

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ЗАОЧНОЇ ТА
ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ

Допускається до захисту

« _____ » _____ 2021 р.

Зав. кафедри _____

(підпис)

к.б.н., доц. П.Р. Хірівський

наук. ступ., вч. зв. (ініціали та прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

бакалавр

_____ (рівень вищої освіти)

на тему: **«Дослідження забруднень та технологій захисту від ксенобіотиків
довкілля Львова та області»**

Виконала студентка групи ТЗ-31 СП
Спеціальності 183 «Технології захисту
навколишнього середовища»
Ляшова Іванна Іванівна

Керівник Мазурак О.Т.

Консультант Тимочко В.О.

Дубляни 2021 р.

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний аграрний університет
Навчально-науковий інститут заочної та
післядипломної освіти
Рівень освіти перший (бакалаврський)
Спеціальність 183«Технології захисту навколишнього середовища»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Завідувач кафедри _____
доц., к.б.н. Хірівський П.Р.
" _____ " _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студентці
Ляшовій І.І.

Тема роботи: «Дослідження забруднень та технологій захисту від ксенобіотиків доквілля Львова та області» .

Керівник дипломної роботи: Мазурак Оксана Тимофіївна, кандидат технічних наук, доцент .

Затверджені наказом по університету від « _ _ » 2021 р. № _____

2. Строк подання студентом дипломної роботи . 25.11.2021 року

3. Вихідні дані для дипломної роботи:

Теоретичний матеріал, план написання роботи, бібліографічний список джерел; звіт державного управління екології та природних ресурсів та головного управління статистики у Львівській області за 2019-2021 роки; нормативно-методичні документи; зміст дипломної роботи (перелік питань, які необхідно опрацювати) .

ВСТУП

Розділ 1. Літературний огляд. Потенційна небезпека ксенобіотиків у системі «людина – природа» .

Розділ 2. Об'єкт досліджень .

Розділ 3. Методи досліджень .

Розділ 4. Сучасний стан забруднення доквілля Львівщини хлорорганічними ксенобіотиками .

4.1. Результати досліджень та їх аналіз _____.

4.2. Шляхи вирішення проблеми забруднення довкілля ксенобіотиками _____.

4.3. Технології знезаражування діоксинів та їх удосконалювання _____.

Розділ 5. Охорона праці _____.

Зробити висновки за результатами проведених досліджень _____.

Бібліографічний список _____.

5. Перелік графічного матеріалу (подається конкретний перерахунок аркушів із вказуванням їх кількості): схеми (), рисунки (), світлини () _____.

6. Консультанти з розділів:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата		Відмітка про виконання
		завдання видав	завдання прийняв	
1,2,3,4	Мазурак О.Т., доцент кафедри екології			
5	Тимочко В.О., доц., зав. кафедри управління проектами та безпеки виробництва			

7. Дата видачі завдання _____ 16 вересня 2020 р. _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Написання вступу та розділу 1 «Літературний огляд». Формування бібліографічного списку	17.09.20- 23.11.20	
2	Написання розділу 2. «Об'єкт досліджень»	01.12.20- 24.03.21	
3	Написання розділу 3. «Методи досліджень»	01.04.21- 05.06.21	
4	Написання розділу 4. «Сучасний стан забруднення довкілля Львівщини хлорорганічними ксенобіотиками»	13.06.21- 25.08.21-	
5	Написання розділу 5. «Охорона праці». Формулювання висновків	16.09.21 17.11.21	

Студентка _____ Ляшова І.І.
(підпис)

Керівник дипломної роботи, к.т.н, доц. _____ Мазурак О.Т.
(підпис)

УДК 504.064.3.574(477.83)

Ляшова І.І. Дослідження забруднень та технологій захисту від ксенобіотиків довкілля Львова та області: кваліфікаційна робота. Кафедра екології. Дубляни, Львівський НАУ, 2021.

