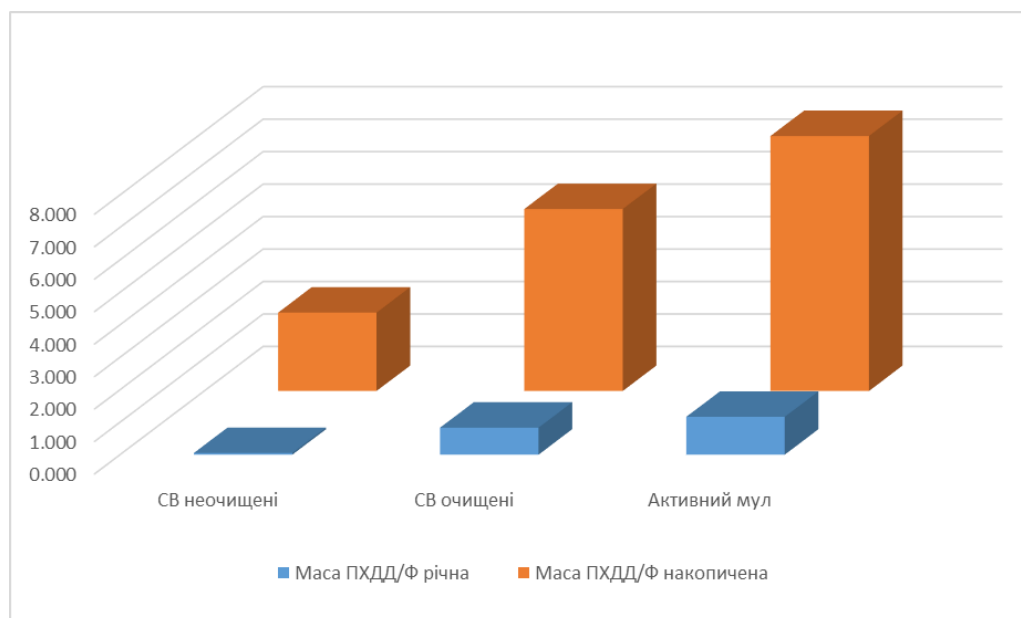


Рисунок 4.15 - Порівняльна гістограма надходження СОП у доквілля Одеської ПМА на прикладі 2017 року (г ТЕ)

Найбільша маса СОП у НС потрапляє саме у складі АМ. Крім того, накопичені маси СОП на 2017 рік є значно більшими за аналогічні річні, і у випадку неочищених вод різниця складає 46 разів, а у випадку очищених стічних вод та активного мулу - майже у 7 разів. Таким чином можна сказати, що перевищення ГДК ПХДД/Ф на мулових площадках складає не 636 разів, як було пораховано з використанням річних даних, а щонайменше у 4261 разів, що робить відпрацьований активний мул джерелом наднормативного забруднення НС, особливо у випадку видалення за межами мулових площадок. Зокрема, будь-яке використання такого АМ, особливо у якості добрив, є неприпустимим, а даний тип відходів потребує розробки спеціальних методів поводження з ним.

#### 4.7 Ненавмисне утворення СОП при складуванні твердих побутових відходів

Тверді побутові відходи (ТПВ) є потенційним джерелом ненавмисного утворення СОП через їх різноманітний морфологічний склад, зокрема – наявності хлорвмісних компонентів. Присутність хлору забезпечується наявністю у ТПВ, головним чином, медичних відходів, антисептичних засобів та пластмас, з яких виготовлені сучасні шприци та речі побутового призначення. Також великий внесок у підвищені вмісту хлорвмісних компонентів в ТПВ здійснюється за рахунок матеріалів з поліхлорвінілу, які надходять у складі будівельного сміття (натяжні стелі, лінолеуми, термостійкі пластмаси тощо) і взуттєвих пластикатів. Наявність у ТПВ важких металів у складі батарейок, акумуляторів та інших електричного і електронного обладнання прискорює процес утворення ПХДД/Ф.

Згідно з [169] 100 % відходів, які утворюються на території Одеської області, потрапляють на звалища. За даними Департаменту систем життєзабезпечення та енергоефективності Одеської обласної державної

адміністрації, на території області налічується 628 звалищ ТПВ (у т. ч. 58 – перевантажених, 104 – не відповідають нормам санітарно-епідеміологічної і екологічної безпеки). Одеська область займає перше місце серед областей України за площею територій, зайнятих під звалищами ТПВ (понад 1040 га).

Використовуючи данні [169, 183] нами була визначена кількість ПХДД/Ф, яка утворюються внаслідок видалення ТПВ Одеської ПМА. Слід зазначити, що надходження ПХДД/Ф у навколишнє середовище іде двома шляхами: у воду – у складі фільтрату, який потрапляє у ґрунти і, як наслідок, у ґрунтові води, та залишку, який накопичується у тілі полігону. Схему надходження СОП у довкілля від полігону ТПВ Одеської ПМА наведено на рис. 4.16).

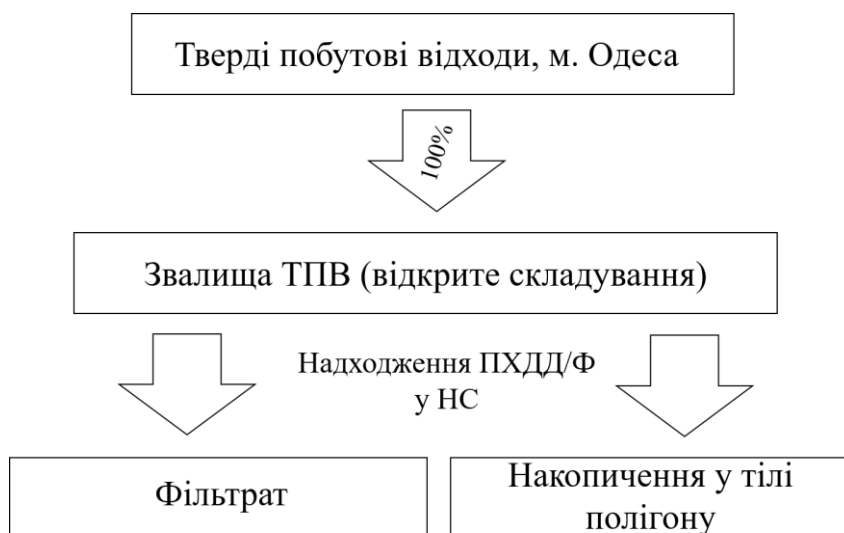


Рисунок 4.16 – Схема надходження СОП у довкілля від полігону ТПВ Одеської ПМА

Наприклад, маса відходів, утворених в Одесі у 2017 році склала 674,1 тис.т, а відповідне надходження ПХДД/Ф у довкілля: 0,34 г ТЕ – ПХДД/Ф у складі фільтрату та 33,71 г ТЕ – ПХДД/Ф у складі залишку, що накопичується у тілі полігону ТПВ.

Таким чином, щорічне утворення ПХДД/Ф у тілі полігону в 100 разів перевищує вміст ПХДД/Ф у рідкій фазі. Це можна пояснити тим, що перед

потраплянням у ґрунтові води фільтрат проходить своєрідний процес очищення через ґрунтовий профіль, на якому сформовано тіло полігону.

З використанням запропонованого нами алгоритму [188], було визначено річне утворення та накопичення ПХДД/Ф у НС при відкритому складуванні ТПВ на «Дальницьких кар'єрах», зокрема – у тілі полігону та у рідкій фазі (фільтраті), отримані результати представлено на рисунках 4.17 та 4.18.

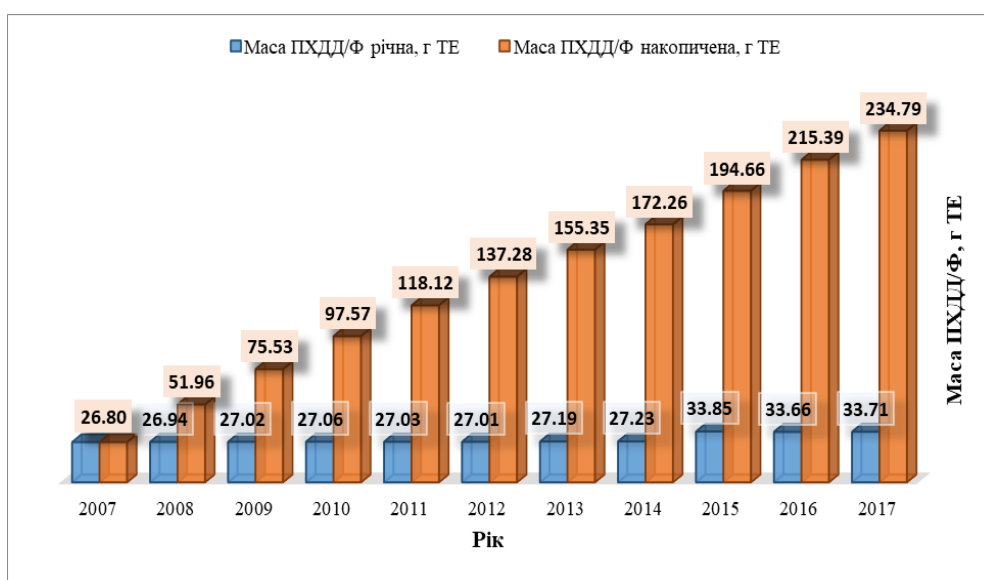


Рисунок 4.17 – Річні та накопичені маси ПХДД/Ф, які відповідно утворюються та накопичуються у тілі полігону при складуванні ТПВ

