

## НЕБЕЗПЕЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІХЛОРОВАНИХ ДИФЕНІЛІВ ТА ЕКОЛОГІЧНО ОБҐРУНТОВАНЕ ПОВОДЖЕННЯ З ПХД В УКРАЇНІ

Бондар О.І.<sup>1</sup>, Риженко Н.О.<sup>1</sup>, Федоренко Є.О.<sup>1</sup>, Стрілець Р.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Державна екологічна академія

післядипломної освіти та управління

вул. Митрополита Василя Липківського, 35, к. 2, 03035, м. Київ

<sup>2</sup> Міністерство енергетики та захисту довкілля України

вул. Митрополита Василя Липківського, 35, 03035, м. Київ

dei20015@ukr.net

Поліхлоровані дифеніли (ПХД) є одними з найнебезпечніших сполук для здоров'я людини та навколишнього середовища і включені до Додатку С Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. ПХД є вогнетривкими та стійкими до розкладання; саме тому ці речовини широко використовувались у промисловості, але, з іншого боку, вони є проблемою для навколишнього середовища. Основними небезпечними властивостями ПХД є біоаккумуляція, стабільність у навколишньому середовищі, можливість утворення при аваріях (особливо при пожежах) надзвичайно стійких та токсичних сполук, таких як діоксини та фурани. Середня концентрація ПХД у організмі хижака може бути у десять разів вище, ніж середня концентрація у його здобичі. Адже харчовий ланцюг має багато щаблів, і це призводить до біомагніфікації та надвисоким концентраціям ПХД у хижках, які знаходяться на вершині трофічного ланцюга. ПХД є канцерогенами та мають імунотоксичні та нейротоксичні властивості, впливають на репродуктивну функцію, шкірний покрив, а також щитовидну залозу і шлунково-кишковий тракт. Найбільш вірогідні ризики забруднення ПХД в Україні полягають у зонах експлуатації, ремонту чи зберігання електрообладнання. За кількістю накопичених ПХД в Україні лідерами є Дніпропетровська (458,5 т), Волинська (280 т) та Київська області (255 т). Комплексний підхід до зниження ризику ПХД для здоров'я людини та навколишнього середовища передбачає вдосконалення нормативно-правової бази управління на всіх стадіях «життєвого циклу». Найкраща технологія деградації ПХД повинна не тільки забезпечувати високий ступінь руйнування ПХД, але й не призводити до утворення нових токсичних сполук при цьому. Отримання повної та точної інформації про обсяги та форми накопичення ПХД та створення сучасного ефективного технологічного забезпечення знищення ПХД є необхідною складовою їх екологічно безпечного управління в Україні. *Ключові слова:* поліхлоровані дифеніли (ПХД), токсичність, небезпечні властивості, екологічно обґрунтоване поводження.

### **Dangerous properties of polychlorinated biphenyls and environmentally sound management of PCB in Ukraine. Bondar O., Ryzhenko N., Fedorenko Y., Strilets R.**

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are one of the most dangerous compounds for human health and the environment. They are included in Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. PCBs are refractory and resistant to decomposition; that is why these substances have been widely used in industry, but on the other hand they are a problem for the environment. The main hazardous properties of PCBs are bioaccumulation, environmental stability, and the possibility of accidentally occurring (especially in the event of fires) extremely persistent and toxic compounds such as dioxins and furans. The average PCB concentration in a predator could be ten times higher than the average prey concentration. Because the food chain is many steps, it leads to biomagnification and extremely high concentrations of PCBs in predators located on top of the trophic chain. PCBs are carcinogens and have immunotoxic and neurotoxic properties, affect reproductive function, skin, and thyroid and gastrointestinal tract. The most expected risks of PCB contamination in Ukraine are in the operation, repair or storage of electrical equipment. The leaders of accumulated PCBs are Dnipropetrovsk (458.5 t), Volyn (280 t) and Kyiv (255 t) regions. A comprehensive approach to reducing the risk of PCBs to human health and the environment involves improving the regulatory framework for management at all stages of the life cycle. The best degradation technology for PCBs should ensure a high degree of PCB destruction as well as might not lead to the formation of new toxic compounds. Obtaining complete and accurate information on the volumes and forms of PCBs accumulation and the creation of modern efficient technological support for PCBs destruction are the necessary components of their environmentally sound management in Ukraine. *Key words:* polychlorinated biphenyls (PCBs), toxicity, hazardous properties, environmentally sound management.

**Вступ.** Одними з найнебезпечніших ксенобіотиків для здоров'я людини і навколишнього природного середовища, які відносяться до стійких органічних забрудників (СОЗ), є поліхлоровані дифеніли (ПХД). З одного боку, завдяки своїй вогнетривкості, низькій летючості, стабільності, ПХД

отримали широке застосування в промисловості, але з іншого боку, вони є токсичними і персистентними в об'єктах навколишнього природного середовища, здатні до біоаккумуляції та перенесення на тисячі кілометрів від первинного джерела забруднення. ПХД відносяться до класу ароматичних сполук,

що складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних через між'ядерний зв'язок С-С і заміщених від одного до десяти атомами хлору в орто-, мета- або пара- положеннях [1; 2]. Існує 209 індивідуальних конгенерів ПХД, які відрізняються числом і положенням атомів хлору в молекулі, що мають спільну формулу:  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , де  $n = 1-10$  (рис. 1).

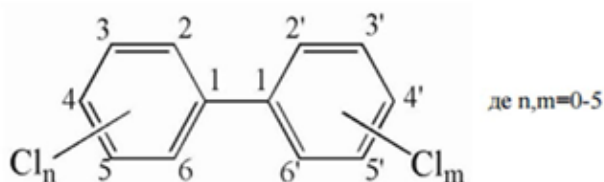


Рис. 1. Структурна формула ПХД

ПХД є безкольоровими рідинами з різким запахом, погано розчиняються у воді і мають низький ступінь випаровування, мало сприйнятливі до дії кислот, лугів, окислення і іншим хімічним реакціям. У звичайних умовах в навколишньому середовищі вони повільно розкладаються; їх період напіврозпаду залежить від рівня хлорування і становить в середньому 10–15 років. Проте ПХД добре розчиняються в жирах, вуглеводнях і органічних сумішах. В результаті цього, ці сполуки можуть біоакумулюватися

в жирових тканинах людини та інших живих організмів. В процесі всесвітнього кругообігу (випаровування, переміщення) ПХД можуть бути перенесені на великі відстані в регіони, де до цього вони ніколи не проводилися і не використовувалися. Наприклад, «сліди» ПХД і нині знаходять в Арктиці [9].

