

ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА НЕКОНТРОЛЬОВАНОГО НАДХОДЖЕННЯ ПОЛІХЛОРОВАНИХ БІФЕНІЛІВ У ДОВКІЛЛЯ ОДЕСЬКОЇ ПРОМИСЛОВО-МІСЬКОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ

Михайленко В.І., Сафранов Т.А.

Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, 65016, м. Одеса
vladislav.mykhailenko@gmail.com, safranov@ukr.net

Одними з найнебезпечніших суперекотоксикантів навколишнього середовища, які відносяться до класу стійких органічних поллютантів (СОП) та є глобальною екологічною загрозою, є поліхлоровані біфеніли (ПХБ). Не дивлячись на те, що ці речовини є забороненими до використання у більшості країн світу, вони все ще використовуються у трансформаторах і конденсаторах, виготовлених у минулому сторіччі. Таке обладнання є морально застарілим та недостатньо герметичним, що призводить до неминучого потрапляння ПХБ у довкілля. Крім того, кожна одиниця електричного обладнання містить у своєму складі ПХБ і також є джерелом надходження цих речовин у довкілля та організми людей. Крім того, існує низка джерел ненавмисного утворення ПХБ, які потребують чіткого моніторингу надходження даних речовин у довкілля. Проте моніторинг ПХБ, який є обов'язковою вимогою Стокгольмської конвенції, наразі в Україні фактично відсутній, а останні доступні дані такого моніторингу є неповними та датуються 2009 роком. В цій роботі на основі найновіших європейських розрахункових методик нами вперше було встановлено основні джерела неконтрольованого надходження ПХБ у довкілля Одеської промислово-міської агломерації (ПМА), визначено орієнтовні обсяги неконтрольованого надходження цих речовин при використанні електричного обладнання. Також нами встановлено основні джерела ненавмисного утворення цих речовин та обсяги їх утворення від встановлених джерел. Такі дані є необхідними для проведення комплексного моніторингу ПХБ в Україні, зокрема – в Одеській ПМА, згідно до вимог Стокгольмської конвенції. Оскільки в Україні поки що немає можливостей інструментального моніторингу надходження ПХБ у навколишнє середовище (НС), ці дані можуть бути використані при формуванні статистичної звітності згідно до вимог законодавства ЄС. *Ключові слова:* стойкие органические поллютанти, поліхлоровані біфеніли, відходи, джерела надходження.

The main sources of uncontrolled input of polychlorinated biphenyls in the environment of the Odessa industrial-and-urban agglomeration. Mykhailenko V., Safranov T.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are one of the most dangerous supercotoxicants in the environment, which belong to the class of persistent organic pollutants (POPs) and are a global environmental threat. Although these substances are banned in most countries around the world, they are still used in transformers and capacitors manufactured in the last century. Such equipment is obsolete and insufficiently airtight, which inevitably leads to the release of PCBs into the environment. In addition, each type of electrical equipment contains PCBs and is also a source of these substances in the environment and human bodies. In addition, there are a number of sources of unintentional PCBs that need to be closely monitored for the release of these substances into the environment. However, PCB monitoring, which is a mandatory requirement of the Stockholm Convention, is currently virtually non-existent in Ukraine, and the latest available data from such monitoring is incomplete and dates back to 2009. In this paper, based on the latest European calculation methods, we have for the first time identified the main sources of uncontrolled PCBs in the environment of the Odessa Industrial and Urban Agglomeration (IUA), determined the approximate amounts of uncontrolled intake of these substances using electrical equipment. We have also identified the main sources of unintentional formation of these substances and the volume of their formation from established sources. Such data are necessary for comprehensive monitoring of PCBs in Ukraine, in particular – in the Odessa IUA, in accordance with the requirements of the Stockholm Convention. As Ukraine does not yet have the possibility of instrumental monitoring of PCBs in the environment, these data can be used in the production of statistical reporting in accordance with the requirements of EU legislation. *Key words:* polychlorinated biphenyls, persistent organic pollutants, sources of income.