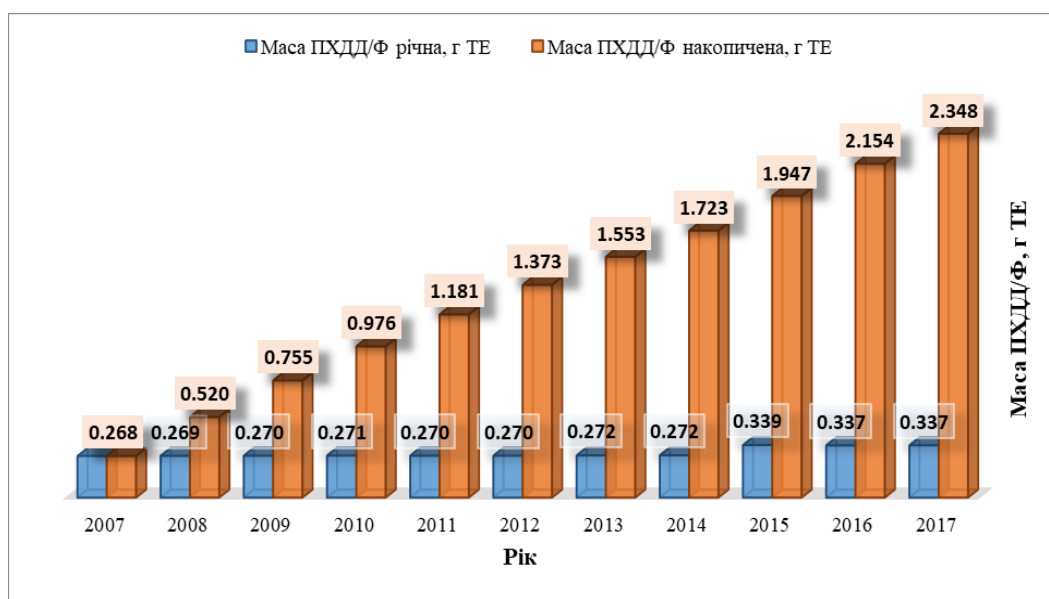


Рисунок 4.18 – Річні та накопичені маси ПХДД/Ф, які утворюються, транспортуються у складі фільтрату та накопичуються у довкіллі

Отже, встановлені обсяги ПХДД/Ф з врахуванням кумулятивного ефекту цих речовин є значно більшими, ніж річна маса цих речовин на 2017 рік. Також важливо відмітити, що, на відміну від джерел, розглянутих у підрозділах 3.1-3.6, тенденція накопичення ПХДД/Ф при складуванні ТПВ у Одеській ПМА є постійною, а швидкість накопичення ПХДД/Ф майже не зменшується за весь період з 2007 по 2017 рік. Це вказує на те, що збільшення швидкості утворення відходів у Одеській ПМА та їх накопичення на «Дальницьких кар'єрах» є настільки стрімким, що не дає змоги навіть сповільнити швидкість накопичення ПХДД/Ф у довірлі Одеської ПМА навіть з врахуванням періоду напіврозпаду цих речовин.

Аналіз опублікованих джерел інформації ЄС показує, що відсутні дослідження щодо накопичення СОП з врахуванням кумулятивного ефекту. Внаслідок цього наявність такої кількості СОП у навколишньому середовищі не фіксується при інвентаризації джерел ненавмисного утворення ПХДД/Ф.

Також варто відмітити, що маса накопичених ПХДД/Ф при відкритому складуванні відходів, які утворилися на території Одеської ПМА, складає приблизно 0.24 кг ТЕ – це єдине джерело в Одеській ПМА, при якому маса ненавмисно утворених ПХДД/Ф може розглядатися у таких одиницях вимірювання, як кг, що майже не зустрічається при інвентаризації джерел ненавмисного утворення ПХДД/Ф у країнах ЄС.

#### 4.8 Сумарне річне надходження ненавмисно утворених СОП у довірлі Одеської ПМА

Узагальнені результати визначення сумарного річного надходження ненавмисно утворених СОП у довірлі Одеської ПМА за відповідними напрямками представлено у вигляді табл. 4.25. Як видно з наведених результатів, найбільша маса СОП поступає у ґрунтовий покрив від

складування ТПВ – не дивлячись на те, що основним напрямком надходження СОП у НС є емісія у атмосферне повітря.

Таблиця 4.25 – Сумарне річне надходження ненавмисно утворених СОП у довкілля Одеської ПМА

Сировина			Утворення СОЗР по напрямкам			
Назва	ПХБ	ГХБ	ПХДД/Ф			Од. вимірювання
	Повітря	Повітря	Повітря	Продукт	Залишок	
Спалювання органічного палива, пересувні джерела						
Бензин	-	-	0.3	-	-	г ТЕ
Дизель	-	-	0.015	-	-	г ТЕ
Індивідуальне теплопостачання комунально-побутового сектору, стаціонарні джерела						
Вугілля	3.495	0.013	0.016	-	-	г
Природний газ	-	-	0.006	-	-	г
Дерево	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	г
Промислове теплопостачання комунально-побутового сектору, стаціонарні джерела						
Вугілля	1.105	0.004	0.0013	-	-	г
Природний газ	-	-	0.014	-	-	г
Мазут	-	-	0.001	-	-	г
Виробництво будівельних матеріалів						
Цегла	-	-	0.013	$3.78 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-4}$	г ТЕ
Асфальт	-	-	0.101	-	-	г ТЕ
Відкрите складування твердих побутових відходів (ТПВ)						
ТПВ	-	-	-	0.34	33.71	г ТЕ
Робота крематоріїв						
Кількість кремованих	1.599	0.585	$0.105 \cdot 10^{-3}$	-	-	г ТЕ
Куріння сигарет						
Сигарети	-	-	$0.111 \cdot 10^{-3}$	-	$0.111 \cdot 10^{-3}$	г ТЕ
Стічні води (СВ) міської каналізаційної системи						
Очищені СВ	-	-	-	0.832	1.166	г ТЕ
Неочищені СВ	-	-	-	0.052	0	г ТЕ
Всього у Одеській ПМА						
Всього:	6.2	0.72	36.57			г ТЕ

Також нами було проранжовано джерела ненавмисного утворення СОП за масою утворюваних ними СОП, результати представлено у табл. 4.26.

Таблиця 4.26 – Ранжирування джерел ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА на основі визначених річних мас за 2017 рік

№	Джерело ненавмисного утворення СОП	М, г ТЕ	%
1	Відкрите складування ТПВ	34.05	93.15
2	Скид стічних вод	2.05	5.61
3	Спалювання органічного палива (пересувні джерела)	0.315	0.86
4	Виробництво асфальту	0.101	0.28
5	Спалювання орг. палива (стаціонарні джерела)	0.038	0.10
6	Паління тютюну	0.000222	< 0.1
7	Крематорії	0.000105	< 0.1

Основний внесок у забруднення Одеської ПМА ненавмисно утвореними СОП здійснює відкрите складування СОП, основний вплив якого відбувається на ґрунтове середовище. Також вагомий внесок здійснюється від скиду СВ – основна частина СОП від цього джерела також розподіляється у ґрунтове середовище у складі АМ, і частина потрапляє у водне середовище. Інші джерела у сумі складають приблизно 1% і викидають СОП у АП.

Тож можна зробити висновок, що, не дивлячись на те, що найбільша кількість джерел здійснює вплив на АП, на нього приходить найменша маса СОП. Проте даний вплив є розосередженим і має коротший шлях надходження у організми людей. Тому дані маси СОП не можна ігнорувати та важливо забезпечити моніторинг даних речовин відповідно до вимог Стокгольмської конвенції.

#### 4.9 Накопичення ПХДД/Ф від основних джерел ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду

Значний інтерес представляє накопичення СОП в довкілля Одеської ПМА. Саме тому нами на основі проведених вище розрахунків було проранжовано основні джерела ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду, результати представлено у табл. 4.27.

Таблиця 4.27 – Ранжирування джерел ненавмисного утворення ПХДД/Ф в Одеській ПМА з урахуванням кумулятивного ефекту та періоду папідрозпаду

Номер	Джерело ненавмисного утворення СОП	М, г ТЕ	%
1	Відкрите складування ТПВ	237.138	82.94
2	Виробництво цементу	26.32	9.21
3	Скид стічних вод	15.872	5.55
4	Спалювання органічного палива (пересувні джерела)	2.882	1.01
5	Паління тютюну	1.778	0.62
6	Спалювання орг. палива (стаціонарні джерела)	1.1	0.38
7	Крематорії	0.83	0.29
Всього:		285.09	100

Слід зазначити, що дані для всіх джерел, крім виробництва цементу, були враховані за період 2007-2017 роки. У випадку ненавмисного утворення ПХДД/Ф при виробництві цементу було враховано накопичення ПХДД/Ф за весь період функціонування заводу – з врахуванням того, що з 2012 року процес виробництва клінкеру, який є джерелом ненавмисного утворення СОП, було припинено безпосередньо на заводі «Цемент».

У випадку врахування кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду ПХДД/Ф надходження ПХДД/Ф від відкритого складування ТПВ складає 82.94%, що є дещо меншим, ніж при розгляді у річному розрізі. Разом із цим,



навіть не дивлячись на те, що цементний завод не випалює клінкер з 2012 року, накопичена маса СОП в Одеській ПМА складає 9.21%. Це підтверджує необхідність проведення постійного моніторингу СОП у довкіллі – навіть за умови припинення функціонування джерела, яке ненавмисно утворює СОП.

#### 4.10 Оцінка якості статистичної інформації в Україні для оцінки впливу ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів на довкілля (на прикладі Одеської промислово-міської агломерації)

Проблема повноти статистичної інформації в Україні останнім часом активно розглядається у роботах [216, 217]. Дійсно, нестача вихідної інформації унеможлиблює здійснення багатьох розрахунків та аналізу динаміки екологічного впливу деяких галузей промисловості на довкілля.

Особливо це питання актуальне для аналізу впливу на довкілля стійких органічних поллютантів, адже оцінку обсягів надходження цих речовин у навколишнє середовище можна здійснити здебільшого лише розрахунковим шляхом з використанням методик [18, 183], для яких необхідно знати обсяги утворення всіх видів продукції, які виготовляються в регіоні, що розглядається, або обсяги використання сировини, яка використовується для виробництва певної продукції.

Починаючи з 2012 року, якість і повнота статистичної інформації в Одеській області стала стрімко погіршуватися. Зокрема, дані стали набувати скоріше соціально-економічного характеру, а інформація, яка є цінною для здійснення екологічних розрахунків, стала майже відсутня.