Україна ратифікувала Стокгольмську Конвенцію 18 квітня 2007 року. Національний план імплементації Стокгольмської конвенції щодо поводження із ПХД передбачає: екологічно безпечне захоронення ПХД; створення системи моніторингу та обміну інформацією про ці сполуки; розробку технологій очищення трансформаторів від ПХД; визначення територій, забруднених ПХД тощо [18] (рис. 2).

ПХД ніколи не вироблялися в Україні, але, як і в інших промислово розвинених країнах, широко використовувалися в різних галузях промисловості (переважно як ізолюючі рідини), такі як домішки і герметики в будівельних матеріалах (табл. 1) [14; 15; 19; 21].

Поліхлоровані дифеніли були вперше синтезовані в 1866 році Шмідтом і Шульцем, а комерційне виробництво було розпочато в 1929 році американською компанією Swan Chemical під маркою AROCLOR. Компанія рекомендувала ПХД до використання як матеріал для захисного покриття, водонепроникності, пожежного захисту, клею і електричної ізоляції

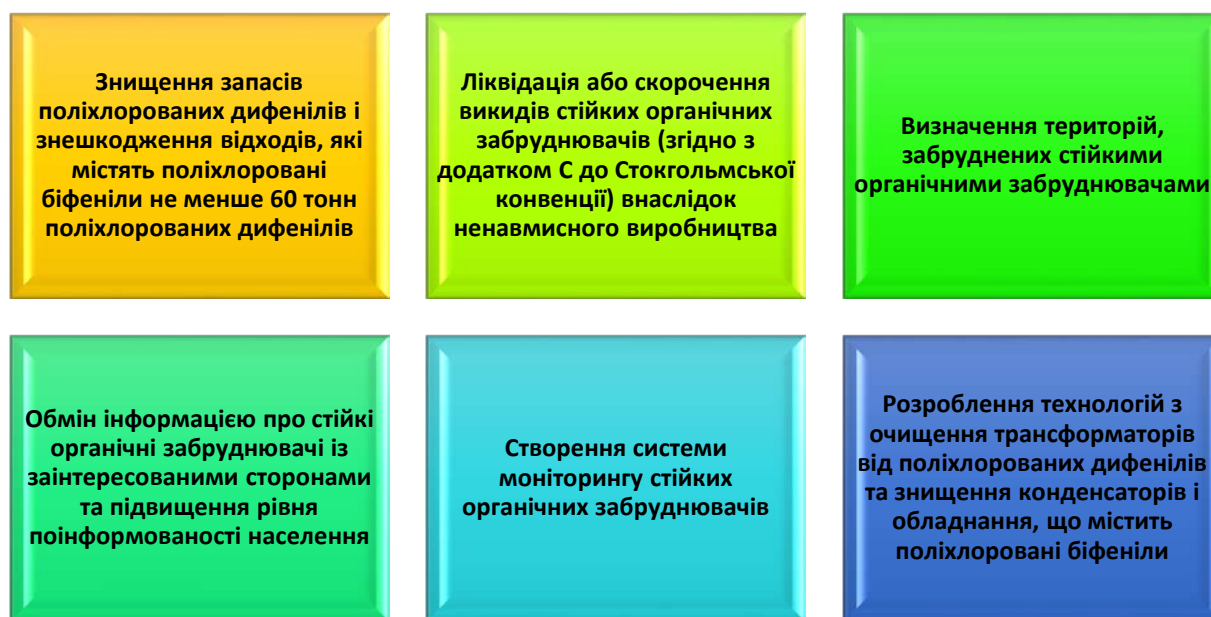


Рис. 2. Заходи щодо поводження із ПХД у Національному плані заходів

Таблиця 1

Найменування брендів ПХД, які ймовірно використовувались на теренах України

Совол	Суміш тетра- і пентахлорованих ПХД (використовувався як пластифікатор у фарбах і лаках)
Совтол	Совол змішаний із 1,2,4 трихлорбензолом; особливо у пропорції 9:1, найменування – Sovtol-10 (використовувався у трансформаторах)
Трихлорбіфеніл (ТСВ)	Суміш ізомерів ПХД, основний компонент – трихлорбіфеніл (використовувався тільки у конденсаторах)

в зв'язку із унікальними фізико-хімічними характеристиками цих речовин. Після 1970-х у багатьох країнах виробництво та використання ПХД поступово обмежувались, а глобальні емісії токсикантів почали зменшуватися. Усвідомлюючи негативні наслідки використання ПХД з 70-х років ХХ століття, багато країн світу почали відмовлятися від їх виробництва, а в 1990-ті виробництво ПХД остаточно було припинено [1; 2; 13; 19; 21]. Однак скорочення надходження ПХД у навколишнє природне середовище значно відстає від темпів припинення виробництва, оскільки запаси продуктів та матеріалів, що використовуються та місять ПХД, продовжують «постачати» ПХД у довкілля. Сміттєві відвали, місця виведення з експлуатації, а також запаси, що використовуються, є на сьогодні первинними джерелами забруднення ПХД навколишнього природного середовища [1; 2]. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я, основними шляхами надходження ПХД в навколишнє середовище є: випаровування з пластифікаторів; виділення під час спалювання побутових та промислових відходів, а також під час займання трансформаторів, конденсаторів та іншого промислового обладнання, в якому використовуються ПХД; витік промислових відходів; вивезення ПХД на полігони; інші неконтрольовані шляхи. Вміст ПХД у навколишньому середовищі наприкінці ХХ століття оцінювався приблизно у 300 тисяч т, з яких 230 тисяч т приходилися на океани. Тепер їхній вміст у навколишньому середовищі планети багаторазово зріс, особливо в промислових регіонах країн світу [1; 2; 13; 19; 21].

**Небезпечні властивості ПХД.** ПХД рідко асоціюються з гострим ризиком. Однак небезпечність цих ксенобіотиків насамперед пов'язана із здатністю їх накопичуватись в організмі людини і виявляти небезпечні властивості в дуже малих кількостях

протягом багатьох років. Саме тому вкрай необхідно завжди дотримуватися суворих заходів безпеки при поводженні з ПХД [14; 19; 21].