Постановка проблеми. Поліхлоровані біфеніли (ПХБ) відносяться до класу синтетичних хлорованих ароматичних вуглеводнів з загальною формулою $C_{12}H_{(0-9)}Cl_{(1-10)}$ [1]. Згідно з доступними звітами, з 1930 року у світі було вироблено та використано близько 1,326 млн тон ПХБ [2]. Аналіз структури споживання ПХБ у різних країнах показав, що у довкілля з цієї кількості ПХБ потрапило близько 40% (400 тис. тон), а інші 600 тис. тон на той момент часу все ще знаходилися в експлуатації або зберігалися у відстійниках. Згідно пізнішим оцінкам, навіть після припинення виробництва цих продуктів у США, Японії та ряді європейських країн,

вміст ПХБ у довкіллі істотно не змінився [3]. Ця проблема є актуальною і для України, яка є однією зі сторін Стокгольмської конвенції та має перелік зобов'язань у сфері моніторингу ПХБ, яка наразі в Україні поки що не створена, та чіткі строки відмови від використання обладнання, яке містить ПХБ. Саме тому метою даної роботи є визначення джерел ненавмисного надходження та утворення ПХБ в Одеській промислово-міській агломерації (ПМА) на основі останніх європейських розрахункових методик, які можуть бути використані при складанні офіційної звітності щодо інвентаризації ПХБ і України.

Актуальність дослідження. Поліхлоровані біфеніли є невід'ємною частиною міської інфраструктури та урбоєкосистеми в цілому – не дивлячись на те, що вони є тими стійкими органічними полютантами (СОП), які мають бути ліквідовані найближчим часом відповідно до вимог 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 [4]. Наразі в Україні відсутня система моніторингу цих речовин всупереч вимогам Стокгольмської конвенції. Одним із шляхів часткового отримання даної інформації є використання розрахункових методик визначення ненавмисного надходження та утворення ПХБ. Оскільки збір даної інформації є необхідною складовою плану заходів щодо виконання вимог Стокгольмської конвенції, однак збір даної інформації поки що не здійснюється в повному обсязі, дана робота є актуальним дослідженням.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Тематика дослідження відповідає основним напрямкам наукової діяльності кафедри екології та охорони довкілля Одеського державного екологічного університету. Також результати даного дослідження можуть бути використані при формуванні звітності щодо моніторингу ПХБ у довкіллі, що необхідно для формування плану заходів щодо виконання Стокгольмської конвенції.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що ПХБ представляють собою групу з 209 різних конгенерів [5], які можна розділити на дві підгрупи в залежності від їх токсикологічних властивостей: 12 конгенерів проявляють токсикологічні властивості, схожі з діоксинами, і тому їх часто називають «діоксиноподібні ПХД» (ДП ПХБ); інша підгрупа ПХД не виявляють діоксиноподібної токсичності, але мають інший токсикологічний профіль і називаються «недіоксиноподібні ПХД» (NDL-PCB, НДП ПХБ) [6].

Для кожного з ДП ПХБ встановлено токсикологічні еквіваленти (ТЕ), які дозволяють оцінити ступінь токсичності кожного з індивідуальних ДП ПХБ відносно 2, 3, 7, 8-тетрахлордібензо-п-діоксину, які наведені у таблиці 1. Також у встановлено періоди напіврозпаду для кожного із них [7], які також наведено у таблиці 1.

Варто відмітити, що у джерелах можна зустріти дещо різні значення ТЕ ДП ПХБ. Це пов'язано із тим, що в багатьох україно- та російськомовних джерелах використовуються значення, представлені Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) у 1998 році. Але у 2005 році було здійснено перерахунок цих коефіцієнтів [8], і у багатьох закордонних джерелах використовуються оновлені значення ТЕ.

Застосування ПХБ в ряді продуктів було припинено в середині 1970-х років, але вони продовжували використовуватися в трансформаторах, конденсаторах та різному гідравлічному обладнанні [9]. В колишньому СРСР ПХБ виготовлялися протягом 1939-1993 років. Масовий випуск трансформаторів і конденсаторів з заповнювачем з совола (ПХБ) і совтола (суміш ПХБ і трихлорбіфеніла) почався в 1960-і роки і тривав до 1989-1990 рр. На ці цілі було витрачено 180 тисяч тон ПХБ. На території України ПХБ ніколи не виготовлялися, хоча і широко використовувалися [10].