Проаналізувавши дані статистики за 2017 [169] рік як найактуальніші та найбільш повні з доступних, та порівнявши з результатами нашого дослідження [217], яке ми робили на основі даних статистики за 2012 рік [218], виявлено наступні основні принципові недоліки вихідної інформації порівняно з 2017 роком:

– повністю відсутні данні для обсягів спалювання органічного палива стаціонарними джерелами, що значно знижує об'єктивність отриманих результатів ненавмисного продукування СОП та їх надходження у повітряний басейн досліджуваної території. Це є особливо актуальним питанням, так як спалювання органічного палива є одним з основних джерел надходження СОП у атмосферне повітря м. Одеса;

– відсутні дані обсягів спалювання мазуту та газового палива пересувними джерелами (починаючи з 2014 року). Можливо, це не відіграє істотної ролі у порівнянні з бензиновим та дизельним паливом, проте дещо зменшує точність результатів, унеможливаючи порівняльну характеристику наслідків спалювання різних видів палива з точки зору утворення СОП;

– відсутні дані для роботи копильнь, що знижує точність отриманих результатів забруднення атмосферного повітря СОП;

– неможливо отримати дані для виробництва будівельної продукції в м. Одеса та Одеській промислово-міській агломерації (ПМА) (дані у відкритому доступі є лише для виробництва цементу). Разом із цим, до 2011 року можна було знайти дані для обсягів виробництва асфальту, до 2012 року – обсяги виробництва вапна, а до 2014 року – для обсягів виробництва цегли. Наразі дані для асфальту та цегли не надаються згідно із законом України «Про інформацію» як конфіденційні, а дані по виробництву цегли просто відсутні;

– не ведеться статистика паління тютюнових виробів. У 2014 році цю інформацію можна було взяти з відкритих джерел, проте наразі джерела (зокрема – офіційного) такої інформації немає.

Відсутність вище перелічених даних суттєво впливає на аналіз забруднення атмосферного повітря СОП. Зазначимо, що робота з цими даними є єдиною можливістю об'єктивної оцінки надходження СОП у атмосферне повітря в Україні, зокрема – в Одеській ПМА, адже інструментальний моніторинг забруднення повітряного середовища цими речовинами не є можливим.

Тому забезпечення якісною статистичною інформацією є мінімальною та стратегічно необхідною вимогою для виконання умов Стокгольмської конвенції.

Варто відмітити, що дані для 2012 року були також неповні, проте погіршення даних статистики веде до унеможливлення об'єктивної оцінки ситуації з генерацією СОП в Одеській ПМА. Рекомендуємо, щонайменше, відновити повноту вихідної інформації до рівня 2012 року згідно з вище переліченими недоліками, а також розширити базу даних для джерел, які є перспективним джерелом ненавмисного продукування СОП.

**Висновки до розділу 4:** У розділі проаналізовані шляхи надходження ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів в довкілля Одеської промислово-міської агломерації від основних категорій джерел. Виходячи з вище викладеного можна зробити такі висновки:

- основним джерелом ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА є відкрите складування ТПВ, на яке приходиться приблизно 93% річної маси всіх ненавмисно утворених СОП від розглянутих джерел;

- основним напрямком надходження СОП у довкілля Одеської ПМА є ґрунтове середовище, в яке потрапляють як СОП, утворені при складуванні ТПВ, так і ті СОП, які знаходяться у складі відпрацьованого АМ внаслідок біологічної очистки СВ в Одеській ПМА;

- маса ненавмисно утворених СОП, яка потрапляє у АП в Одеській ПМА, складає приблизно 1%, не дивлячись на те, що найбільша кількість джерел здійснює вплив на АП, але даний вплив є розосередженим і має коротший шлях надходження у організми людей, а тому дані маси СОП не можна ігнорувати та важливо забезпечити моніторинг цих речовин відповідно до вимог Стокгольмської конвенції;

- врахування кумулятивного ефекту СОП та періоду напіврозпаду ПХДД/Ф дозволяють відобразити більш точну картину присутності ненавмисно утворених СОП у довкіллі Одеської ПМА, щонайменше

врахувавши ті джерела, які припинили своє функціонування, проте були джерелами неперервного довгострокового надходження СОП у довкілля;

– для отримання більш точної інформації по моніторингу СОП необхідно покращувати якість статистичної інформації в Україні, яка наразі знаходиться у незадовільному стані та погіршується з кожним роком.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням, в якому наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення наукової задачі, що полягає у встановленні джерел генерації СОП та визначення впливу даних речовин на якість довкілля Одеської ПМА. Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

– СОП є глобальними суперекотоксикантами довкілля, які не мають нижньої межі впливу, що робить ці речовини небезпечними для здоров'я людини у будь-яких концентраціях. Механізми та масштаби впливу СОП на здоров'я людини є дуже різноманітними та залежать від представнику СОП та концентрації речовини;

– в Україні не розроблено нормативно-законодавчої бази та системи моніторингу СОП, а також поводження із СОП-вмісними відходами, а перші вагомні кроки у цьому напрямку датуються лише 2020 роком, на десятки років протермінуючи строки, визначені Стокгольмською конвенцією;

– проблема знешкодження непридатних СОП-вмісних пестицидів в Одеській області залишається невирішеною; через недотримання вимог щодо їх зберігання вони забруднюють довкілля та можуть безперешкодно потрапляти у організми мешканців окремих районів Одеського регіону (найбільша питома маса пестицидів припадає на жителів Савранського – 2,660 кг/людину, Біляївського – 2,47 кг/людину), Кодимського – 2,082 кг/людину) та Любашівського районів – 1,197 кг/людину, які мають стати пріоритетними під час виконання програми по знешкодженню непридатних СОП-вмісних пестицидів;

– на основі отриманих нами даних надходження ПХБ у довкілля від електричного обладнання встановлено, що найбільший внесок у надходження ПХБ від даного джерела припадає на Одесу (49,2% від загальної маси ПХБ); саме тому виконання програми по вилученню з

використання обладнання, яке містить ПХБ в Одеській області, та його знешкодженню, має починатися з Одеси;

– згідно до вимог Стокгольмської конвенції, маса ПХБ-вмісних відходів, які мають бути утилізовані на 2025 році складатиме щонайменше 61757 кг, і абсолютно весь обсяг цих відходів має бути знешкоджений до кінця 2028 року; в Україні накопився певний досвід щодо розробки методів знешкодження відходів, які містять СОП, зокрема ПХБ, проте наявного переліку методів недостатньо, щоб реалізувати ефективну систему поводження з відходами, які містять СОП;

– аналіз екологічного стану морського середовища північно-західної частини Чорного моря показав, що стан морської води у більшості випадків класифікується як «дуже добрий», стан морської біоти – «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 морських організмах промислового 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 іммобілізацію у донних відкладах значної кількості ПХБ та ГХБ, що 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, а також для повної оцінки забруднення морського середовища СОП необхідно забезпечити можливість аналізу вмісту ПХДД, ПХДФ та ДППХБ, які є найтоксичнішими з усього класу СОП;

– вдосконалено існуючі методики розрахунку ненавмисного утворення СОП шляхом врахування специфічних властивостей цих речовин. Запропонована нами методика розрахунку ненавмисного утворення СОП з врахуванням їх кумулятивного ефекту та періоду напіврозпаду враховує специфіку цих речовин, внаслідок чого отримані результати відображають

реальну картину наявності накопичених СОП у довкіллі; крім того, такий підхід дозволяє не лише враховувати діючі джерела, які не генерують СОП у теперешній час, проте утворювали ці речовини раніше (дану методику покладено в основу мобільного застосунку для автоматизованого розрахунку ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА, що дозволить автоматизувати збір інформації по ненавмисно утвореним СОП у Україні та відповідає політиці цифрової трансформації України);

– основним джерелом ненавмисного утворення СОП в Одеській ПМА є відкрите складування ТПВ, на яке приходиться приблизно 93% річної маси всіх ненавмисно утворених СОП від розглянутих джерел; це зумовлює те, що основним напрямком надходження СОП у довкілля Одеської ПМА є ґрунтовий покрив, що визначає пріоритетність вирішення питання екологічно-безпечного поводження з ТПВ;

– за величиною річних мас СОП, на функціонування станцій біологічної очистки припадає 5.61% всіх СОП, але вони не всі потрапляють у морське середовище – близько половини перерозподіляється у ґрунтове середовище разом із активним мулом; проте навіть у такому сценарії морське середовище є другим за масою ненавмисно утворених СОП, які потрапляють у нього;

– не дивлячись на те, що найбільша кількість джерел здійснює вплив на атмосферне повітря, маса ненавмисно утворених СОП, яка потрапляє у повітряний басейн Одеської ПМА, складає приблизно 1%, проте даний вплив є розосередженим і має коротший шлях надходження у організми людей, тому не можна ігнорувати даний вплив та важливо забезпечити моніторинг даних речовин відповідно до вимог Стокгольмської конвенції;

– використання запропонованої нами методики дозволяє врахувати ті СОП, які були утворені Одеським цементним заводом, що не продукує СОП з 2012 року; ігнорування даного джерела забруднення є неприпустимим, адже навіть через 6 років після припинення функціонування внесок СОП, утворених цим заводом за весь період функціонування, складав 9.21% від

загальної маси СОП, що є більшим майже за всі інші джерела в Одеській ПМА, крім звалищ ТПВ.



## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:

1. ДСТУ 3041–95. Гідросфера. Використання і охорона води. Держстандарт України. Система стандартів у галузі охорони навколишнього середовища та раціонального використання ресурсів. 1995; Available from: [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id\\_doc=74302](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=74302).
2. Проданчук, Н.Г. and В.Д. Чміль, *Химико--аналитические аспекты полихлориро-ванных дибензо--пара-диоксинов и других стойких органических загрязнителей*. 2006, *Современные проблемы токсикологии*: Киев. p. 4-13.
3. *Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins*. 1998, Atlanta, Ga.: U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
4. *Toxicological profile for chlorodibenzofurans*. 1994, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
5. *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–131*. 2022; URL: <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/> (дата звернення: 12.07.2022)
6. Brzuzy, L.P. and R.A. Hites, *Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans*. *Environmental Science & Technology*, 1996. **30**(6): p. 1797-1804.
7. Jarmohamed, W. and P. Mulder, *Oxychlorination and combustion of propene on fly-ash. Formation of chlorinated benzenes, dibenzodioxines and mono- and dibenzofurans*. *Chemosphere*, 1994. **29**(9): p. 1911-1917.
8. Altarawneh, M., et al., *Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and*

- dibenzofurans (PCDD/Fs)*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009. **35**(3): p. 245-274.
9. Епифанцев А.В., *Диоксины и здоровье населения 2006*, Киев: *Современные проблемы токсикологии*. с. 11-26.
  10. Сафранов Т.А., Гуванова О.Р., Лукашов Д.В. Еколого-економічні основи природокористування: навчальний посібник Львів: «Новий світ – 2000», 2013. – 350 с.
  11. Abdolahi, A. et al. *Encyclopedia of Toxicology. Reference Work. Third Edition*, 2014. URL: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780123864550/encyclopedia-of-toxicology#book-info> (дата звернення: 12.07.2022)
  12. Bhavsar, S.P., et al., *Converting Toxic Equivalents (TEQ) of dioxins and dioxin-like compounds in fish from one Toxic Equivalency Factor (TEF) scheme to another*. *Environment International*, 2008. **34**(7): p. 915-921.
  13. *International programme on chemical safety*. 1998. URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc205.htm> (дата звернення: 12.07.2022)
  14. Van den Berg, M., et al., *Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. *Environ Health Perspect*, 1998. **106**(12): p. 775-92.
  15. Van den Berg, M., et al., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*. *Toxicol Sci*, 2006. **93**(2): p. 223-41.
  16. Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8- Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds. 2010: *Risk Assessment Forum U.S. Environmental Protection Agency Washington*. p. 28.
  17. Institute of Medicine (US) Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply. *Dioxins and Dioxin-like Compounds in the Food Supply: Strategies to Decrease Exposure*. 2003.

18. *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. Technical guidance to prepare national emission inventories.* 2019. URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019> (дата звернення: 12.07.2022)
19. Zheng, H., et al., *Chapter 19 Potential Toxic Compounds in Biochar Knowledge Gaps Between Biochar Research and Safety*, in *Biochar from Biomass and Waste*. 2019. p. 349-384.
20. Khan, A., et al., *Mapping Thermomechanical Pulp Sludge (TMPS) Biochar Characteristics for Greenhouse Produce Safety*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015. **63**(5): p. 1648-1657.
21. Poberezhnaya, T.M., *Endogenous sources of dioxin emissions in areas of tectonomagmatic activation using the example of the Sakhalin-Kuril region*. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2012. **6**(6): p. 433-435.
22. Park, J.G., et al., *Effects of 1,3,7-tribromodibenzo-p-dioxin, a natural dioxin on chicken embryos: Comparison with effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022. **237**: p. 113538.
23. Horii, Y., et al., *Novel evidence for natural formation of dioxins in ball clay*. *Chemosphere*, 2008. **70**(7): p. 1280-1289.
24. Humans, I.W.G.o.t.E.o.C.R.t., *Some nitrobenzenes and other industrial chemicals*. 2020.
25. Danjou, A.M., et al., *Estimated dietary dioxin exposure and breast cancer risk among women from the French E3N prospective cohort*. *Breast Cancer Res*, 2015. **17**: p. 39.
26. Reynolds, P., et al., *Adipose levels of dioxins and risk of breast cancer*. *Cancer Causes Control*, 2005. **16**(5): p. 525-35.
27. Dai, D. and T.J. Oyana, *Spatial variations in the incidence of breast cancer and potential risks associated with soil dioxin contamination in Midland, Saginaw, and Bay Counties, Michigan, USA*. *Environ Health*, 2008. **7**: p. 49.

28. Pesatori, A.C., et al., *Cancer incidence in the population exposed to dioxin after the "Seveso accident": twenty years of follow-up*. *Environ Health*, 2009. **8**: p. 39.
29. Manuwald, U., et al., *Mortality study of chemical workers exposed to dioxins: follow-up 23 years after chemical plant closure*. *Occup Environ Med*, 2012. **69**(9): p. 636-42.
30. VoPham, T., et al., *Dioxin exposure and breast cancer risk in a prospective cohort study*. *Environ Res*, 2020. **186**: p. 109516.
31. Jansing, P.J. and R. Korff, *Blood levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and gamma-globulins in a follow-up investigation of employees with chloracne*. *J Dermatol Sci*, 1994. **8**(2): p. 91-5.
32. Liu, J., et al., *Abnormal expression of MAPK, EGFR, CK17 and TGk in the skin lesions of chloracne patients exposed to dioxins*. *Toxicol Lett*, 2011. **201**(3): p. 230-4.
33. Neuberger, M., W. Landvoigt, and F. Derntl, *Blood levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in chemical workers after chloracne and in comparison groups*. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1991. **63**(5): p. 325-327.
34. Uenotsuchi, T., et al., *Dermatological manifestations in Yusho: correlation between skin symptoms and blood levels of dioxins, such as polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs)*. *Journal of Dermatological Science Supplement*, 2005. **1**(1): p. S73-S80.
35. Van Luong, H., et al., *Association of dioxin exposure and reproductive hormone levels in men living near the Bien Hoa airbase, Vietnam*. *Science of The Total Environment*, 2018. **628-629**: p. 484-489.
36. Tai, P.T., et al., *Effects of Perinatal Dioxin Exposure on Development of Children during the First 3 Years of Life*. *J Pediatr*, 2016. **175**: p. 159-166.e2.
37. Pham, T.T., et al., *Perinatal dioxin exposure and the neurodevelopment of Vietnamese toddlers at 1 year of age*. *Sci Total Environ*, 2015. **536**: p. 575-581.

38. Caspersen, I.H., et al., *The influence of maternal dietary exposure to dioxins and PCBs during pregnancy on ADHD symptoms and cognitive functions in Norwegian preschool children*. Environ Int, 2016. **94**: p. 649-660.
39. Гордиенко С.М. Отравление диоксином, история одного клинического случая. Health-ua.com - спеціалізований медичний портал. URL: <https://health-ua.com/article/18462-otravlenie-dioksinom-istoriya-odnogo-klinicheskogo-sluchaya> (дата звернення: 20.09.2022)
40. Бобильова О.О., Повякель Л.І., Лобода Ю.І. Проблема медичних відходів в середовищі існування людини. Токсикологія, 2011. URL: [http://www.medved.kiev.ua/web\\_journals/arhiv/toxicology/2011/5\\_2011/str96.pdf](http://www.medved.kiev.ua/web_journals/arhiv/toxicology/2011/5_2011/str96.pdf) (дата звернення: 20.09.2022)
41. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). *Exposure and human health risk assessment of 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. Part I: Estimating exposure to dioxin-like compounds, volume 2: properties, environmental levels, and background exposures (NAS Review Draft)*. . 2003: National Center for Environmental Assessment (NCEA). p. 457.
42. Urban J.D., et al., *A review of background dioxin concentrations in urban/suburban and rural soils across the United States: Implications for site assessments and the establishment of soil cleanup levels*. Science of The Total Environment, 2014. **466-467**: p. 586-597.
43. Tusscher G.W., et al., *Decreased lung function associated with perinatal exposure to Dutch background levels of dioxins*. Acta Paediatr, 2001. **90**(11): p. 1292-8.
44. Fremlin K.M., et al., *Trophic magnification of legacy persistent organic pollutants in an urban terrestrial food web*. Science of The Total Environment, 2020. **714**: p. 136746.
45. Kelly B.C., et al., *Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants*. Science, 2007. **317**(5835): p. 236-9.

46. Fisk A.T., K.A. Hobson, and R.J. Norstrom, *Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the northwater polynya marine food web*. Environ Sci Technol, 2001. **35**(4): p. 732-8.
47. Chen, D., et al., *European starlings ( *Sturnus vulgaris* ) suggest that landfills are an important source of bioaccumulative flame retardants to Canadian terrestrial ecosystems*. Environ Sci Technol, 2013. **47**(21): p. 12238-47.
48. Brogan, J.M., et al., *An assessment of exposure and effects of persistent organic pollutants in an urban Cooper's hawk (*Accipiter cooperii*) population*. Ecotoxicology, 2017. **26**(1): p. 32-45.
49. Schafer, K.S. and S.E. Kegley, *Persistent toxic chemicals in the US food supply\**. Journal of Epidemiology and Community Health, 2002. **56**(11): p. 813.
50. Perelló, G., et al., *Influence of various cooking processes on the concentrations of PCDD/PCDFs, PCBs and PCDEs in foods*. Food Control, 2010. **21**(2): p. 178-185.
51. Tsutsumi, T., et al., *Recent survey and effects of cooking processes on levels of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in leafy vegetables in Japan*. Chemosphere, 2002. **46**(9-10): p. 1443-9.
52. Hori, T., et al., *Effects of cooking on concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in green leafy vegetable 'Komatsuna'*. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 2001. **42**(5): p. 339-42.
53. Арустамян, О.М., В.С. Ткачишин, and О.Ю. Алексійчук, *Сучасні отруйні речовини як терористична загроза суспільству*. 2016: Медицина неотложных состояний. p. 11-20.
54. Козій, О.І. та ін., *Діоксинова проблема сміттєспалювання*. 2017. с. 291-297.
55. І. І. Безвозюк, Р. В. Петрук, Т.В. Мельник., *Аналіз властивостей деяких стійких органічних забруднювачів*. 2014: Наукові праці Вінницького національного технічного університету

56. Левчук, І.В., *Визначення поліхлорованих біфенілів (ПХБ) в оліях та жирах*. 2014, НТУ "ХПІ": Інтегровані технології та енергозбереження. р. 1 13-120.
57. Мельников, Б.І. та ін. *Экологические аспекты диоксинового загрязнения биосферы: методы идентификации и снижения выбросов*. 2008: Екологія та ноосферологія. р. 88-103.
58. Sirot, V., et al., *Dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls of the French population: Results of the second French Total Diet Study*. Chemosphere, 2012. **88**(4): p. 492-500.
59. Perelló, G., et al., *Human exposure to PCDD/Fs and PCBs through consumption of fish and seafood in Catalonia (Spain): Temporal trend*. Food Chem Toxicol, 2015. **81**: p. 28-33.
60. Zheng, W., et al., *Spatial-temporal distribution, cancer risk, and disease burden attributed to the dietary dioxins exposure of Chinese residents*. Science of The Total Environment, 2022. **832**: p. 154851.
61. Shin, E.-s., et al., *Dietary exposure and potential human health risk of dioxins in South Korea: Application of deterministic and probabilistic methods*. Chemosphere, 2022. **291**: p. 133018.
62. Diamond, M.L., et al., *Estimation of PCB stocks, emissions, and urban fate: will our policies reduce concentrations and exposure?* Environ Sci Technol, 2010. **44**(8): p. 2777-83.
63. Dai, Q., X. Min, and M. Weng, *A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment*. J Air Waste Manag Assoc, 2016. **66**(10): p. 941-50.
64. *Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs*. 2011: Official Journal of the European Union. p. 18-23.