Залежно від кількості атомів хлору в молекулі, ПХД мають різні фізико-хімічні та токсикологічні властивості. Близько 70 з усіх конгенерів використовуються в технічних сумішах, а 10 з цих конгенерів є найбільш важливими на сьогоднішній день з точки зору оцінки ризику та небезпечності. Діоксиноподібні ПХД є планарними та є потенційно небезпечними [22]. Вони мають ті ж токсичні властивості, що й діоксини і фурани. До цих специфічних конгенерів (діоксиноподібних ПХД) відносяться: чотири не ортозаміщених (планарних) ПХД (ПХД 77, 81, 126, 169), вісім моноортозаміщених ПХД (ПХД 105, 114, 118, 123, 156, 167, 189). Вважається, що 118-й ПХД-конгенер є діоксиноподібним і має високу ймовірність щодо канцерогенних властивостей [1]. Найбільш токсичним конгенером діоксиноподібних ПХД є ПХД 126. Орто-незаміщені та моно-ортозаміщені ПХБ мають аналогічний механізм впливу на живий організм, як 2,3,7,8-тетрахлордібензо-п-діоксин (2,3,7,8-TCDD) [1; 2; 5; 6; 7; 15; 16; 20; 22]. Хронічне надходження до організму тварин різних доз ПХД призводить до дисфункції та руйнування багатьох органів. Міжнародне агентство з досліджень на рак класифікувало діоксиноподібні ПХД як вірогідні канцерогени людини.

Загалом, діоксиноподібні ефекти включають велику різноманітність деформаційних, вікових та видових специфічних ефектів, включаючи канцерогенність, імунотоксичність, токсичність для репродуктивного розвитку, гепатотоксичність, нейротоксичність, втрату ваги тощо (рис. 3).

Сучасні епідеміологічні дослідження також припускають наявність зв'язку між впливом ПХД



Рис. 3. Токсикологічні особливості ПХД

та виникненням діабету типу 2. Деякі з конгенерів ПХД також мають антиестрогенну дію. Також існує гіпотеза щодо впливу ПХД на зміну співвідношення статей новонароджених; доведено, що ПХД здатні викликати передчасні пологи та викидні. ПХД є потужним чинником придушення імунітету і при хронічному надходженні навіть у невеликих дозах може викликати так званий «хімічний СНІД». За даними Куценка (2003), ПХД мають і мутагенну дію [16]. В багатьох досліджах показана здатність речовин утворювати аддукти з молекулами ДНК. Іспанські дослідження 2012 року виявили суттєву кореляцію між рівнем ПХД в пуповині та ожирінням у дівчат у віці 6,5 років. Встановлення впливу ПХД на щитовидну залозу новонароджених та порушення неврологічного розвитку у дітей віком 3 місяців. Високохлоровані ПХД (ПХД 156,180,194) пов'язують із підвищеним ризиком розвитку лімфоми [5; 6]. Оскільки значні кількості ПХД знаходяться у материнському молоці, діти є однією з основних груп ризику у відношенні впливу цих ксенобіотиків. Рівень ПХД в материнському молоці може використовуватися як індикатор забруднення ними навколишнього середовища. В США у 70-х роках ХХ ст. близько 30% проб жіночого молока містили ПХД (максимальна концентрація – 56,3 мкг/л), в Канаді – 98% проб (максимальна концентрація – 68 мкг/л; середня – 12 мкг/л) [1, 2].

Вплив ПХД на здоров'я людини може бути спричинений забрудненням їжі та / або води, вдиханням парів із наявністю ПХД у повітрі та шляхом прямого

контакту токсиканту зі шкірою. Допустима добова доза (ДДД) ПХД для людини становить 5 мкг/кг маси тіла або 350 мкг/добу для людини масою 70 кг. За виникнення отруєння у Юшо (Японія) вміст ПХД в олії коливався від 2000 до 3000 мкг/кг; у окремих осіб в організм потрапило 500–800 мг ПХД протягом кількох тижнів [20]. Симптоми підгострого отруєння проявлялись з перших днів і виражались у появі нудоти, втомлюваності, порушення функції печінки, набряків на ногах і ураженні шкіри у вигляді хлоракне та гіперпігментації. Спостерігалось також явище подразнення з боку очей і верхніх дихальних шляхів. В організмі людини співвідношення середньої концентрації ПХБ в тканинах мозку, печінки та жиру становить  $1 \div 3,5 \div 81$  [15]. Жертви Ю-Ченга (одного з найвідоміших у світі забруднення РСВ, 1979) мали 80 нг / г (загальна кількість ПХБ) у мозку та відповідно 11 мкг / г у жировій тканині [3].

Доза ПХД, вміст хлору у сполуці, вік та стать, видова належність, шлях та тривалість дії ПХД, умови середовища – фактори, від яких залежить ступінь реакції організмів на дію ПХД.

Постановою Комісії ЄС у 2011 році, що включає поправки до Постанови Комісії №1881/2006, встановлено максимальні рівні для ПХДД/ПХДФ, суми ПХДД/ПХДФ і діоксиноподібних ПХД і суми 6 недіоксиноподібних (індикаторних) ПХД (ПХД 28, ПХД 52, ПХД 101, ПХД 138, ПХД 153 і ПХД 180) на основі переглянутих значень токсичної еквівалентності (рис. 4) [4, 22]. Максимальні рівні ПХБ в харчових продуктах в Україні аналогічні до таких,

які зазначені у Регламенті Комісії (ЄС) № 1259/2011 від 2 грудня 2011 року.

Антропогенні джерела надходження ПХД у навколишнє природне середовище можна умовно розділити на первинні і вторинні. Первинні охоплюють перелік емісій токсикантів у об'єкти навколишнього природного середовища насамперед у безпосередній близькості від джерела забруднення техногенного походження, наприклад, надходження ПХД у ґрунт (водні об'єкти) при аварійних ситуаціях за експлуатації трансформаторів (конденсаторів). До вторинних можна віднести такі, які здійснюються через опосередковані носії або суттєво віддалені від безпосереднього джерела забруднення, наприклад забруднення річок Північної півкулі через танення снігу Арктики,