79 с. текст. част., 3 дод., 11 таблиць, 11 рис., 31 дж..

Проведено екологічне обстеження забруднення ксенобіотиками (діоксинами, фуранами та хлорорганічними пестицидами) довкілля Львова та області. Охарактеризовано групу діоксиноподібних речовин канцерогенної дії, описано новітні методи їх визначення та знешкодження, гігієнічні критерії нормування, а також фізіологічну дію на організми. Здійснено розрахунки їх емісії в атмосферне повітря з різних джерел. Доведено, що певні категорії відходів енергетичного, господарсько-промислового та побутового секторів міста та Львівської області можуть бути потенційними джерелами діоксинів та фуранів. Проведено експериментальні дослідження щодо вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунтових пробах аграрних господарств Львівщини.

Для покращання екологічної ситуації в даному регіоні запропоновано ряд заходів для знезаражування зазначених ксенобіотиків та удосконалювання екологічно безпечних технологій захисту довкілля.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
I. ПОТЕНЦІЙНА НЕБЕЗПЕКА КСЕНОБІОТИКІВ У СИСТЕМІ «ЛЮДИНА – ПРИРОДА».....	7
1.1. Загальна екотоксикологічна характеристика деяких хлорорганічних ксенобіотиків.....	7
1.1.1. Діоксини та фурани як канцерогенні речовини.....	10
1.1.2. Історія досліджень хлорорганічних токсикантів.....	13
1.1.3. Гігієнічні критерії нормування пестицидів та діоксинів.....	17
1.2. Циркуляція та розподіл ксенобіотиків у природі.....	19
1.3. Фізіологічна дія хлорорганічних токсикантів.....	21
II. ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
2.1. Загальна характеристика Львівського регіону.....	23
2.2. Екологічний стан середовища міста Львова та області.....	24
III. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	30
3.1. Категорії емісії ксенобіотиків у довкілля.....	30
3.2. Методи дослідження діоксинів.....	36
3.3. Методика лабораторного визначення хлорорганічних пестицидів.....	41
IV. СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ЛЬВІВЩИНИ ХЛОРОРГАНІЧНИМИ КСЕНОБІОТИКАМИ....	44
4.1. Результати досліджень та їх аналіз.....	44
4.2. Шляхи вирішення проблеми забруднення довкілля ксенобіотиками.....	54
4.2.1. Технології знезаражування діоксинів та їх удосконалювання.....	54

4.2.2. Очищення ґрунтів від хлорорганічних пестицидів.....	62
V. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	65
5.1. Аналіз стану охорони праці на підприємствах.....	65
5.2. Заходи покращення виробничої санітарії та гігієни праці.....	66
5.3. Пожежна безпека.....	67
5.4. Захист населення від надзвичайних ситуацій.....	70
ВИСНОВКИ.....	74
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК.....	77
ДОДАТКИ.....	80

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Надзвичайні фізико-хімічні властивості й унікальна біологічна активність ксенобіотиків можуть стати одним з основних джерел пролонговано небезпечного зараження біосфери. Діоксиноподібні речовини та інші техногенні полютанти безупинно та у всезростаючих кількостях генеруються цивілізацією останніх століть, викидаються в навколишнє середовище й накопичуються в ньому. На даний час ситуація така, що концентрація діоксинів ще не досягла критичного значення, але за відсутності спеціальних заходів загрожує прийняти необоротний характер.

Метою роботи є дослідження забруднень довкілля Львівського регіону ксенобіотиками та технологій захисту від них.

Завдання кваліфікаційної роботи:

1. Оцінювання інформації щодо фізико-географічного розташування міста Львова та області, промислово-господарського потенціалу регіону досліджень.

2. Визначення основних причин утворення, шляхів потрапляння канцерогенних ксенобіотиків у довкілля міської та обласної зон.

3. Виконати аналіз та дослідити шляхи утворення, емісії та акумулювання ксенобіотиків.