65. Milbrath, M.O., et al., *Apparent half-lives of dioxins, furans, and polychlorinated biphenyls as a function of age, body fat, smoking status, and breast-feeding*. *Environ Health Perspect*, 2009. **117**(3): p. 417-25.
66. Kim, D.G., K.I. Choi, and D.H. Lee, *Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea*. *Atmospheric Research*, 2011. **101**(1): p. 386-395.
67. Grimm, F.A., et al., *Metabolism and metabolites of polychlorinated biphenyls*. *Crit Rev Toxicol*, 2015. **45**(3): p. 245-72.
68. Hansen, J.C., *Environmental contaminants and human health in the Arctic*. *Toxicol Lett*, 2000. **112-113**: p. 119-25.
69. С.А. Куценко, Н.В. Бутомо, А.Н. Гребенюк, *Учебник для слушателей и курсантов военно-медицинских вузов*. 2003, Изд-во Военно-медицинской академии. 524.
70. Lauby-Secretan, B., et al., *Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls*. *Lancet Oncol*, 2013. **14**(4): p. 287-8.
71. Ludewig, G. and L.W. Robertson, *Polychlorinated biphenyls (PCBs) as initiating agents in hepatocellular carcinoma*. *Cancer Lett*, 2013. **334**(1): p. 46-55.
72. Lehmann, L., et al., *4-monochlorobiphenyl (PCB3) induces mutations in the livers of transgenic Fisher 344 rats*. *Carcinogenesis*, 2007. **28**(2): p. 471-8.
73. Espandiari, P., et al., *Polychlorinated biphenyls as initiators in liver carcinogenesis: resistant hepatocyte model*. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2003. **186**(1): p. 55-62.
74. Jeong, Y.C., et al., *Accumulation of M1dG DNA adducts after chronic exposure to PCBs, but not from acute exposure to polychlorinated aromatic hydrocarbons*. *Free Radic Biol Med*, 2008. **45**(5): p. 585-91.
75. Onozuka, D., et al., *Mortality after exposure to polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzofurans: a 40-year follow-up study of Yusho patients*. *Am J Epidemiol*, 2009. **169**(1): p. 86-95.



76. Flesch-Janys, D., et al., *Estimation of the cumulated exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and standardized mortality ratio analysis of cancer mortality by dose in an occupationally exposed cohort.* Environ Health Perspect, 1998. **106 Suppl 2**: p. 655-62.
77. Ketchum, N.S. and J.E. Michalek, *Postservice mortality of Air Force veterans occupationally exposed to herbicides during the Vietnam War: 20-year follow-up results.* Mil Med, 2005. **170(5)**: p. 406-13.
78. Vandenberg, L.N., et al., *Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses.* Endocr Rev, 2012. **33(3)**: p. 378-455.
79. Diamanti-Kandarakis, E., et al., *Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement.* Endocr Rev, 2009. **30(4)**: p. 293-342.
80. Sagiv, S.K., et al., *Prenatal organochlorine exposure and measures of behavior in infancy using the Neonatal Behavioral Assessment Scale (NBAS).* Environ Health Perspect, 2008. **116(5)**: p. 666-73.
81. Sagiv, S.K., et al., *Prenatal organochlorine exposure and behaviors associated with attention deficit hyperactivity disorder in school-aged children.* Am J Epidemiol, 2010. **171(5)**: p. 593-601.
82. Sagiv, S.K., et al., *Neuropsychological measures of attention and impulse control among 8-year-old children exposed prenatally to organochlorines.* Environ Health Perspect, 2012. **120(6)**: p. 904-9.
83. Caspersen, I.H., et al., *Maternal dietary exposure to dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) is associated with language delay in 3year old Norwegian children.* Environ Int, 2016. **91**: p. 180-7.
84. Neugebauer, J., et al., *The influence of low level pre- and perinatal exposure to PCDD/Fs, PCBs, and lead on attention performance and attention-related behavior among German school-aged children: results from the Duisburg Birth Cohort Study.* Int J Hyg Environ Health, 2015. **218(1)**: p. 153-62.

85. Brown, A.S., et al., *Association of Maternal Insecticide Levels With Autism in Offspring From a National Birth Cohort*. *Am J Psychiatry*, 2018. **175**(11): p. 1094-1101.
86. Forns, J., et al., *Prenatal and postnatal exposure to persistent organic pollutants and attention-deficit and hyperactivity disorder: a pooled analysis of seven European birth cohort studies*. *Int J Epidemiol*, 2018. **47**(4): p. 1082-1097.
87. Cheslack-Postava, K., et al., *Maternal serum persistent organic pollutant exposure and offspring diagnosed ADHD in a national birth cohort*. *Environ Res*, 2022. **212**(Pt A): p. 113-145.
88. Simeone, R.M., et al., *Pre- and postnatal polychlorinated biphenyl exposure and cognitive and behavioral development at age 45 Months in a cohort of Slovak children*. *Chemosphere*, 2022. **287**(Pt 4): p. 132375.
89. Goncharov, A., et al., *Lower serum testosterone associated with elevated polychlorinated biphenyl concentrations in Native American men*. *Environ Health Perspect*, 2009. **117**(9): p. 1454-60.
90. Grandjean, P., et al., *Reproductive hormone profile and pubertal development in 14-year-old boys prenatally exposed to polychlorinated biphenyls*. *Reprod Toxicol*, 2012. **34**(4): p. 498-503.
91. Schell, L.M., et al., *Relationships of polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyldichloroethylene (p,p'-DDE) with testosterone levels in adolescent males*. *Environ Health Perspect*, 2014. **122**(3): p. 304-9.
92. Sonne, C., et al., *Exposure to Persistent Organic Pollutants Reduces Testosterone Concentrations and Affects Sperm Viability and Morphology during the Mating Peak Period in a Controlled Experiment on Farmed Arctic Foxes (*Vulpes lagopus*)*. *Environ Sci Technol*, 2017. **51**(8): p. 4673-4680.
93. Fiandanese, N., et al., *Maternal exposure to a mixture of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and polychlorinated biphenyls (PCBs) causes reproductive dysfunction in adult male mouse offspring*. *Reprod Toxicol*, 2016. **65**: p. 123-132.

94. Neblett, M.F., et al., *Examining Reproductive Health Outcomes in Females Exposed to Polychlorinated Biphenyl and Polybrominated Biphenyl*. Sci Rep, 2020. **10**(1): p. 3314.
95. Grindler, N.M., et al., *Persistent organic pollutants and early menopause in U.S. women*. PLoS One, 2015. **10**(1): p. e0116057.
96. Buck Louis, G.M., et al., *Persistent environmental pollutants and couple fecundity: the LIFE study*. Environ Health Perspect, 2013. **121**(2): p. 231-6.
97. Buck Louis, G.M., et al., *Polychlorinated biphenyl serum concentrations, lifestyle and time-to-pregnancy*. Hum Reprod, 2009. **24**(2): p. 451-8.
98. Xie, W., et al., *Investigation of mechanism(s) of DNA damage induced by 4-monochlorobiphenyl (PCB3) metabolites*. Environ Int, 2010. **36**(8): p. 950-61.
99. Klenov, V., et al., *The Aryl hydrocarbon receptor mediates reproductive toxicity of polychlorinated biphenyl congener 126 in rats*. Toxicol Appl Pharmacol, 2021. **426**: p. 115639.
100. Mennigen, J.A., et al., *Transgenerational effects of polychlorinated biphenyls: 1. Development and physiology across 3 generations of rats*. Environ Health, 2018. **17**(1): p. 18.
101. Gore, A.C., et al., *Transgenerational effects of polychlorinated biphenyls: 2. Hypothalamic gene expression in rats*. Biol Reprod, 2021. **105**(3): p. 690-704.
102. Gillette, R., et al., *Passing experiences on to future generations: endocrine disruptors and transgenerational inheritance of epimutations in brain and sperm*. Epigenetics, 2018. **13**(10-11): p. 1106-1126.
103. PCBs are Harmful to Human Health and the Environment. URL: <https://slidetodoc.com/pcbs-background-information-pcbs-are-a-collection-of> (дата звернення: 12.07.2022)
104. Бондар, О.І., et al., *Небезпечні властивості поліхлорованих дифенілів та екологічно обґрунтоване поводження з ПХД в Україні*. 2020, К. : ДЕА: Екологічні науки: науково-практичний журнал. с. 378.

105. Деньга, Ю.М., et al., *Особливості забруднення деякими стійкими органічними полутантами морського середовища північно-західної частини Чорного моря*. 2020: Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна серія «Екологія». с. 8-20.
106. Ревич, Б.А., *Стойкие органические загрязнители в местных продуктах питания: риски для здоровья населения*. 2014. с. 48.
107. Bernard, A., et al., *Food contamination by PCBs and dioxins*. Nature, 1999. **401**(6750): p. 231-2.
108. Portolés, T., et al., *Evaluation of the capabilities of atmospheric pressure chemical ionization source coupled to tandem mass spectrometry for the determination of dioxin-like polychlorobiphenyls in complex-matrix food samples*. Anal Chim Acta, 2016. **937**: p. 96-105.
109. Domingo, J.L., *Concentrations of environmental organic contaminants in meat and meat products and human dietary exposure: A review*. Food Chem Toxicol, 2017. **107**(Pt A): p. 20-26.
110. De Smet, S. and E. Vossen, *Meat: The balance between nutrition and health. A review*. Meat Sci, 2016. **120**: p. 145-156.
111. Hammerling, U., et al., *Consumption of Red/Processed Meat and Colorectal Carcinoma: Possible Mechanisms Underlying the Significant Association*. Crit Rev Food Sci Nutr, 2016. **56**(4): p. 614-34.
112. Chung, S.W. and B.L. Chen, *Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: a critical review on the analytical methods and their testing capabilities*. J Chromatogr A, 2011. **1218**(33): p. 5555-67.
113. Wang, G., et al., *Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China*. Environ Int, 2010. **36**(1): p. 122-130.
114. Buck, A., et al., *Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in common kestrel eggs from the Canary Islands: Spatiotemporal variations and effects on eggshell and reproduction*. Chemosphere, 2020. **261**: p. 127722.