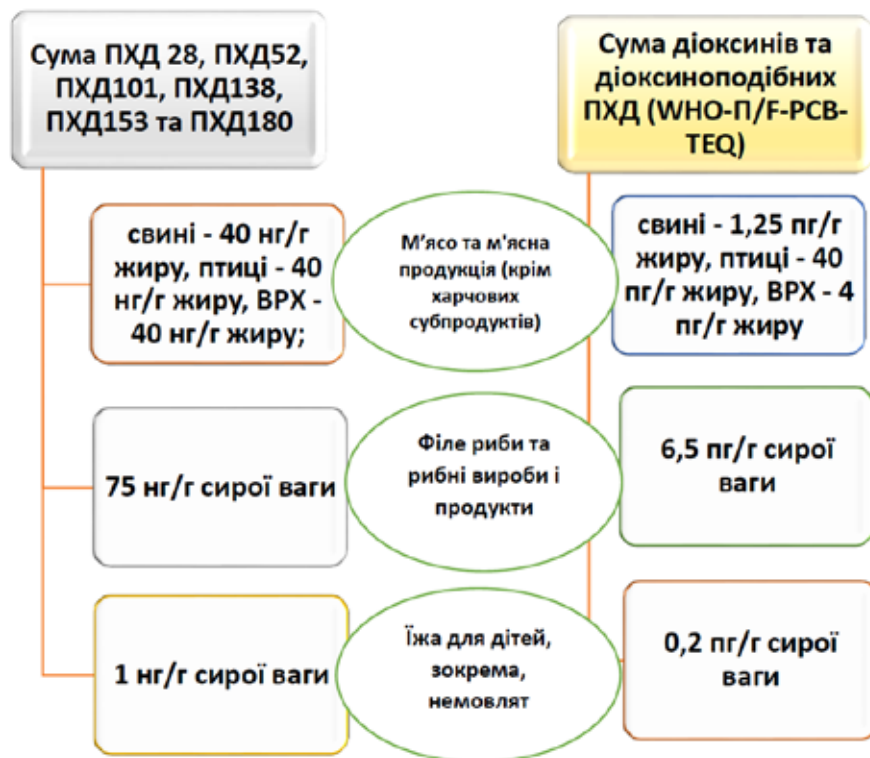


Рис. 4. Регламенти ПХД Європейського Союзу у продуктах харчування

що містить ПХД [10]. Прикладом вторинних забруднень компонентів екосистеми слугує також результат захоронення ПХД-вмісного електричного обладнання в кар'єрах або шахтах, який може призвести до наявності поллютантів у підземних і наземних водах, що збільшить існуючий масштаб забруднення не тільки річкових басейнів, але й океанів, які є кінцевим акцептором ПХД. ПХД, які використовують як діелектричний матеріал у трансформаторах, конденсаторах і баластах флуоресцентних ламп, застосовувалися у промисловості по всьому світу. У підземних шахтах і кар'єрах для операцій із дроблення, фрезерування і плавлення використовувалось зокрема і ПХД-вмісне електричне обладнання. ПХД трансформатори зазвичай розташовуються по кілька одиниць на підземних підстанціях. ПХД-вмісні конденсатори також знаходяться на підстанціях, але можуть ще знаходитися в електричних локомотивах. Масштаб і складність структури підземних шахт збільшує ймовірність непрогнозованого поховання небезпечних відходів [15; 19].

За попередніми оцінками, близько 35% обсягів синтезованих людством ПХД, надійшли у довкілля. Будучи стійкими сполуками, ПХД інтенсивно акумулюються в об'єктах навколишнього середовища і передаються через харчові ланцюги. Разом із хлороганічними пестицидами, ПХД є найбільш поширеними поллютантами, що забруднюють воду в природних водоймах, акумулюючись у гідробіонтах. Океани є найбільшими «поглиначами стоків» ПХД, і наслідки цього нині непрогнозовані. Середні коефіцієнти біологічної концентрації ПХД, що надходять з води у фітопланктон, становлять від 10 тисяч до 1 мільйона. Проте часто забувається той факт, що фітопланктон є основою харчового ланцюга в океані і головним джерелом атмосферного кисню [1; 2]. В зв'язку з високими ліпофільними властивостями ПХД мають тенденцію до накопичення в тканинах риб. Тому рівень ПХД в гідробіонтах розглядають як один з найважливіших критеріїв забруднення навколишнього середовища. Високі концентрації ПХД характерні для риб 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 рибах Арктики – найбільший і досягає 11000 мкг/г. Помічена тенденція до акумулювання найменш метаболічно активних орто- і ортопаразаміщених ПХД. Вміст ПХД в цілій рибі у 1,5 рази вищий, ніж у філе. Це свідчить про накопичення ПХД у підшкірному жирі. Тому рекомендується знімати шкіру з підшкірним жиром перед вживанням риби в їжу. У підшкірному шарі дельфінів і риб в Атлантичному океані вміст ПХД тільки за період з 1993 по 1996 роки порівняно з 1988–1992 роками підвищився майже у 2 рази [1; 2; 19].

ПХД є дуже персистентними сполуками. Здатність до деградації і біоаккумуляції є специфічною для

різних конгенерів ПХД, складу їх промислових сумішей, які забруднювали навколишнє природне середовище [7; 9; 12]. Як правило, менш хлоровані конгенери є більш розчинними у воді, більш летючими і більш схильними до біорозкладання. Високо хлоровані ПХД часто більш стійкі до деградації, міцніше адсорбуються твердими частинками. Деякі з цих більш хлорованих ПХД мають тенденцію до біоаккумуляції у високих концентраціях в тканинах тварин, ніж ПХД з низькою молекулярною вагою. Більш хлоровані ПХД мають здатність до біомагніфікації у харчових ланцюгах. Конгенери ПХД з високою молекулярною масою мають специфічні структури, які роблять їх сприйнятливими до біодеградації ферментами за поглинання рибами, ракоподібними, птахами та ссавцями. Аеробна біотрансформація ПХД аналогічна до аеробної біодеградації самої молекули дифенілу. Першим етапом цього процесу є окислення кільця 2,3-діоксигенази, яка заміщує два атома водню двома гідроксильними групами в сусідніх орто- і мета-положеннях молекули. Відкрите кільце потім метаболізується за добре відомим шляхом. Конгенери ПХД, що містять кілька груп хлору, особливо в 2 (орто), або 3 (мета) положеннях, можуть блокувати першу оксигенацію ПХД. Оскільки атоми хлору в кільці ПХД ефективно блокують дію оксигенування ферментів, тільки ПХД з відносно невеликим числом атомів хлору дуже схильні до аеробної біодеградації. В анаеробних умовах конгенери ПХД перетворюються шляхом відновлюваного дегалогенізування: атом хлору віддаляється з молекули і заміщується воднем. В останні роки відновлювальне дегалогенізування органічних молекул стало загально прийнятим процесом, який ефективний для дегалогенізування різних галогенованих органічних сполук, від пестицидів і багатьох ароматичних сполук, таких як ПХД, до аліфатичних сполук, таких як хлоровані розчинники [8; 11]. При такому відновленні галогенорганічних речовин кисень служить акцептором електронів у аеробних умовах. Оскільки анаеробні умови є кращими для розкладання більш хлорованих ПХД і аеробних умов для менш хлорованих ПХД, ймовірно, послідовне перебування токсиканту у анаеробних і аеробних умов може привести до повної деградації ПХД. Наприклад, анаеробна деградація в донних відкладеннях може призвести до утворення менш хлорованих конгенерів, які будуть більш мобільними і будуть дифундувати у аеробні води в річці, де може статися аеробна деградація [11]. Як правило, коли концентрації ПХД високі в поверхневих відкладеннях, вони також високі і у біоті, зокрема, в рибі.

