

ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДУ БІОТЕСТУВАННЯ ЗАДЛЯ ОЦІНКИ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІДХОДІВ

Крайнюков О.М.¹, Кривицька І.А.¹, Найдьонова О.Є.^{1,2}, Лукаш М.С.¹, Лукаш К.М.¹

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
майдан Свободи, 4, 61022, м. Харків
alkraynukov@gmail.com

²Національний науковий центр
«Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»
вул. Чайковська, 4, 61024, м. Харків
oksana_naydyonova@ukr.net

У роботі розглянуто результати серії експериментів щодо підтвердження можливості впровадження в існуючу систему визначення небезпечних властивостей відходів методик біотестування. Всі експериментальні дослідження було виконано на прикладі бурових шламів, які є одними із найбільш небезпечних відходів. Експериментальні дослідження небезпечних властивостей відходів було проведено влітку 2024 року в лабораторії еколого-токсикологічних досліджень ННІ екології. Зразки задля експериментів було відібрано у трьох локаціях, відповідно до теоретично прогнозованого рівня їх забрудненості: 1. які утворилися при бурінні свердловин № 236 та № 241 Єфремівського ГКР і № 193 Меліховського ГКР; 2. бурові шлами з вищезначених родовищ після обробки реагентами; 3. знешкоджені бурові шлами, які зберігаються на полігоні промислових відходів у с. Смирнівка Лозівського району Харківської області. У процесі проведення дослідження була використана методика визначення хронічної токсичності хімічних речовин та відходів за допомогою ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg. Отримані результати з визначення токсичних властивостей різних видів бурових шламів та віднесення їх на основі цих результатів Н-кодів, підтверджує можливість та необхідність впровадження методу біотестування у систему класифікації відходів. Необхідною складовою оцінювання небезпечних властивостей відходів повинно бути сумісне використання хімічних і біологічних методів, а у випадках неможливості встановити наявність у відходах усього спектру небезпечних хімічних речовин або стійких органічних забруднювачів проводити виключно біотестування таких відходів. Результати експериментальних досліджень підтверджують необхідність рекомендації щодо доповнення чинних законодавчих документів можливістю проведення біологічного тестування небезпечних властивостей відходів для більш достовірного та об'єктивного їх оцінювання та висновку щодо їх класифікації. *Ключові слова:* відходи, бурові шлами, забруднення, біотестування, клас якості, Н-коди, небезпечні властивості відходів.

Implementation of the biotesting method for assessing hazardous properties of waste. Krainiukov O., Krivitska I., Naidonova O., Lukash M., Lukash K.

The paper examines the results of a series of experiments to confirm the possibility of introducing biotesting methods into the existing system for determining the hazardous properties of waste. All experimental studies were performed on the example of drilling muds, which are one of the most dangerous wastes. Experimental studies of the hazardous properties of waste were conducted in the summer of 2024 in the laboratory of ecological and toxicological research of the Institute of Ecology. Samples for the experiments were selected in three locations, according to the theoretically predicted level of their contamination: 1. which were formed during the drilling of wells No. 236 and No. 241 of the Efremivsky GKR and No. 193 of the Melikhovsky GKR; 2. drilling cuttings from the above deposits after treatment with reagents; 3. neutralized drilling cuttings stored at the industrial waste landfill in the village of Smirnivka, Loziv district, Kharkiv region. In the process of conducting the research, the method of determining the chronic toxicity of chemicals and waste using the crustacean *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg was used. The obtained results of determining the toxic properties of various types of drilling muds and assigning them to H-codes based on these results confirm the possibility and necessity of introducing the biotesting method into the waste classification system. A necessary component of assessing the hazardous properties of waste should be the combined use of chemical and biological methods, and in cases where it is impossible to establish the presence of the entire range of hazardous chemicals or persistent organic pollutants in the waste, biotesting of such waste should be carried out exclusively. The results of experimental studies confirm the need for a recommendation on supplementing current legislative documents with the possibility of conducting biological testing of hazardous waste properties for a more reliable and objective assessment and conclusion on their classification. *Key words:* waste, drilling cuttings, pollution, biotesting, quality class, H-codes, dangerous properties of waste.