4. Вибрати та обґрунтувати технології очищення та захисту природних складових довкілля Львівської області від техногенних ксенобіотиків.

5. Вказати необхідні заходи забезпечення чинних вимог охорони праці, попередження утворення токсинів у навколишньому середовищі та їх шкідливого впливу.

Наукова новизна. Механізми утворення, шляхи мігрування, накопичення та дія на організми чужорідних середовищам існування

токсичних речовин, що містять хлор, сьогодні активно досліджують з огляду на їх унікальні властивості та загрозу для всього живого. Оскільки аналіз та відстежування цих забрудників вкрай ускладнені особливостями їх поведінки, тривалою дією та надзвичайно високою проникністю у біосфері, здійснено спробу кількісного розрахунку ксенобіотиків за відомими методиками у різних сферах виробництва.

I. ПОТЕНЦІЙНА НЕБЕЗПЕКА КСЕНОБІОТИКІВ У СИСТЕМІ «ЛЮДИНА – ПРИРОДА»

1.1. Загальна екотоксикологічна характеристика деяких хлорорганічних ксенобіотиків

В нашому організмі знаходяться сліди – або, залежно від стану довкілля і ступеня впливу, навіть більше ніж сліди, - декількох тисяч синтезованих людиною хімікатів. Багато з них нешкідливі або вважались такими до нині. Інші, попри все, можуть викликати рак або негативно впливати на нервову, репродуктивну, імунну системи тварин тощо. Наукові дослідження, кількість яких зростає з кожним днем, підтверджують давні підозри, що вони так само впливають і на людей.

Безперервне збільшення промислового виробництва хімічних речовин і розширення їхніх асортиментів, пов'язані зі зростаючими потребами технологій, що розвиваються, неминуче спричиняють посилення викликаної ними екологічної безпеки. Її джерела надзвичайно різноманітні й можуть зберігати дію хімічних сполук, у тому числі й досить токсичних, у навколишнє середовище із промисловими відходами при транспортуванні та прямому використанні. Екологічна небезпека багатьох груп токсикантів-ксенобіотиків підсилюється внаслідок високої стійкості їх до впливу фізико-хімічних факторів навколишнього середовища й повільної біодеструкції [4, 17].

В екологічному аспекті будь-які хімічні забруднення є чужорідним комплексом в екосистемі, здатним перевищити еволюційно вироблені адаптивні можливості живих організмів, здатним призвести до різкого погіршення стану здоров'я людей, зменшення народжуваності та збільшення смертності, а це загрожує вимиранням і біолого-генетичною деградацією народу України.

Ксенобіотики (речовини, що є чужорідними природному середовищу й людині) є групою хімічних сполук, що характеризується наявністю хлору, пов'язаного з атомами вуглецю. Характерною рисою представників цих сполук є надзвичайно висока стійкість до хімічного й біологічного розкладу; вони здатні зберігатися в навколишньому середовищі, концентруватися в біомасі й переноситися по харчових ланцюгах. Ці речовини є супертоксикантами, універсальними клітинними отрутами, що вражають все живе, змінюючи його функціональність [20].

Протягом останніх 80-ти років ми всі були невідомими учасниками величезного безконтрольного хімічного експерименту, який охопив океани, повітря, континенти, рослини, тварин і людей на всій нашій планеті. Без сумніву, революція в хімії значно сприяла покращенню благоустрою людей. Завдяки хімікатам, які знищували паразитів, збільшилися сільськогосподарські угіддя і можливість виробництва безлічі корисних продуктів. Проте, викинуті одного разу у довкілля деякі хімічні речовини викликають токсичні реакції, проявляють стійкість до розкладання протягом багатьох років, переносяться за тисячі кілометрів від місця, де їх застосували, і загрожують довготривалими негативними наслідками для людей і екології Землі, яких ніхто ніколи не очікував і не передбачав. До великого переліку таких речовин належать діоксини та їх похідні [8, 23].