Фотодеградація ПХД проходить в дуже обмежених кількостях, сполуки не піддаються гідролізу і окисленню, вони стійкі до дії кислот і лугів та високої температури. Процес біологічного розкладу ПХД проходить дуже повільно, а у сполук, в молекулі яких міститься 4–5 і більше атомів, заміщених на

хлор, він взагалі неможливий. Тому основні проблеми в екосистемі, забрудненої ПХД, пов'язані із перситетністю, біодоступністю та біоаккумуляцією цих токсикантів (рис. 5) [1; 2; 11].

Середня концентрація ПХД у організмі хижака може бути у десять разів вище, ніж середня концентрація у його здобичі (рис.6). Адже харчовий ланцюг має багато щаблів та надвисокі концентрації ПХД у хижаках, які знаходяться на вершині трофічного ланцюга [1; 2]. Згідно даних Міністерства навколишнього середовища Канади, забруднення СОЗ яєць деяких видів птахів, що живляться рибою, може у 25 мільйонів разів перевищувати концентрацію СОЗ, що знайдено у воді, де живе риба. Відтак людина, яка знаходиться на найвищому щаблі харчового ланцюга, отримує максимальні кількості ПХД серед усієї біоти у екосистемі [1; 2; 19].

Оскільки стійкість ПХД є ключовим параметром оцінки їх небезпечності, вкрай важливим є отримання достовірної інформації щодо вмісту токсикантів у компонентах екосистем. Нині сумарний вміст ПХД у повітрі населених місць коливається в межах від 30 пг/м<sup>2</sup> (у сільській місцевості Нової Зеландії) до 129 пг/м<sup>2</sup> – у містах. У ґрунті концентрація ПХД коливається у широких межах: від 5,6 до 1000000 пг/г ґрунту (у перерахунку на органічний

матеріал – 200-360000 пг/г та при перерахунку на об'єм ґрунту – 42-160000 пг/м<sup>2</sup>).

За розрахунком кількості ПХД на грам ґрунту найменш забрудненою є територія Гренландії, найбільш – Німеччини; за перерахунком кількості ПХД на органічний матеріал найменший ступінь забруднення виявлений в арктичних районах Канади, найбільший – у Австрії [10].

Сучасні рівні забруднення атмосферного повітря ПХД в різних країнах становить кілька нанограмів на 1 м<sup>3</sup> і не перевищують 50 нг/м<sup>3</sup>; забруднення поверхневих вод коливається від кількох нг до 500 нг/л (в промислових зонах).

Середньорічні концентрації ПХД у атмосфері різних географічних точок, зокрема, у Алерті (Канада), Палласі (Фінляндія), Сторхофді (Ісландія), Цепеліне (Шпіцберген/Норвегія), Кошетіце (Чехія), Рао (Південня Скандінавія) варіюють в залежності від їх близькості до джерел та їх географічного розташування (широта, довгота), а також залежно від факторів навколишнього природного середовища (вплив моря чи контенту, висота над рівнем моря, переважні метеорологічні умови) кожної станції спостереження [10]. В Україні вміст ПХД виявлений в димових газах заводів з термічного оброблення твердих побутових відходів у межах 460-670 нг/м<sup>2</sup>.



Рис. 5 – Небезпечні властивості ПХД для біоти

У природній воді Дніпровського басейну (Київ, Дніпро, Запоріжжя, Миколаїв, Нікополь) вміст ПХД у середньому становить 41 нг/дм<sup>3</sup>. За даними Моклячук (2008), в Україні забруднення ґрунтів СОЗ, зокрема, ПХД, утворилось навколо складів отрутохімікатів внаслідок випадкового надходження їх у ґрунт (рис. 6) [17].

ПХД можуть переноситись повітряними течіями на великі відстані, оскільки є випаровуючись у повітря, легко прикріплюються до часток атмосферного пилу. Однак політанти не достатньо легкі, щоб залишатися у атмосфері, вони подорожують із повітряними течіями на короткі та довгі відстані, а потім, коли температура понижується або починаються опади, ПХД із повітря надходить назад на поверхню ґрунту. ПХД залишаються на поверхні ґрунту тільки протягом короткого часу, потім випаровуються знов у повітря, переміщуючись між повітрям та поверхнею ґрунту. Це явище отримало назву «ефект коника-стрибунця» [15]. При цьому низько хлоровані ПХД легкіші і можуть переноситись в атмосфері понад 20000 км [10]. Зазвичай ПХД випаровуються значно легше у теплому кліматі і осідають у більш холодному регіоні. В результаті загальною тенденцією для ПХД та багатьох інших СОЗ є імміграція з теплих регіонів у холодні (зокрема, забруднення Арктичного регіону, хоча ПХД там, практично, не вироблялись та не застосовувались (табл. 1)) [1; 21]. Сучасні концентрації ПХД у Північному Льодовитому океані коливаються від (сума 13 ПХД) 0,13 до 21 пг/л, при чому більш високі концентрації у шельфових морях, ніж у центральній частині океану. Трихлоровані ПХД складають приблизно 50 % від загального навантаження ПХД у поверхневих водах східної Арктики (Берингове, Чукотське і Бофортське моря), що свідчить про переважання атмосферного джерела. Гексахлоровані ПХД більш розповсюджені у західній частині Арктики (Баренцове та Гренландське моря), що свідчить про вплив водного транспорту з регіонів з інтенсивним використанням ПХД, таких як Північна Європа та Північна Америка. Зміна клімату призведе до глобальних значних змін щодо транспортних шляхів та долі всіх стійких органічних забруднювачів і, зокрема, ПХД [10]. Прогнозується, що зміна клімату вплине здебільшого у Арктиці на долю РСВ153