Постановка проблеми. Відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України від 20.10.2023р. № 1102 «Про затвердження Порядку класифікації відходів та Національного переліку відходів», екотоксич-

ність (НВ 14) – небезпечна властивість відходів, яка становить або може становити реальний або віддалений ризик для навколишнього природного середовища. Гостролетальні та хронічні токсичні

властивості відходів, відповідно до вищенаведеної Постанови Кабінету Міністрів України, визначаються як сумарні концентрації небезпечних речовин (відходів) коли вона дорівнює або перевищує ліміт концентрації у 25%. Тобто визначення токсикологічних властивостей відходів запропоновано проводити за допомогою хімічного аналізу і визначення концентрацій хімічних речовин, які входять до складу відходів [1].

Актуальність дослідження. Оцінка небезпечних властивостей відходів НВ 14, пов'язана з потенційним впливом на навколишнє природне середовище та має відігравати основну роль у прийнятті управлінських рішень щодо забезпечення їх безпеки. Наразі це є однією з головних проблем у рамках законодавства про відходи як в Україні так і в країнах ЄС. Перегляд законодавства ЄС щодо відходів у 2014 році мав на меті сприяти єдиній класифікації відходів. У результаті Регламент Комісії 1357/2014 надав методи оцінки небезпечних властивостей відходів. Незважаючи на його актуальність, для НВ 14 не було представлено жодного конкретного методу, враховуючи визнання того, що необхідні подальші експериментальні дослідження, щоб гарантувати об'єктивність та репрезентативність інформації про можливий негативний вплив. Таким чином, ні в ЄС, ні в Україні немає чітких унормованих вимог задля об'єктивної та достовірної оцінки потенційно небезпечної властивості відходів НВ 14.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Відповідно до Постанови КМУ № 1102 «Про затвердження Порядку класифікації відходів та Національного переліку відходів» від 20.10.2023р., небезпечні властивості відходів, за потреби, необхідно «...оцінювати за допомогою досліджень». За результатами проведених експериментальних досліджень, можна рекомендувати суб'єктам відповідного виду діяльності залучати сертифіковані екологічні лабораторії для уточнення небезпечних властивостей відходів та визначення Н-кодів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Тверді відходи становлять важливу екологічну проблему, що виникає у різних регіонах світу їх утворення коливається від 0,5 до 4,5 кг на людину на день [2]. Звалища та сміттєспалювальні заводи є найпоширенішими способами управління утилізацією відходів. Полігони вважаються найпоширенішим методом утилізації твердих побутових відходів (ТПВ): фактично до 95% загального обсягу ТПВ, зібраних у всьому світі, утилізується на звалищах.

Розуміння складу відходів та інтегрована стратегія оцінки ризику є вирішальною та необхідною для правильного вирішення проблеми та для прогнозування довгострокового впливу звалищ, приділяючи особливу увагу оцінці можливих несприятливих впливів на здоров'я людини та екосистеми [3].

У дослідженні ми спробуємо провести удосконалення методології визначення небезпечних властивостей відходів. Така удосконалена методологія оцінки безпеки складних відходів є терміново необхідною, оскільки відсутність валідованого інструменту призводить до довільної класифікації безпеки таких складних відходів. Помилкова класифікація може призвести до ризиків для здоров'я людини та навколишнього природного середовища, а також матиме серйозні фінансові наслідки для власника відходів. Європейська Директива про небезпечні відходи (HWD) та українські аналоги такого підходу описує методологію класифікації відходів за безпекою. Для дзеркальних записів класифікація HWD базується на небезпечних властивостях (H1–15) відходів, які можна оцінити за небезпечними властивостями окремих ідентифікованих сполук відходів або – якщо ідентифіковано не всі сполуки – за результатами тестів на оцінку безпеки, проведених на самі відходи. Для останнього HWD рекомендує тести на токсичність, які спочатку були розроблені для оцінки ризику хімічних речовин у споживчих продуктах (фармацевтичних препаратах, косметичці, біоцидах, харчових продуктах тощо). Ці тести (часто з використанням ссавців) не призначені та не підходять для визначення безпеки відходів. За допомогою цього дослідження ми хочемо зробити внесок у розробку удосконаленої стратегії тестування для оцінки безпеки складних відходів, яка відповідає принципам HWD для класифікації відходів. Необхідно усунути цей важливий недолік у класифікації небезпечних відходів і продемонструвати наявність альтернативних методів, які можна використовувати для оцінки небезпечних властивостей відходів. Рекомендованими методами для прямого тестування токсикологічних властивостей відходів (HWD) є гострі та хронічні тести на тваринах, які використовуються для оцінки безпеки хімічних речовин (CD 67/548/EC (небезпечні речовини), 726/2004/EC (фармацевтичні препарати), EC/1907/2006 (REACH), CD 98/8/EG (біоциди)). Ці методи та стратегії тестування спеціально розроблені для глибокої оцінки ризику для людини щодо хімічних речовин у застосуваннях, де релевантними шляхами впливу є оральне поглинання, вдихання, контакт зі шкірою. Мало того, що вплив відходів на людину відрізняється, стратегія перевірки відходів призначена для цілей класифікації безпеки (що є рішенням «так/ні»), а не для оцінки ризику. Крім того, неетично використовувати тести на тваринах для класифікації відходів. З цих причин на даний момент не застосовуються прямі випробування, і на практиці складні відходи часто класифікуються довільно: хімічного скринінгу недостатньо для ідентифікації всіх можливих небезпечних сполук у складних сумішах, тому обґрунтована оцінка безпеки неможлива [4].