Діоксини - абсолютно унікальні речовини. Спеціально їх ніхто не створює, вони утворюються як побічні продукти високотемпературних хімічних реакцій за участю хлору й попадають у навколишнє середовище із продукцією або відходами багатьох технологій.

На сьогодні чітко доведено, що діоксини мають винятково техногенне походження, хоча і нецілеспрямовано синтезовані існуючими нині технологіями. Надходження діоксинів у біоценози навколишнього середовища відбувається переважно у вигляді мікрочастинок, тому на фоні інших техногенних викидів їх негативний вплив на біоту планети довгий час залишався непоміченим.

Велика кількість хімічно синтезованих хлорорганічних речовин одержала назву стійких органічних забруднювачів (СОЗ). Вони викликають особливе занепокоєння, оскільки несуть значну загрозу для здоров'я людей і довкілля. Стокгольмська Конвенція (травень 2001 р., Швеція) задекларувала обмеження та в кінцевому результаті повне припинення виробництва цих ксенобіотиків. Цілі Конвенції спрямовані на скорочення використання і подальшу повну ліквідацію 12-ти особливо токсичних СОЗ. В ній є і ще один важливіший момент: вона передбачає створення системи для вирішення проблеми додаткових хімікатів, визнаних недопустимо небезпечними. В ній також зазначається необхідність спрямування ресурсів на знищення існуючих запасів і викидів СОЗ, які розосереджені по всьому світі. В кінцевому результаті, договором передбачено шляхи до позбавлення нашої планети від СОЗ і в перспективі можливості їх ліквідації залежно від джерел генерування токсичних хімічних речовин [8].

Стокгольмська конвенція дозволяє вирішити проблеми, пов'язані з токсичними хімікатами, починаючи з 12-ти найнебезпечніших СОЗ, які коли-небудь були синтезовані людством. Дев'ять із СОЗ – це пестициди: альдрин, хлордан, ДДТ, діельдрин, ендрин, гептахлор, гексахлорбензол, мірекс і токсафен [24].

Конвенція також спрямована на два промислових хімікати: гексахлорбензол (ГХБ), який також використовують як пестицид і може бути побічним продуктом виробництва пестицидів, і клас промислових хімікатів, відомих як ПХБ або поліхлоровані біфеніли. ПХБ широко відомі як забрудники рік і озер промислових районів, що вбивають або отруюють рибу і які стали причиною декількох скандалів, пов'язаних із їх впливом на людське здоров'я, зокрема, отруєння рису (Японія, 1968 р. та в Тайвані в 1979 р.) [10, 25].

Окрім того, Конвенція охоплює дві групи побічних хімічних продуктів, які утворюються випадково: поліхлоровані діоксини і фурани. Ці сполуки не використовуються у комерційних цілях. Діоксини і фурани утворюються під

час горіння і промислових процесів, таких, як виготовлення пестицидів, полівінілхлоридів та інших хлорованих речовин. Діоксини і фурани є найбільш сильнодіючими з усіх відомих хімікатів, які викликають рак. Ці надзвичайно токсичні ксенобіотики привернули до себе увагу світової громадськості наприкінці ХХ століття, коли було виявлено чисельні зараження ними як у європейських країнах, так і країнах світу (табл. А1 дод. А).

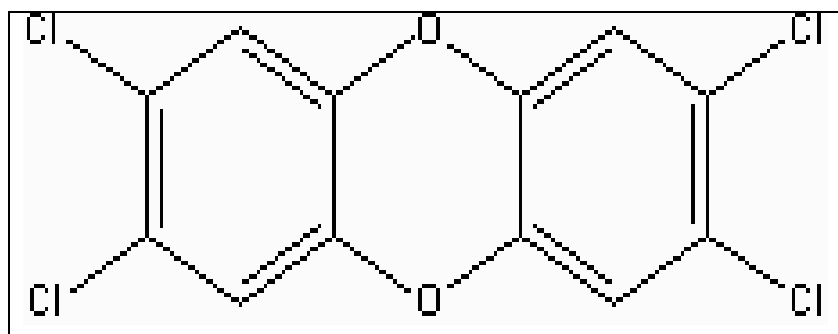
1.1.1. Діоксини та фурани як канцерогенні речовини