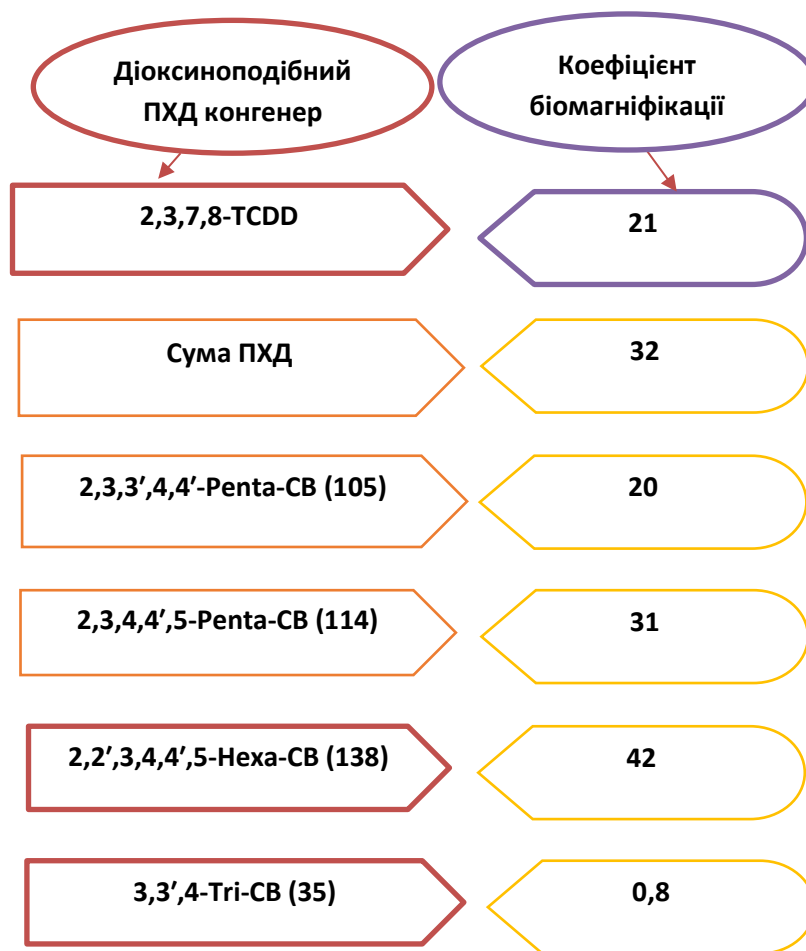


Рис. 6. Коефіцієнти біомагніфікації для чайки діоксиноподібних конгенерів ПХД

в морській воді у порівнянні з атмосферою. У той час як в Європі відносно зростання РСВ153 прогнозується в 1,5 рази, в Арктиці – у 3-4 рази. Це збільшення є результатом зростання відносно високих концентрацій в атмосфері (в 1,5 рази вище в Арктиці і в 2 рази вище в європейській атмосфері) в поєднанні з підвищеною інтенсивністю осадження політантів у Північному Льодовитому Океані, чому також сприяє зменшення морського льодового покриття. Прогнозується також збільшення РСВ28 (в 2,5–3 рази) в Північному Льодовитому океані [10]. Тож нині вторинні джерела ПХД (накопичені в резервуарах навколишнього середовища, зокрема, донні відкладення, вода, ґрунт, сніг і лід), стають важливішими за первинні, зокрема, через зміну клімату. Під час сезонної відлиги накопичені ПХД у кризі можуть вивільнитися у воду, а далі біоакумулюватись і мігрувати у біогеохімічних циклах і за харчовим ланцюгом. Поки що атмосферне перенесення ПХД є основним маршрутом глобального розповсюдження політантів у полярних регіонах, а атмосферні опади є важливим шляхом їх поширення як у наземних, так і морських сферах, де океанічні течії відіграють суттєву роль у поширенні ПХД на Землі [10].

**Екологічно обґрунтоване поводження з ПХД в Україні.** Інвентаризація є початковою стадією в управлінні ПХД-забрудненим устаткуванням і має бути проведена найбільш екологічно прийнятним засобом. Дотримання таких основних заходів може допомогти у достовірності збору даних про ПХД; оцінка національної ситуації щодо ПХД; оцінка національного законодавства; визначення можливих зацікавлених сторін; проведення тренінгів по підвищенню обізнаності для підвищення компетентності можливих зацікавлених сторін; попередня інвентаризація; інформування громадськості; адаптація національного законодавства; інформація про відомі зацікавлені сторони; детальна інвентаризація (фізична інспекція, відбір проб, аналіз, база даних); інфраструктура (збір, транспортування, тимчасове зберігання, знищення) [14; 19].

Метою інвентаризації є виявлення і облік обладнання і матеріалів, що потенційно містять або забруднені ПХД. Ця інформація є незамінною при підготовці Плану управління ПХД, який повинен охопити весь «життєвий цикл» ПХД, включаючи: зберігання, використання, очищення, збирання відходів, знищення. Загальнодержавною поглибленою

інвентаризацією передбачається охопити всі можливі форми накопичення ПХД, а саме: «концентровані ПХД» у діючому електротехнічному обладнанні та резерві; ПХД-відходи: виведені з використання трансформаторні оливи на базі ПХД; виведені з експлуатації конденсатори; відходи від демонтажу електротехнічного обладнання та витратні матеріали, забруднені ПХД; відходи розчинників з ПХД тощо; «ПХД-забруднення» – головним чином мінеральні оливи, забруднені ПХД (з концентрацією ПХД більше 50ppm) [14; 19].

В результаті інвентаризації доцільно також оцінити забруднення ПХД прилеглих до об'єктів накопичення ПХД ґрунтів, будівельних конструкцій і елементів обладнання [19; 21]. ПХД можуть використовуватись у закритих, частково закритих і відкритих системах (рис. 7).

Ідентифікація та первинний облік обладнання з концентрованими ПХБ в Україні здійснюється відповідно до орієнтовних переліків стандартного обладнання, наведених у «Методичних рекомендаціях щодо виявлення та ідентифікації поліхлорованих дифенілів (ПХД)», затверджених Міністерством екології та природних ресурсів України в 2003 році.