Все це повинно слугувати подальшому розвитку методів тестування, щоб точно визначити прогалини

та стимулювати дослідницькі зусилля та розробку тестів у цьому напрямку.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Оцінка небезпеки на основі загального вмісту та складу твердої фази відходів з використанням методів підсумовування для сумішей, підтримується законодавством України як про хімічні речовини, так і про відходи. Такий підхід вимагає, щоб усі токсичні види наявних речовин та сумішей у відходах могли бути проаналізовані, кількісно визначені та класифіковані. Для відходів, які в основному складаються зі складних і багатоконпонентних сумішей, внутрішні властивості складних сумішей можуть суттєво відрізнитися від властивостей кожного окремого компонента відходів. Отже, підхід, заснований на підсумовуванні, у багатьох випадках може призвести до неправильної класифікації та не об'єктивного оцінювання властивостей відходів.

Методика дослідження. У процесі проведення дослідження була використана методика визначення хронічної токсичності хімічних речовин та відходів за допомогою ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg.

Критерієм хронічної токсичності відібраних зразків є статистично значиме зменшення виживаності і(або) плодючості *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg у досліді порівняно з контролем впродовж усього терміну біотестування. Тривалість біотестування становила приблизно 7 діб, або до появи у 80% вихідних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg трьох пометів [5].

Виклад основного матеріалу. У даній роботі удосконалення методичних прийомів для оцінки небезпечних властивостей відходів і всі експериментальні дослідження було виконано на прикладі бурових шламів, які є, як було визначено у попередніх розділах, одними із найбільш небезпечних відходів.

Метою роботи було створення методичного прийому, за допомогою якого можливо проводити класифікацію відходів за екоотоксичністю.

За екоотоксичністю класифікують відходи як небезпечні, якщо вони відповідають наступним умовам: відходи, що містять одну або кілька речовин, класифікованих як хронічно токсичні для водних біоресурсів та віднесені до кодів H410, H411 або H412.

- H410: Дуже отруйно для водяних організмів, із тривалими наслідками;
- H411: Отруйно для водяних організмів, із тривалими наслідками;
- H412: Шкідливо для водяних організмів, із тривалими наслідками [6].

Експериментальні дослідження небезпечних властивостей відходів було проведено влітку 2024 року в лабораторії еколого-токсикологічних досліджень ННІ екології.

Зразки задля експериментів було відібрано у трьох локаціях, відповідно до теоретично прогнозованого рівня їх забрудненості: 1. які утворилися при бурінні газових свердловин № 236 та № 241 Єфремівського ГКР і № 193 Меліховського ГКР; 2. бурові шлами з вищезначених родовищ після обробки реагентами; 3. знешкоджені бурові шлами, які зберігаються на полігоні промислових відходів у с. Смирнівка Лозівського району Харківської області.

Бурові шлами на першому етапі було взято для експерименту з різних газоконденсатних родовищ з огляду на можливий різний компонентний вміст і різну токсичну дію на тестові організми при проведенні біотестування.

