

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 ЕМЕП/ЕЕА 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.