За оцінками вчених, щорічно в навколишнє середовище потрапляє близько 1000 тон ПХБ, в основному через витікання в процесі транспортування та неправильної утилізації виробництва ПХБ, а також зі спалюванням викопного палива і твердих побутових відходів [11]. Проте варто відмітити, що нами у роботі [12] було детально проаналізовано

Таблиця 1

Структура, токсикологічні еквіваленти та періоди напіврозпаду діоксиноподібних ПХБ

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

та визначено ненавмисне утворення всіх СОП при спалюванні органічного палива, і доступні державні та європейські методики не відносять ПХБ до тих ЗР, які утворюються при спалюванні органічного палива пересувними джерелами.

Зараз ці речовини, як і будь-які СОП, знаходяться навіть у тих регіонах світу, де ніколи не застосовувалися. Зокрема, ПХБ 11 було знайдено в осаді Великих озер [13] і в пробах повітря полярного регіону [14]. Саме тому важливим питанням є встановлення джерел ненавмисного надходження ПХБ у довкілля.

Забруднення навколишнього середовища ПХБ залишається проблемою через витік із старих носіїв та обладнання, що містять ПХБ, а також через надходження до довкілля ПХБ, що утворюються як побічні продукти при виробництві фарб [15, 16].

За даними [17], саме використання ПХБ у електричних приладах може стати суттєвим джерелом забруднення навколишнього середовища цими речовинами, а 94% викидів всіх ПХБ можуть припадати саме на їх використання у електричному обладнанні, яким ми регулярно користуємося.

Новизна. В даній роботі на основі найновіших європейських розрахункових методик нами вперше було встановлено основні джерела неконтрольованого надходження ПХБ у довкілля Одеської ПМА, визначено орієнтовні обсяги неконтрольованого надходження цих речовин, а також встановлено основні джерела ненавмисного утворення цих речовин та обсяги їх утворення від встановлених джерел.

Методологічне або загальнонаукове значення. Визначення обсягів ненавмисного надходження ПХБ у довкілля, а також джерел та обсягів ненавмисного утворення ПХБ здійснювалося на основі останньої редакції сучасного європейського керівництва з інвентаризації викидів ЕМЕР/ЕЕА air pollutant emission inventory guidebook (2019). Дана розрахункова методика є альтернативою для країн, які не мають змоги здійснювати комплексний інструментальний моніторинг ПХБ у довкіллі.

Викладення основного матеріалу. Методика [17] дозволяє оцінити приблизне надходження ПХБ у довкілля від використання електричного обладнання. В основі підходу лежить експериментально встановлений коефіцієнт (фактор) емісії, величина якого складає 0.1 г ПХБ/душу населення. Розрахунок здійснюється за формулою 1:

$$E_{pollutant} = N \cdot EF_{pollutant}, \quad (1)$$

де N – кількість населення; $EF_{pollutant}$ – фактор емісії відповідного поллютанту.

За даними [18], населення Одеської промислово-міської агломерації (ПМА) станом на початок 2018 року складало 1,36 млн жителів. Таким чином, споживання ПХБ населенням Одеської ПМА складає 136 кг ПХБ/рік.

Слід зазначити, що таке споживання ПХБ є фактично неминучим, тому особливу увагу треба при-

ділити мінімізації викиду цих речовин та їх надходженню у організм людини від інших джерел ненавмисного утворення ПХБ.

Крім того, дана методика встановлює, що при функціонуванні трансформаторів та конденсаторів країн СНГ у довкілля неминуче витікає 0,3 кг/т трансформаторної рідини та 2,0 кг/т конденсаторної рідини. Однак через відсутність даних про масу ПХБ в Одеській ПМА зробити точний розрахунок надходження цих речовин від даного джерела неможливо, що вказує на необхідність проведення повної інвентаризації ПХБ-вмісних конденсаторів і трансформаторів в Україні, зокрема в Одеській ПМА, як цього вимагають умови Стокгольмської конвенції.