На другому етапі експеримент проводився із залученням бурових шламів, які пройшли локальне очищення та знешкодження.

Локальне очищення шламів від специфічних хімічних речовин та сумішей, оксидів кальцію, гумінових речовин, включало наступні процеси: реагентну флотацію із використанням наступного коагулянту – $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$.

На третьому етапі роботи нами було використано для біотестування знешкоджені бурові шлами, які зберігаються на полігоні промислових відходів у с. Смирнівка Лозівського району Харківської області. На даному полігоні ці бурові шлами були підвернуті фітореMediaції. Відібрані зразки проходили процес фітореMediaції впродовж приблизно одного року.

В результаті проведених еколого-токсикологічних досліджень водних витяжок зі зразків бурових шламів, які було відібрано на трьох газоконденсатних родовищах влітку 2024 року було встановлено, що у зразках з № 236 та № 241 Єфремівського газоконденсатного родовища визначено 4 клас якості (ступінь забрудненості водної витяжки – брудна), а у зразку з Меліховського родовища – 5 клас якості (ступінь забрудненості водної витяжки – дуже брудна).

Такі результати дають змогу підтвердити небезпечні властивості відходів та віднесення їх до H410: Дуже отруйно для водяних організмів, із тривалими наслідками.

Другий етап дослідження полягав у експериментальних дослідженнях водних витяжок з зразків бурових шламів, які пройшли реагентну флотацію. Алгоритм очищення відходів технічного походження призначено для їх локального очищення від специфічних забруднюючих речовин (важкі метали, нафтопродукти), мінеральних солей, гумінових речовин і включає процес – реагентну флотацію з використанням коагулянту, сульфату заліза III.

Видалення забруднень можливе після укрупнення частинок за допомогою коагуляції та флотації. Аналіз отриманих результатів після біотестування водних витяжок показав, що після застосованого локального очищення всі три зразка (ступінь забрудненості – помірно забруднена, 3 клас якості) можно

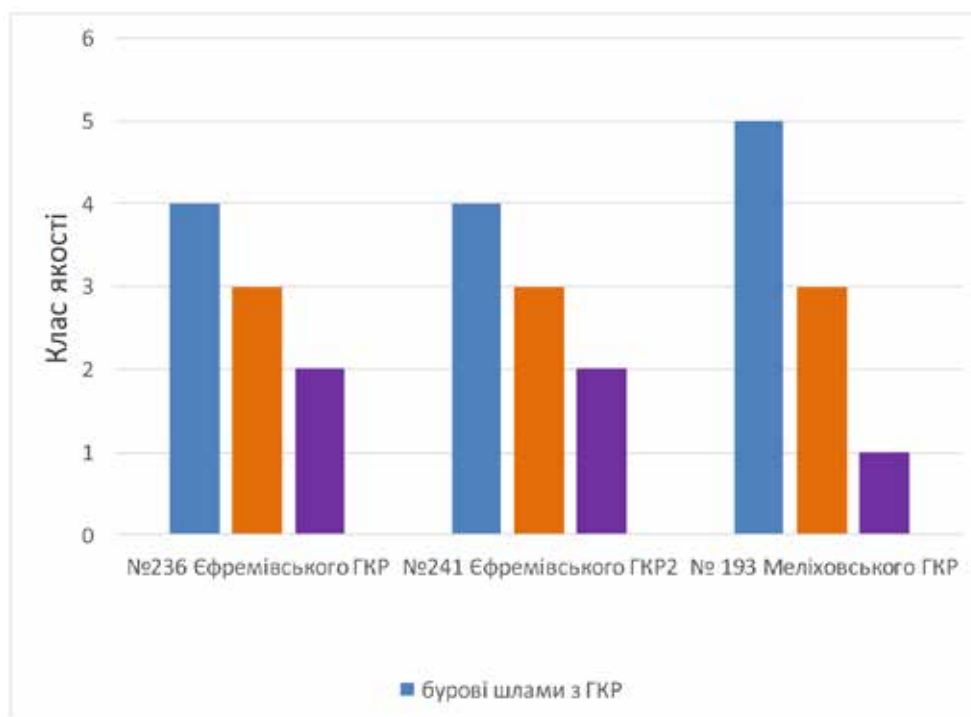


Рис. 1. Результати експериментального токсичних властивостей визначення класу якості водних витяжок різних видів бурових шламів

віднести до коду – Н411: Отруйно для водяних організмів, із тривалими наслідками. Такі результати свідчать про зменшення токсичного впливу відходів на тест-об'єкти у відповідь на застосовані заходи з їх очищення

Третій етап експерименту полягав у дослідженні токсичних властивостей водних витяжок з бурових шламів, які пройшли повний цикл знешкодження (флотація, коагуляція та фітореMediaція) і знаходяться на зберіганні на полігоні.