Рис. 7 Можливі сфери застосування ПХД



Ідентифікація та первинний облік відходів ПХБ в Україні здійснюються відповідно до діючої системи обліку відходів. Хімічні аналітичні дослідження щодо наявності забруднення ПХД в Україні здійснюються у два етапи. Перша стадія – скринінг-тест на наявність сполук хлору, а друга стадія – ідентифікація сполук ПХД та їх кількісне визначення методами хроматографії (EN 12766-1:2000, IDT; EN 12766-2:2001, IDT; IEC 61619:1997, IDT). З вересня 2019 року вищезазначені стандарти набули чинності як Державні стандарти України. Найбільш поширене застосування для скринінг-тестів – це набори Clog-N-Oil 50 проміле (CL-050-SG) з аналізатором L2000 PCV / хлорид, а також SM – TCPs-KIT (Sea Marconi) [14; 19].

Попередня інвентаризація ПХД (2003–2007 рр.) в Україні показала, що, майже все накопичення токсикантів припадає на електрообладнання. За кількістю накопиченого ПХД лідерами є Донецька (724 т), Дніпропетровська (458,5 т), Волинська (280 т) та Київська області (255 т). Що стосується галузей промисловості, то тут лідерами є металургія за кількістю трансформаторів з концентрованим ПХД та машинобудування за кількістю конденсаторів з ПХД. Загальна маса ПХД, які наявні в обладнанні та зберігаються окремо на об'єктах України, за результатами первинної інвентаризації приблизно оцінюється в 5000 тонн. Розподіл за вмістом ПХД на підприємствах України по областях має вигляд: за трансформаторами – Донецька область (21 %), Дніпропетровська область (9 %), Київська область (9 %); за конденсаторами – Запорізька область (16 %), Дніпропетровська область (7 %); за синтетичними рідинами з ПХД – Волинська область (27 %), Донецька область (19 %), Дніпропетровська область (18 %).

Інформаційна система «База даних ПХД в Україні» була створена як Національний реєстр ПХД в Україні. Він був розроблений для систематизації, структурування та аналізу великої кількості інформації, зібраної під час інвентаризації ПХД. З 2017 року Національний реєстр поповнюється базами даних забрудненого обладнання, що містить ПХБ. Національний інвентаризаційний реєстр використовуватиметься для: визначення базової кількості продуктів, виробів і відходів, що складаються із ПХД, містять їх або забруднених ними; складання реєстру інформаційних даних для сприяння в проведенні інспекцій щодо дотримання вимог з техніки безпеки, нормативів та стандартів; сприяння в підготовці планів дій у надзвичайних ситуаціях; відстеження ходу здійснення заходів щодо мінімізації використання ПХД та їхньої ліквідації. Поповнення баз даних національного реєстру має здійснюватися на систематичних засадах на базі документів первинного обліку та створених на їх основі реєстрових карт об'єктів поводження з ПХД для кожної із категорій об'єктів. Документи первинного обліку

мають включати наступні дані: про власника ПХД: код за ЄДРПОУ, його підпорядкованість та код за СПОДУ, вид економічної діяльності за КВЕД, юридична адреса та код за КОАТУУ, контактні телефони та особа (організація), що склала звіт, дата складання; про стан та кількість накопичених ПХД. На основі документів первинного обліку обладнання та синтетичних рідин складається реєстрова карта об'єкту використання ПХД. На основі документів первинного обліку відходів складаються реєстрові карти об'єктів утворення відходів (ОУВ) і реєстрові карти об'єктів обробки та утилізації відходів (ООУВ), затверджені наказом Міністерства екології України № 41 від 17.02.1999 [14; 19].

Сукупність операцій, які слід виконати при вивезенні відходів, що містять ПХБ, визначається такою інформацією, як: агрегатний стан відходів; вміст ПХБ у відходах; наявність у відходах компонентів, що потребують конкретних способів утилізації; необхідність або можливість повторного використання деяких компонентів відходів тощо. Вибір технології знищення ПХД слід робити з урахуванням токсичних властивостей ПХД, особливо їх стійкості у навколишньому природному середовищі та здатності утворювати токсичні сполуки під час нагрівання. Найкраща технологія деградації ПХД має не тільки забезпечувати високий ступінь руйнування ПХД, але й забезпечувати відсутність утворення нових супутніх токсичних сполук [14].

**Висновки.** Поліхлоровані дифеніли, перелічені у Додатку С до Стокгольмської Конвенції, відносяться до речовин «ненавмисного утворення» та є дуже небезпечні для здоров'я людини та біоти. Залежно від кількості атомів хлору в молекулі, ПХД мають різні фізичні, хімічні та токсичні властивості. Близько 70 з усіх конгенерів ПХД використовуються в технічних сумішах, а 10 з цих конгенерів є найбільш важливими нині з точки зору оцінки ризику та небезпечності. Існує 209 індивідуальних конгенерів ПХД, що відрізняються числом і положенням атомів хлору в молекулі. Основні небезпечні властивості ПХД пов'язані з біонакопиченням цих стійких сполук в організмі, стійкістю у навколишньому природному середовищі, а також з можливістю утворення в разі нещасних випадків, зокрема пожеж, надзвичайно стійких і токсичних ароматичних сполук – діоксинів і фуранів. ПХД є канцерогенами та мають імунотоксичні та нейротоксичні властивості, впливають на репродуктивну функцію, шкірний покрив, а також щитовидну залозу і шлунково-кишковий тракт.

Деструкція ПХД, зокрема, фотодеградація, проходить в дуже обмежених кількостях, сполуки не піддаються гідролізу і окисленню, вони стійкі до дії кислот і лугів та високої температури. Тому основні проблеми в екосистемі, забрудненої ПХД, пов'язані із персистентністю, біодоступністю та біокумуляцією цих токсикантів. Середня концентрація ПХД у організмі хижака може бути у десять разів вище,

ніж середня концентрація у його здобичі. Адже харчовий ланцюг має багато шаблів, і це призводить до біомагніфікації та надвисоким концентраціям ПХД у хижаках, які знаходяться на вершині трофічного ланцюга.

ПХД можуть переноситися повітряними течіями на великі відстані, оскільки при випаровуванні легко прикріплюються до часток атмосферного пилу. ПХД надходять до екосистем від віддалених джерел після того, як з повітряними течіями пройшли шлях в тисячі або навіть десятки тисяч кілометрів. ПХД залишаються на поверхні ґрунту тільки протягом короткого часу, потім випаровуються знов у повітря, переміщуючись між повітрям та поверхнею ґрунту. Це явище отримало назву «ефект коніка-стрибунця». При цьому низько хлоровані ПХД легкіші і можуть переноситись в атмосфері понад 20000 км. ПХД, що надійшли у атмосферу, переміщуються з більш теплих регіонів у полярні регіони, особливо у північній півкулі, де вони накопичуються на поверхні ґрунту та води.