Ще один важливий фактор, який слід враховувати – це сезонний і тимчасовий вплив. Підвищені температури можуть спричинити підвищену випаровування місцевих джерел ПХБ, таких як трансформатори, мастила та герметики (де все ще використовуються), а також повторне випаровування та/або дефляцію з ґрунтів та відходів, забруднених ПХБ [19], що може бути однією з основних причин надходження ПХБ у морське середовище, концентрації яких досі фіксуються у різних ділянках південно-західної частини Чорного моря [20]. Зокрема, аналіз накопичення ПХБ-вмісних відходів та їх надходження у довкілля Одеської області нами було досліджено у роботі [21].

Важливим аспектом є встановлення джерел ненавмисного утворення ПХБ та визначення ненавмисного утворення ПХБ від цих них. У роботі [22] нами були встановлені основні джерела ненавмисного утворення СОП. Однак, не дивлячись на відносно аналогічні умови ненавмисного утворення всіх СОП, встановлені джерела є в основному актуальними для утворення таких СОП, як поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурані (ПХДД/Ф). Однак таке джерело, як, наприклад, функціонування крематоріїв, продукує як ПХДД/Ф, так і ПХБ. За формулою нами було визначено масу ПХБ, яка утворюється за рік від даного джерела, що складає 1.59 г.

$$E_{pollutant} = N \cdot EF_{pollutant} \quad (2)$$

де N – кількість тіл померлих, що спалюються; $EF_{pollutant}$ – фактор емісії відповідного поллютанту.

Одним з джерел ненавмисного продукування ПХБ в Одеській ПМА також є спалювання органічного палива стаціонарними джерелами. Варто зазначити, що у Одеській ПМА спалюються такі види органічного палива, як вугілля, деревина газ та рідке паливо, однак ПХБ утворюються лише при спалюванні деревини та вугілля. В результаті розрахунку визначено, що при спалюванні вугілля промисловим сектором утворюється 1.11 г ПХБ, при спалюванні вугілля комунально-побутовим сектором – 3.5 г ПХБ, а при спалюванні деревини – $3.7 \cdot 10^{-7}$ г ПХБ. Сумарне ненавмисне утворення ПХБ в Одеській ПМА складає 6.2 г ПХБ.

Таким чином, в результаті неконтрольованого надходження ПХБ від електричного обладнання у довкілля надходить значно більша кількість ПХБ, ніж в результаті ненавмисного утворення цих речовин від інших джерел. Саме тому важливим аспектом є моніторинг якості ПХБ-вмісних конденсаторів, трансформаторів та електричного обладнання для попередження неконтрольованого надходження ПХБ у довкілля.

Головні висновки. В результаті проведених досліджень можна зробити такі висновки: основними джерелами неконтрольованого надходження ПХБ у довкілля Одеської ПМА є надходження ПХБ у довкілля від використання електричного обладнання, яке складає 136 кг ПХБ/рік; важливий аспект – витікання ПХБ у довкілля з трансформаторними і конденсаторними рідинами, на жаль, визначити не вдалося через відсутність актуальної вихідної інформації; основними дже-

релами ненавмисного утворення ПХБ в Одеській ПМА стали: крематорії (1.59 г) та стаціонарне спалювання органічного палива (4.61 г); ненавмисне утворення ПХБ є значно меншим, ніж ненавмисне надходження цих речовин від наявного ПХБ-вмісного обладнання, що робить необхідним проведення регулярного моніторингу ПХБ-вмісного обладнання для попередження витоків із нього поллютантів; дані результати можуть бути використані для формування статистичної звітності щодо інвентаризації ПХБ в Україні, зокрема – в Одеській ПМА.

Перспективи використання результатів дослідження. Отримані результати будуть використані під час подальшого виконання науково-дослідної роботи кафедри екології та охорони довкілля Одеського державного екологічного університету та є частиною дисертаційного дослідження автора та його наукового керівника.