Отримані результати дають змогу віднести два зразки відходів з 236 та 241 Єфремівського газоконденсатного родовища до коду – «Н412: Шкідливо для водяних організмів, із тривалими наслідками», зважаючи на те, що ці зразки відповідали 2 класу якості (ступінь забрудненості – слабкозабруднена).

Зразок бурового шламу з 193 Меліховського ГКР не виявив токсичних властивостей – 1 клас якості (ступінь забрудненості – чиста). Тому його можна віднести до безпечних відходів (рис. 1).

Головні висновки. Отримані результати з визначення токсичних властивостей різних видів бурових шламів та віднесення їх на основі цих результатів Н-кодів, підтверджує можливість та необхідність впровадження методу біотестування у систему класифікації відходів.

Необхідною складовою оцінювання небезпечних властивостей відходів повинно бути сумісне використання хімічних і біологічних методів, а у випадках неможливості встановити наявність у відходах усього спектру небезпечних хімічних речовин

або стійких органічних забруднювачів проводити виключно біотестування таких відходів.

Перспективи використання результатів дослідження. В результаті проведених експериментальних досліджень нами було сформовано перелік рекомендацій, які доцільно було б впровадити у діяльність природоохоронних установ.

1. Відповідно до Постанови КМУ № 1102 «Про затвердження Порядку класифікації відходів та Національного переліку відходів» від 20.10.2023р., небезпечні властивості відходів, за потреби, необхідно «...оцінювати за допомогою досліджень». За результатами проведених експериментальних досліджень, можна рекомендувати суб'єктам відповідного виду діяльності залучати сертифіковані екологічні лабораторії для уточнення небезпечних властивостей відходів та визначення Н-кодів.

2. Необхідною складовою оцінювання небезпечних властивостей відходів повинно бути сумісне використання хімічних і біологічних методів, а у випадках неможливості встановити наявність у відходах усього спектру небезпечних хімічних речовин або стійких органічних забруднювачів проводити виключно біотестування таких відходів.

3. Доповнити пункт 22 Постанови КМУ № 1102 «Про затвердження Порядку.....» словом «токсикологічних». Оновлене речення буде виглядати наступним чином: «.....проводяться лабораторні дослідження визначення складу та **токсикологічних** властивостей відходів для висновку щодо їх класифікації».

Література

1. Про затвердження Порядку класифікації відходів та Національного переліку відходів : Постанова Кабінету Міністрів України від 20.10.2023р. № 1102. *Офіційний вісник України*. 2023. № 4. С. 530–543.
2. Bakare A., Mosuro A., Osibanjo O. An in vivo evaluation of induction of abnormal sperm morphology in mice by landfill leachates, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Vol. 582, Is. 1–2. 2005. pp. 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.12.007>.
3. Benfenati E, Pierucci P., Fanelli R., Preiss A., Godejohann M., Astratov M., Levsen K., Barceló D. Comparative studies of the leachate of an industrial landfill by gas chromatography–mass spectrometry, liquid chromatography–nuclear magnetic resonance and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Vol. 831, Is. 2. 1999. pp. 9673. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00949-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00949-2).
4. Allan J., Vrana B., Greenwood R., Mills G. A., Roig B., Gonzalez C. A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive, *Talanta*, Vol. 69, Is. 2. 2006. pp. 302-322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>.
5. ДСТУ 4174-2003. Якість води. Визначання хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (ISO 10706:2000, MOD)
6. Про управління відходами: Закон України від 29.06. 2023 р. № 2320-IX / Відомості Верховної Ради України. Київ: Парлаи. вид-во, 2023. 25 с. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#n987> (дата звернення: 15.11.2024).