Комплексний підхід щодо усунення ризиків для здоров'я людей та навколишнього середовища від ПХД передбачає вдосконалення нормативно-правового регулювання поведінки з ним на всіх ста-

діях їх «життєвого циклу»; отримання повної і точної інформації щодо обсягів і форм їх накопичення; створення сучасного ефективного технологічного забезпечення для їх знешкодження.

Важливим чинником при визначенні стратегії поводження з ПХД є інформація про обсяги та форми їх накопичення. Така інформація нині збирається та розміщується у відповідних базах даних стосовно електричного обладнання з концентрованими ПХД, іншого електричного обладнання з мінеральною оливою, забрудненим ПХД та ділянок, які мають забруднення ПХД в результаті неналежної експлуатації обладнання або аварійних ситуацій. Інформації в базах даних щодо форм та обсягів накопичення ПХД в подальшому стала основою для техніко-економічного обґрунтування найбільш прийнятної за екологічними та економічними показниками інфраструктури видалення ПХД в Україні. За обґрунтування був врахований досвід вирішення проблеми ПХД в інших країнах. Таким чином, завдяки комплексному підходу до проблеми ПХД створене надійне підґрунтя для її вирішення у відповідності до вимог Стокгольмської конвенції про СО<sub>2</sub> та чинного українського законодавства.

### Література

1. A Risk-Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments, 2001, 432 p., URL: <https://www.nap.edu/read/10041/chapter/4>
2. A Risk-Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments, 2001, 432 p.
3. Chen, P., Hsu S. (1986.) PCB poisoning from toxic rice-bran oil in Taiwan. Pp. 27–38 in book PCBs and the Environment, Waid J., CRC Press. Boca Raton
4. Commission regulation (EU) No 1259/2011, URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0018:0023:EN:PDF>
5. De Roos, A., Hartge, P., Lubin, J., Colt, J., Davis, S., Cerhan, J., Severson, R., Cozen, W., Patterson D., Needham, L., Rothman, N. (2005). Persistent organochlorine chemicals in plasma and risk of non-Hodgkin's lymphoma. *Cancer Res*, 65(23), 11214–226. doi:10.1158/0008-5472.CAN-05-1755.
6. Faroon, O., Ruiz, P. (2011). Addendum to the toxicological profile for polychlorinated biphenyls, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine Atlanta, GA 30333.
7. Giesy, J.P., and K.Kannan. 1998. Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.* 28(6):511–569.
8. Holliger, C., G.Schraa, A.J.Stams, and A.J.Zehnder. 1993. A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. *Appl. Environ. Microbiol.* 59(9):2991–2997.
9. Newman, J.W., J.S.Becker, G.Blondina, and R.S.Tjeerdema. 1998. Quantitation of aroclors using congener-specific results. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(11):2159–2167.
10. Pernilla Carlsson, Knut Breivik, Eva Brorström-Lundén, Ian Cousins, Jesper Christensen, Joan O. Grimalt, Crispin Halsall, Roland Kallenborn, Khaled Abass, Gerhard Lammel, John Munthe, Matthew MacLeod, Jon Øyvind Odland, Janet Pawlak, Arja Rautio, Lars-Otto Reiersen, Martin Schlabach, Irene Stemmler, Simon Wilson, Henry Wöhrnschimmel. Polychlorinated biphenyls (PCBs) as sentinels for the elucidation of Arctic environmental change processes: a comprehensive review combined with ArcRisk project results // *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018; 25(23): 22499–22528.
11. Tiedje, J.M., J.F.Quensen III, J.Chee-Sanford, J.P.Schimel, and S.A.Boyd. 1993. Microbial reductive dechlorination of PCBs. *Biodegradation* 4(4):231–240.
12. Zell, M., and K.Ballschmiter. 1980. Baseline studies of the global pollution. III. Trace analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography in environmental samples of different trophic levels. *Fresenius Z. Anal Chem.* 304:337–347.
13. Брудна дюжина у нашому житті // ВЕГО «МАМА-86», Київ, 16 с., URL: [http://archive.mama-86.org/archive/files/soz\\_web.pdf](http://archive.mama-86.org/archive/files/soz_web.pdf)
14. 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.
15. Джек Вайнберг Руководство по стойким органическим загрязнителям для НПО, 90 с.
16. Куценко С.А. Основы токсикологии. Санкт-Петербург: ООО Из-во Фолиант, 2004. 720 с.
17. Моклячук Л.І. Науково-методичні основи екотоксикологічного моніторингу і ремедіації забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів: дис. на здобуття наук. ступеня доктора с-г наук [спец.] 03.00.16 «Екологія» / Інститут агроєкології Української академії аграрних наук, 2008, 41 с.

18. План заходів з виконання Стокгольмської Конвенції про стійкі органічні забруднювачі. ЗАТВЕРДЖЕНО розпорядженням Кабінету Міністрів України від 25 липня 2012 р. № 589-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/589-2012-%D1%80>.
19. Поліхлоровані дифеніли: небезпечні властивості та екологічно обґрунтоване поводження . Монографія / О.І. Бондар, Н.О. Риженко, В.В. Четвериков, Є.О. Федоренко, Р.О. Стрілець. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2019. 182 с.
20. Смоляр В.І., Петрашенко Г.І Поліхлоровані біфеніли в харчових продуктах і раціонах // Проблеми харчування, № 2, 2006, URL: [http://medved.kiev.ua/arh\\_nutr/art\\_2006/n06\\_2\\_5.htm](http://medved.kiev.ua/arh_nutr/art_2006/n06_2_5.htm)
21. Урс К. Вагнер, Эвелин Шнайдер, Анна-Мария Дашер, Франциз де Хаас Руководство по Управлению ПХД, Казахстан, 2012, 170 с.
22. Чміль В.Д. Организация и осуществление в Украине контроля за содержанием диоксинов и полихлорированных бифенилов в продовольственном сырье, пищевых продуктах и кормах в соответствии с нормативами Европейского Союза // Украинский журнал современных проблем токсикологии, № 3, 2015, С. 87–103.