115. Zeng, Y., et al., *Polychlorinated biphenyls and chlorinated paraffins in home-produced eggs from an e-waste polluted area in South China: Occurrence and human dietary exposure*. *Environ Int*, 2018. **116**: p. 52-59.
116. Archer, J.C. and R.G. Jenkins, *Automated milk fat extraction for the analyses of persistent organic pollutants*. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2017. **1041-1042**: p. 70-76.
117. Thompson, L.A. and W.S. Darwish, *Environmental Chemical Contaminants in Food: Review of a Global Problem*. *J Toxicol*, 2019. **2019**: p. 2345283.
118. Pizarro-Aranguiz, N., et al., *Occurrence, variability and human exposure to Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (DL-PCBs) in dairy products from Chile during the 2011–2013 survey*. *Chemosphere*, 2015. **126**: p. 78-87.
119. Lorenzi, V., et al., *Three years of monitoring of PCDD/F, DL-PCB and NDL-PCB residues in bovine milk from Lombardy and Emilia Romagna regions (Italy): Contamination levels and human exposure assessment*. *Food Control*, 2016. **68**: p. 45-54.
120. Merlet, G., et al., *Design of a perstraction-based extraction system for the removal of polychlorinated biphenyls from bovine milk via COSMO-RS: Membrane screening*. *Separation and Purification Technology*, 2022. **290**: p. 120879.
121. Farrington, J.W., et al., *Mussel Watch 1976–1978: An overview of the trace metal, DDE, PCB, hydrocarbon, and artificial radionuclide data*. 1983: *Environ Sci Technol* p. 490-496.
122. Stephenson, M.D., M. Martin, and R.S. Tjeerdema, *Long-term trends in DDT, polychlorinated biphenyls, and chlordanes in California mussels*. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1995. **28**(4): p. 443-50.
123. Jensen, E. and P.M. Bolger, *Exposure assessment of dioxins/furans consumed in dairy foods and fish*. *Food Addit Contam*, 2001. **18**(5): p. 395-403.

124. Gerig, B.S., et al., *Congener Patterns of Persistent Organic Pollutants Establish the Extent of Contaminant Biotransport by Pacific Salmon in the Great Lakes*. *Environ Sci Technol*, 2016. **50**(2): p. 554-63.
125. Brázová, T., et al., *Hazardous pollutants in the environment: Fish host-parasite interactions and bioaccumulation of polychlorinated biphenyls*. *Environ Pollut*, 2021. **291**: p. 118175.
126. Molbert, N., et al., *Potential Benefits of Acanthocephalan Parasites for Chub Hosts in Polluted Environments*. *Environ Sci Technol*, 2020. **54**(9): p. 5540-5549.
127. Son, M.H., et al., *Assessment of the daily intake of 62 polychlorinated biphenyls from dietary exposure in South Korea*. *Chemosphere*, 2012. **89**(8): p. 957-63.
128. Çelik Çakıroğulları, G., D. Kılıç, and Y. Uçar, *Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-p-furans and polychlorinated biphenyls in farmed sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and sea bream (*Sparus aurata*) from Turkey*. *Food Control*, 2010. **21**(9): p. 1245-1249.
129. El-Shahawi, M.S., et al., *An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants*. *Talanta*, 2010. **80**(5): p. 1587-97.
130. Polder, A., et al., *Levels and patterns of Persistent Organic Pollutants (POPS) in selected food items from Northwest Russia (1998-2002) and implications for dietary exposure*. *Sci Total Environ*, 2010. **408**(22): p. 5352-61.
131. Wang, H.S., et al., *Daily intake and human risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) based on Cambodian market basket data*. *J Hazard Mater*, 2011. **192**(3): p. 1441-9.
132. Esposito, M., et al., *Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans and Polychlorinated Biphenyls in Fruit and Vegetables from the "Land of Fires" Area of Southern Italy*. *Toxics*, 2017. **5**(4).
133. Inui, H., et al., *Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies*. *Chemosphere*, 2008. **73**(10): p. 1602-7.

134. Zhang, H., et al., *Uptake by roots and translocation to shoots of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in typical crop plants*. Chemosphere, 2009. **76**(6): p. 740-6.
135. Sun, S., et al., *Accumulation characteristics and estimated dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in plant-origin foodstuffs from Chinese markets*. Sci Total Environ, 2021. **775**: p. 145830.
136. Guo, W., et al., *Persistent Organic Pollutants in Food: Contamination Sources, Health Effects and Detection Methods*. Int J Environ Res Public Health, 2019. **16**(22).
137. Tu, Z., et al., *Photochemical transformation of hexachlorobenzene (HCB) in solid-water system: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation*. Chemosphere, 2022. **295**: p. 133907.
138. Jaward, F.M., et al., *Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia*. Environ Sci Technol, 2005. **39**(22): p. 8638-45.
139. Liu, W.-X., et al., *The residues, distribution, and partition of organochlorine pesticides in the water, suspended solids, and sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu) during the high water level period*. Environmental science and pollution research international, 2013. **20**.
140. Barber, J.L., et al., *Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes*. Sci Total Environ, 2005. **349**(1-3): p. 1-44.
141. Bailey, R.E., *Global hexachlorobenzene emissions*. Chemosphere, 2001. **43**(2): p. 167-82.
142. Mazzetti, M.B., et al., *Hexachlorobenzene impairs glucose metabolism in a rat model of porphyria cutanea tarda: a mechanistic approach*. Arch Toxicol, 2004. **78**(1): p. 25-33.
143. Mrema, E.J., et al., *Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity*. Toxicology, 2013. **307**: p. 74-88.

144. Tang-Péronard, J.L., et al., *Endocrine-disrupting chemicals and obesity development in humans: a review*. *Obes Rev*, 2011. **12**(8): p. 622-36.
145. Jones, K.C. and P. de Voogt, *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science*. *Environ Pollut*, 1999. **100**(1-3): p. 209-21.
146. Fernández, P. and J.O. Grimalt, *On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants*. 2003, CHIMIA International Journal for Chemistry. p. 514-521.
147. F., W. and M. D., *The Global Fractionation of Persistent Organic Pollutants*. 2007: Kjeller – Norway. p. 22.
148. Zhang, H., *Migration and Transformation of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Atmosphere*. 2016: 5th International Conference on Environment, Materials, Chemistry and Power Electronics. p. 533-536.
149. Hung, H., et al., *Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)*. *Environ Pollut*, 2016. **217**: p. 52-61.
150. Kallenborn, R., L.-O. Reiersen, and C.D. Olseng, *Long-term atmospheric monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in the Arctic: a versatile tool for regulators and environmental science studies*. 2012: Atmospheric Pollution Research. p. 485-493.
151. Fuoco, R., et al., *Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Antarctic environment. A Review of Findings by The SCAR Action Group on Environmental Contamination in Antarctica*. 2009, Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR).
152. Tremolada, P., et al., *POPs in Mountain Soils from the Alps and Andes: Suggestions for a 'Precipitation Effect' on Altitudinal Gradients*. 2008: *Water Air Soil Pollut* p. 93-109.
153. Kirchgeorg, T., et al., *Seasonal accumulation of persistent organic pollutants on a high altitude glacier in the Eastern Alps*. *Environ Pollut*, 2016. **218**: p. 804-812.



154. Kallenborn, R., et al., *The influence of climate change on the global distribution and fate processes of anthropogenic persistent organic pollutants*. J Environ Monit, 2012. **14**(11): p. 2854-69.
155. Betianu, C. and M. Gavrilesu, *Migration and fate of persistent organic pollutants in the atmosphere - A modelling approach*. 2008: Environmental Engineering and Management Journal. p. 743-761.
156. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. 2020, The Secretariat of the Stockholm Convention: Geneva. p. 78.
157. Stockholm Convention . Protecting Human Health and the Environment from Persistent Organic Pollutants. *UNO Environment Programme*. URL: <http://chm.pops.int/theconvention/overview/textoftheconvention/tabid/2232/default.aspx> (дата звернення: 12.07.2022)
158. *Закон України Про ратифікацію Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі*. 2007: Відомості Верховної Ради України (ВВР). p. 396.
159. al, A.J.a., *EMEP Assessment Part I European Perspective. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe*. 2004: Norway,. p. 129-150.
160. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2010 році. Одеса, 2011. 252 с.
161. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2011 році. Одеса, 2012. 249 с.
162. Про затвердження плану заходів з виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі : Розпорядження Кабінету Міністрів України від 25 липня 2012 р. № 589-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/589-2012-%D1%80#Text> (дата звернення: 12.07.2022)
163. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2012 році. Одеса, 2013. 267 с.

164. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2013 році. Одеса, 2014. 261 с.
165. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2014 році. Одеса, 2015. 250 с.
166. Про внесення змін до рішення обласної ради від 21 лютого 2014 року № 1021-VI «Про затвердження Комплексної програми охорони довкілля, раціонального використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки в Одеській області на 2014 – 2019 роки» : Рішення Одеської обласної ради від 14 березня 2018 року № 663-VII. URL: [https://ecology.odessa.gov.ua/files/ecology\\_portal/doc/atti55cz.pdf](https://ecology.odessa.gov.ua/files/ecology_portal/doc/atti55cz.pdf) (дата звернення: 12.07.2022)
167. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2015 році. Одеса, 2016. 178 с.
168. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2016 році. Одеса, 2017. 216 с.
169. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2017 році. Одеса, 2018. 270 с.
170. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Одеській області у 2018 році. Одеса, 2019. 241 с.
171. Рішення Постійно діючої адміністративної колегії антимонопольного комітету України з розгляду скарг про порушення законодавства у сфері державних закупівель № 151-р/пк-ск від 16.02.2015. URL : [https://amcu.gov.ua/storage/app/sites/1/imported\\_content/5d69140c54ffb.pdf](https://amcu.gov.ua/storage/app/sites/1/imported_content/5d69140c54ffb.pdf) (дата звернення: 12.07.2022)
172. Про проведення інвентаризації місць накопичення заборонених і непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин. Розпорядження голови Одеської обласної адміністрації № 396/A-2018 № 396/A-2018. URL: <https://oda.odessa.gov.ua/old-files/2018-04-19/96257871.pdf> (дата звернення: 12.07.2022)

173. Звіт по виконанню Комплексної програми охорони довкілля, раціонального використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки в Одеській області на 2014-2019 роки, затвердженої рішенням Одеської обласної ради від 21.02.2014 року № 1021-VI (зі змінами) та Регіональної програми збереження та відновлення водних ресурсів у басейні Куяльницького лиману на 2012-2018 роки, затвердженої рішенням Одеської обласної ради від 28.10.2011р. № 270-VI (зі змінами) : Департамент екології та охорони природних ресурсів Одеської обласної державної адміністрації. URL: <https://ecology.odessa.gov.ua/reg-onal-n-programi1/> (дата звернення: 12.07.2022)
174. Про затвердження Одеської регіональної комплексної програми з охорони довкілля на 2020-2021 роки : Рішення Одеської обласної ради від 20 грудня 2019 року № 1165-VII. URL: <https://usnd.to/5IQ7> (дата звернення: 12.07.2022)
175. Національний план виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. Київ, 2011. 253 с.
176. Про затвердження Методичних рекомендацій щодо визначення територій, що містять стійкі органічні забруднювачі. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України №668 від 12 жовтня 2021 року. URL: <https://mepr.gov.ua/files/docs/nakazy/2021/668%D0%BD.pdf> (дата звернення: 12.07.2022)
177. Методичні рекомендації щодо визначення територій, що містять стійкі органічні забруднювачі. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. URL: <https://mepr.gov.ua/documents/3542.html> (дата звернення: 12.07.2022)
178. Визначення шляхів екологічно обґрунтованого видалення поліхлорованих дифенілів (ПХД) в Україні: методичний посібник / В. В.

- Четвериков, С. М. Коваль, А. В. Россоха, О. І. Бондар. – Херсон : Олді-Плюс, 2018 . – 68 с.
179. Проект ГЕФ/ЮНЕП «Забезпечення заходів із розроблення національного плану щодо впровадження в Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». ВЕГО МАМА 86. URL: [http://mama-86.org.ua/archive/pops/project\\_unep\\_gef.htm](http://mama-86.org.ua/archive/pops/project_unep_gef.htm) (дата звернення: 12.07.2022)
180. Ровинский Ф.Я., Афансьев М.И., Вулых Н.К., Згарузина А.Н. Фоновое содержание хлорорганических пестицидов, полихлорбифенилов и полициклических ароматических углеводородов в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 4. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 51-81 .
181. 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: 12.07.2022)
182. 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 р., 18-23 pp. URL: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/eur108087.pdf> (дата звернення: 12.07.2022)
183. UNEP. 2013. Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. Retrieved from <http://toolkit.pops.int/publish/downloads/unep-pops-toolkit-2012-en.pdf> (дата звернення: 12.07.2022)
184. 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. № 21. С. 110-119.

185. Heinzl, H., M. Mittlböck, and L. Edler, *On the translation of uncertainty from toxicokinetic to toxicodynamic models – The TCDD example*. Chemosphere, 2007. **67**(9): p. S365-S374.
186. Webster, T. and P. Connett, *Estimating bioconcentration factors and half-lives in humans using physiologically based pharmacokinetic modelling: 2,3,7,8-TCDD*. Chemosphere, 1991. **23**(11): p. 1763-1768.
187. Olson, K.R. and L.W. Morton, *Long-Term Fate of Agent Orange and Dioxin TCDD Contaminated Soils and Sediments in Vietnam Hotspots 2019*: Open Journal of Soil Science.
188. Михайленко, В.І. and Т.А. Сафранов, *Твір науково-практичного характеру "Удосконалена методика розрахунку ненавмисно утворених стійких органічних політантів з врахуванням їх кумулятивноо ефекту. Патент №109858. Український інститут інтелектуальної власності. 2021: Україна.*
189. *Деякі питання здійснення державного моніторингу в галузі охорони атмосферного повітря . Кабінет Міністрів України. Постанова від 14 серпня 2019 р. № 827. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/827-2019-%D0%BF?fbclid=IwAR2HECWoPbLWSj4o3SZjfMi1ddImW9nlXJXsw4cBQReVvhWwrCgzB2N3QEI#Text> (дата звернення: 12.07.2022)*
190. Михайленко, В.І. and Т.А. Сафранов, *Мобільний застосунок для розрахунку обсягів накопичення ненавмисно утворених стійких органічних політантів. Твір науково-практичного характеру. Патент №109854. Український інститут інтелектуальної власності. 2021. Україна.*
191. Wong, J.Y.Y., et al., *Commute patterns, residential traffic-related air pollution, and lung cancer risk in the prospective UK Biobank cohort study*. Environ Int, 2021. **155**: p. 106698.
192. Dey, S. and N.S. Mehta, *Automobile pollution control using catalysis*. Resources, Environment and Sustainability, 2020. **2**: p. 100006.

193. Jia, C., et al., *Road traffic and air pollution: Evidence from a nationwide traffic control during coronavirus disease 2019 outbreak*. Science of The Total Environment, 2021. **781**: p. 146618.
194. Longo M., Foiadelli F., Yaïci W. (2018). *Electric Vehicles Integrated with Renewable Energy Sources for Sustainable Mobility. New Trends in Electrical Vehicle Powertrains*. 10, 203-223. DOI:10.5772/intechopen.76788.
195. Falbo P. at al. (2020). *Optimal switch from a fossil-fueled to an electric vehicle*. URL: <https://arxiv.org/pdf/2012.09493.pdf> (дата звернення: 12.07.2022)
196. Закон України Про внесення змін до Податкового кодексу України та деяких законодавчих актів України щодо податкової реформи. *Відомості Верховної Ради (ВВР)*, 2015, № 7-8, № 9, ст.55. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/71-19#Text> (дата звернення: 12.07.2022)
197. Про затвердження Методики розрахунку викидів забруднюючих речовин та парникових газів у повітря від транспортних засобів. *Державний Комітет Статистики України. Наказ N 452 від 13.11.2008*. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0452202-08#Text> (дата звернення: 12.07.2022)
198. Kopytov V. 2012. *Gasification of condensed fuels: a retrospective review, current state of affairs and development prospects*. Publishing "Infra-Engineering".
199. Self-regulatory organization in the field of energy inspection. Conversion calculator. 2021; URL: <https://sro150.ru/index.php/prochie-dokumenty/kalkulyatory/287-kalkulyator-perevoda-v-t-u-t> (дата звернення: 12.07.2022)
200. Favorit Motors (2022). *Бензиновий чи дизельний двигун. Що краще?* URL: <https://www.kia-favorit.ru/arti> (дата звернення: 12.07.2022)

201. Rakhmanin, Y.A., *Scientific and methodological approaches for improving the guideline for health risk assessment under the impact of environmental chemical pollutants on the base of latest world achievements in the field of risk analysis*. 2010. p. 4-6.
202. *Гігієнічні регламенти орієнтовно безпечних рівнів впливу хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць* . Наказ № 52 Міністерства охорони здоров'я України 14 січня 2020 року. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0157-20#Text> (дата звернення: 12.07.2022)
203. *Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць*. Міністерство юстиції України , № 156/34439 від 10 лютого 2020 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0156-20#Text> (дата звернення: 12.07.2022)
204. *Каталог підприємств Одеської області*. УКПП-ПОМ. URL: <http://odessa.ukr-prom.com/> (дата звернення: 12.07.2022)
205. *Цемент* (підприємство). Вікіпедія. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82\\_\(%D0%BF%D1%96%D0%B4%D0%BF%D1%80%D0%B8%D1%94%D0%BC%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE\)](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82_(%D0%BF%D1%96%D0%B4%D0%BF%D1%80%D0%B8%D1%94%D0%BC%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE)) (дата звернення: 12.07.2022)
206. *ООО Софт-Фонд Еол 2000[h]*. Офіційний сайт. URL: <http://www.sfund.kiev.ua/ukr/products/ecology.htm> (дата звернення: 12.07.2022)
207. *Продаж будівельних та фінішних матеріалів*. Dukat LV LLC. 2021. URL: <https://dukat-lv.prom.ua/> (дата звернення: 12.07.2022)
208. *GreenBud. Building materials*. 2021. URL: <http://greenbud.kiev.ua/kirpich/kirpich-ryadovoj/kirpich-polnotelyj/kirpich-ryadovoj-polnotelyj-m-125.html> (дата звернення: 12.07.2022)