Література

1. Qizhou Dai, Xia Min & Mili Weng (2016) A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66:10, 941–950, DOI: 10.1080/10962247.2016.1184193
2. Breivik, K., A. Sweetman, J.M. Pacyna, and K.C. Jones. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – A mass balance approach: 3. An update. *Sci. Total Environ.* 377(2–3): 296–307. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.026
3. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания / *Успехи химии*. 67(8), 1998. С. 788–800.
4. Miriam L. Diamond, Lisa Melymuk, Susan A. Csiszar, Matthew Robson. Estimation of PCB Stocks, Emissions, and Urban Fate: Will our Policies Reduce Concentrations and Exposure. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8), 2777–2783 DOI: 10.1021/es9012036
5. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита: Учебник для слушателей и курсантов военно-медицинских вузов / Куценко С.А., Бутомо Н.В., Гребенюк А.Н. и др.; Под ред. С.А. Куценко. СПб. : Изд-во Военно-медицинской академии, 2003. 524 с.
6. 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 / *Official Journal of the European Union*. L 320, 2011, 18–23 pp.
7. Meghan O’Grady Milbrath, Yvan Wenger, Chiung-Wen Chang, Claude Emond, David Garabrant 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 Perspectives*, Volume 117, Number 3., 2009, 417–425 pp.
8. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M et al. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93 (2), 2006, 223–241 pp.
9. Kim, D.G., K.I. Choi, and D.H. Lee. 2011. Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea. *Atmos. Res.* 101(1–2): 386–95. doi:10.1016/j.atmosres.2011.03.010
10. Б.А. Ревич. Основные сведения о стойких органических загрязнителях (СОЗ). URL: <http://docplayer.ru/38092284-Osnovnye-svedeniya-o-stoykih-organicheskikh-zagryaznitelyah-soz.html> (дата звернення: 08.05.2022).
11. Qizhou Dai, Xia Min & Mili Weng (2016) A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66:10, 941–950, DOI: 10.1080/10962247.2016.1184193
12. Mykhailenko V., Safranov T. (2022). 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*, 7(1), 39–46. <https://doi.org/10.23939/ep2022.01.039>
13. Hu Det al (2011). Sedimentary records of non-Aroclor and Aroclor PCB mixtures in the Great Lakes. *J Great Lakes*. 37(2), 359–364; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jglr.2011.03.00123538476>
14. Choi S.D. et al. 2008. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: implications for long-range transport and local pollution. *Environ Sci Technol* 42(19), pp. 7125–7131. <http://dx.doi.org/10.1021/es801004p18939536>
15. Klocke, Carolyn; Sethi, Sunjay; Lein, Pamela J. (2020). The developmental neurotoxicity of legacy vs. contemporary polychlorinated biphenyls (PCBs): similarities and differences. *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (9), pp. 8885–8896. doi:10.1007/s11356-019-06723-5
16. E. Grossman Nonlegacy PCBs: pigment manufacturing by-products get a second look *Environ. Health Perspect*, 121(3) (2013), pp. A86–A93. <https://doi.org/10.1289/ehp.121-a86>
17. ЕМЕР/ЕЕА air pollutant emission inventory guidebook. 2019. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019> (дата звернення: 14.05.2022).

18. Современная география населения Украины и особенности ее изучения. URL: <http://elar.uspu.ru/bitstream/uspu/8379/2/04Shamapaeva.pdf> (дата звернення: 14.05.2022).
19. Walter J. Shields, Sungwoo Ahn, Jaana Pietari, Kristin Robrock, Laurel Royer, Chapter 6 – Atmospheric Fate and Behavior of POPs, *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, Elsevier, 2014, 199–289, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00006-2>
20. Деньга, Ю. М., Михайленко, В. І., Олейнік, Ю. В., & Сафранов, Т. А. (2020). Особливості забруднення деякими стійкими органічними поллютантами морського середовища північно-західної частини Чорного моря. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна серія «Екологія»*, (23), 8–20. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2020-23-01>
21. Михайленко, В. І., Сафранов, Т. А. (2021). Аналіз обсягів та джерел утворення відходів, які містять стійкі органічні поллютанти, на території Одеської області. *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*, 36, 83–95. http://journals.uran.ua/ludina_dov/article/view/252081 (дата звернення: 14.05.2022).
22. Mykhailenko, V. I., & Safranov, T. A. (2021). Estimation of Input of Unintentionally Produced Persistent Organic Pollutants into the Air Basin of the Odessa Industrial-and-Urban Agglomeration. *Journal of Ecological Engineering*, 22(9), 21–31. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/141479>