209. Овідіопольська будівельна компанія Стройкераміка. 2021. URL: <https://stkeram.uaprom.net/> (дата звернення: 12.07.2022)
210. Mykhailenko, V.I. and T.A. Safranov, *Estimation of Input of Unintentionally Produced Persistent Organic Pollutants into the Air Basin of the Odessa Industrial-and-Urban Agglomeration*. Journal of Ecological Engineering, 2021. **22**(9): p. 21-31.
211. Kapushko M. 2012. *On emissions of pollutants into the atmosphere at asphalt concrete plants* . Internet Bulletin of VolgGASU , 8 (24). URL: [http://www.opengost.ru/iso/13\\_gosty\\_iso/13040\\_gost\\_iso/1304040\\_gost\\_iso/3762-metodicheskie-ukazaniya-po-raschetu-vybrosov-zagryaznyayuschih-veschestv-v-atmosferu-otafaltobetonyh-zavodov.html](http://www.opengost.ru/iso/13_gosty_iso/13040_gost_iso/1304040_gost_iso/3762-metodicheskie-ukazaniya-po-raschetu-vybrosov-zagryaznyayuschih-veschestv-v-atmosferu-otafaltobetonyh-zavodov.html).
212. Число курильщиків в Україні стабілізувалось URL: [https://zn.ua/UKRAINE/chislo-kurilshchikov-v-ukraine-stabilizirovalos-na-urovne-24-202795\\_.html](https://zn.ua/UKRAINE/chislo-kurilshchikov-v-ukraine-stabilizirovalos-na-urovne-24-202795_.html) (дата звернення: 12.07.2022)
213. Количество курящих в Украине сократилось. ЛигаБизнес. URL: [https://zn.ua/UKRAINE/kolichestvo-kurilshchikov-v-ukraine-za-sem-let-sokratis-na-20-259009\\_.html](https://zn.ua/UKRAINE/kolichestvo-kurilshchikov-v-ukraine-za-sem-let-sokratis-na-20-259009_.html) (дата звернення: 12.07.2022)
214. Кремація в Києве, Харькове и Одессе. URL: [https://www.religion.in.ua/news/ukrainian\\_news/17968-v-kieve-kremiruyut-40-pokojnikov-v-xarkove-70-v-odesse-30.html](https://www.religion.in.ua/news/ukrainian_news/17968-v-kieve-kremiruyut-40-pokojnikov-v-xarkove-70-v-odesse-30.html) (дата звернення: 12.07.2022)
215. Податковий кодекс України: Закон України №2755-VI від 02.12.2010 р. ВВР. – 2011. – №№13-17. – ст.112 – URL: <http://sfs.gov.ua/nk/> (дата звернення: 12.07.2022)
216. Kupinets, L., & Shershun, O. (2019). Assessment of Information Support of Ukraine in the Context of International Requirements. Economic innovations, 21(4(73), 85-93. [https://doi.org/https://doi.org/10.31520/ei.2019.21.4\(73\).85-93](https://doi.org/https://doi.org/10.31520/ei.2019.21.4(73).85-93)
217. Mykhailenko, V. I., Safranov, T. A., & Shanina, T. P. (2018). Аналіз ситуації зі стійкими органічними забруднювальними речовинами в Україні (на



прикладі Одеси). Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна серія «Екологія», (18), 90-96.  
<https://doi.org/10.26565/1992-4259-2018-18-09>.

218. Статистичний щорічник Одеської області за 2012 рік. Вих. №02-01-16/613 від 30.08.2013 р. – Одеса, 2013 р. – 520 с.

## ДОДАТОК А

Таблиця А1 – Токсикологічні еквіваленти для ДПС, встановлені ВООЗ

Сполука	ВООЗ 1998	ВООЗ 2005
<b>Поліхлоровані дибензо-<i>n</i>-діоксини</b>		
2,3,7,8-ТХДД	1	1
1,2,3,7,8-ПеХДД	1	1
1,2,3,4,7,8-ГХДД	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГХДД	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГХДД	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,01	0,01
ОХДД	0,0001	0,0003
<b>Поліхлоровані дибензофурани</b>		
2,3,7,8-ТХДФ	0,1	0,1
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,05	0,03
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01	0,01

ОХДФ	0,0001	0,0003
<b>Неортозаміщені ПХБ</b>		
3,3',4,4'-тетраХБ (ПХБ 77)	0,0001	0,0001
3,4,4',5-тетраХБ (ПХБ 81)	0,0001	0,0003
3,3',4,4',5-пентаХБ (ПХБ 126)	0,1	0,1
3,3', 4,4', 5,5'-гексаХБ (ПХБ 169)	0,01	0,03
<b>Моноортозаміщені ПХБ</b>		
2,3,3',4,4'-пентаХБ (ПХБ 105)	0,0001	0,00003
2,3,4,4',5-пентаХБ (ПХБ 114)	0,0005	0,00003
2,3', 4,4', 5-пентаХБ (ПХБ 118)	0,0001	0,00003
2',3,4,4',5-пентаХБ (ПХБ 123)	0,0001	0,00003
2,3,3',4,4',5-гексаХБ (ПХБ 156)	0,0005	0,00003
2,3,3',4,4',5'-гексаХБ (ПХБ 157)	0,0005	0,00003
2,3', 4,4', 5,5'-гексаХБ (ПХБ 167)	0,00001	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-гептаХБ (ПХБ 189)	0,0001	0,00003

## ДОДАТОК Б

Copyright(C) ООО «Софт фонд»  
г. Киев

Тел. (044)461 35 57  
Факс (044)482 19 61

Одесск. гос. экологический университет (9 мѣст), Лицензия №116908290

## **ЭОЛ 2000[h] (Windows версия)**

*Автоматизированная система расчета  
рассеивания выбросов  
вредных веществ*

**Общий отчет по результатам расчета рассеивания**

*Расчетный модуль системы реализует методику ОНД-86  
Программа рекомендована к использованию Министерством охраны  
окружающей природной среды Украины(5185/18-10 от 22.05.2003)*

Задание на расчет.								
Наименование города					Одесса			
Коды промплощадок					2			
Коды веществ					11111			
Коды групп суммации					-			
Ск. ветра (м/с)					2 12			
Ск. ветра (доли U ср. взв.)					0.5 1 1.5			
Шаг пер. напр. ветра					10			
Фиксир. напр. ветра					-			
К-во наиб. вкладчиков					1			
К-во макс. конц.					10			
Учитывается ли фон					Нет			
Строить расчетную санитарно-защитную зону					Да			
Высота расчета (м)					0			
Параметры расчетных площадок								
№ п/п	Коорд. X	Коорд. Y	Длина	Ширина	Угол. пов. расч. пл. отн. оси ОХ осн. сист. коор.	Шаг сетки ось ОХ	Шаг сетки ось ОУ	Особые треб.
2	0.0	0.0	5000.0	5000.0	0.0	250.0	250.0	0

Код города	Наименование города	Ср. температура самого теплого месяца (град С)	Ср. температура самого холодного месяца (град С)	Пред. скорость ветра (м/с)	Региональный коэффициент стратификации	Угол между сев. направ. и осью ОХ осн. сист. коорд. (град)
2	Одесса	25.5	-1.7	12.0	200	90

Площадь города (кв. км)	Широта (град., мин., сек.)	Широта (сш. либо юш.)	Долгота (град., мин., сек.)	Долгота (зд. либо вд.)	Частота повторяемости ветра(С)	Частота повторяемости ветра(СВ)
0					18.3	12.1

Частота повторяемости ветра(В)	Частота повторяемости ветра(ЮВ)	Частота повторяемости ветра(Ю)	Частота повторяемости ветра(ЮЗ)	Частота повторяемости ветра(З)	Частота повторяемости ветра(СЗ)
8.6	7	14.3	10.9	14.7	14.1

Код пр.пл.	Наименование промплощадки	Код вещества группы суммации	Наименование вещества (Коды веществ, входящих в группу суммации).
2	Цементный	Код в-ва 11111	2,3,7,8-тетрахлордибензо(п)диоксин

- 3 -  
 "Одесск. гос. экологический университет (9 мест)" ЭОЛ 2000 [н] v4.0, Лицензия №116908290

Мощность выброса (г/с)	Мощность выброса (т/г)
0.0000	0.0000

Код в-ва	Наименование вещества	ПДК (мг/м.куб)
11111	2,3,7,8-тетрахлордибензо(п)диоксин	0.00000001

Перечень источников, в выбросах которых присутствует  
 2,3,7,8-тетрахлордибензо(п)диоксин

Код источника - Технологические параметры	20001
Выброс г/с	0.00000009
Класс опасности	1
СМ (доли ПДК) СМ мг/м. куб СМ/М мс/м. куб	0.0154 - -
ХМ (м)	1548.48
УМ (м/с)	3.61
X Y Коорд. точеч. начало лин-го, центр симм. пл-го (м)	0.00 0.00
X Y Коорд. конца лин-го, дл. и ширина пл. (м)	0.00 0.00
Козфф-т рельефа	1.0000
Расход (м. куб/с)	110.9800
Ск.вых.ПГВС: м/с	11.5350
Диаметр (м)	3.5000
Высота (м)	100.0000
Температура (С)	150.0000
К-т упоряд. осед.	1.0000
Выброс т/г	0.0000

- 4 -  
"Одесск. гос. экологический университет (9 мест)" ЭОЛ 2000 [h] v4.0, Лицензия №116908290

Расчетные данные по в-ву 2,3,7,8-тетрахлордibenзо(п)диоксин  
На расчетной площадке № 2

Расчет по веществу  
2,3,7,8-тетрахлордibenзо(п)диоксин  
в заданных точках расчетной площадки № 2 не проводился,  
так как сумма максимальных приземных концентраций,  
выраженных в долях ПДК, меньше 0.05

## ДОДАТОК В

УКРАЇНА



**СВІДОЦТВО**

про реєстрацію авторського права на твір

№ 109858

Твір науково-практичного характеру «Удосконалена методика розрахунку  
ненавмисно утворених стійких органічних полютантів з врахуванням їх  
кумулятивного ефекту»

(вид, назва твору)

Автор(и) Михайленко Владислав Іванович, Сафранов Тамерлан Абісалович

(повне ім'я, псевдонім (за наявності))

Дата реєстрації 29 листопада 2021 р.

Генеральний директор  
Державного підприємства  
«Український інститут  
інтелектуальної власності»

  
Андрій КУДІН

  
«УКРАЇНСЬКИЙ  
ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ»  
Ідентифікаційний код  
31032378

## ДОДАТОК Г

УКРАЇНА



**СВІДОЦТВО**

про реєстрацію авторського права на твір

№ 109854

Твір науково-практичного характеру «Мобільний застосунок для розрахунку обсягів накопичення ненавмисно утворених стійких органічних поллютантів»

(вид, назва твору)

Автор(и) **Михайленко Владислав Іванович, Сафранов Тамерлан Абісалович**

(повне ім'я, псевдонім (за наявності))

Дата реєстрації 29 листопада 2021 р.

Генеральний директор  
Державного підприємства  
«Український інститут  
інтелектуальної власності»

  
Андрій КУДІН