В нашій роботі ми спробували акцентувати наші дослідження, в першу чергу, щодо елімінування двох представників найтоксичніших із 12-ти СОЗ – діоксинів і фуранів. Оскільки більшість науковців відносять фурани, як і деякі поліхлоровані біфеніли до групи токсичних хімічних речовин під загальною назвою діоксини, ми також часто вживаємо цю назву для спрощення.

Діоксини – це спільна назва поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів і поліхлорованих дібензофуранів. В літературі вживається скорочення PCDD і PCDF від назв англійською: PolyChlorinated Dibenzoparadioxins PolyChlorinated Dibenzofurans. Діоксини належать до групи хлороорганічних ароматичних сполук. В молекулі дібензопарадіоксини і дібензофурану є 8 позицій в бензолних кільцях зайнятих атомами водню. Ці позиції мають номери від 1 до 9 за винятком номера 5, який зайнятий атомом кисню. Водень може заміщувати хлор. Якщо це один хлор, то отримаємо хлородибензопарадоксим або хлородибензофуран. Якщо всі вісім позицій займуть атоми хлору, тоді отримаємо октахлородибензопарадіоксин або октахлородибензофуран. Оскільки атоми хлору в моть займати довільні позиції в молекулах існує 75 (так званих конгенерів) PCDDs і аж 135 PCDFs. Атом водню може бути заміщуватися атомом бромом і навіть флуором. В цьому випадку отримаємо ще

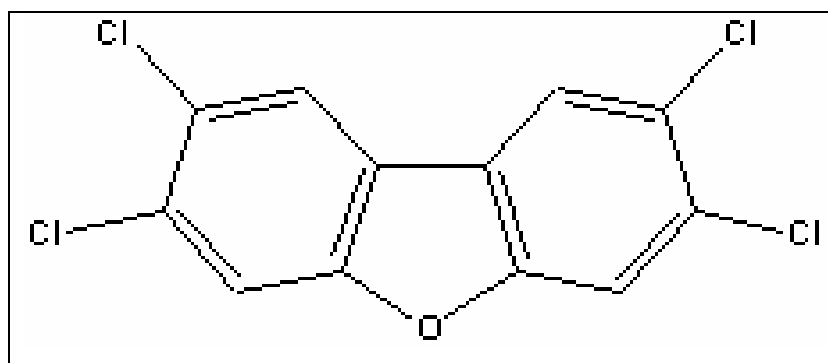
210 сполук полібромодибензодіоксинів і дибензофуранів або їх 210 флуоропохідних. Існують також молекули із змінним складом. Їх називають полігалогенодибензодіоксини або дибензофурани. Загалом всіх можливих комбінацій є понад три тисячі. В природі найчастіше утворюються хлоровані дибензодіоксини і дибензофурани. Виходячи із схожості в токсичній дії на живі організми до діоксин відносять також деякі поліхлоровані біфеніли (PCBs) [23, 25].

Серед цієї величезної групи сполук лише деякі виявляють дуже сильні токсичні властивості для людей і тварин. Сполуки, в яких атоми хлору займають 2,3,7 і 8 позиції (їх загалом є 17) проявляються як найбільш токсичні. Точніше, конгенер 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-діоксина (рис. 1.1) є найтоксичнішою сполукою в цій групі.



2,3,7,8-TCDD

а



2,3,7,8-TCDF

б

Рис. 1.1 – Хімічна структура 2,3,7,8-тетрахлордибензо-р-діоксину (а) (2,3,7,8-TCDD) і 2,3,7,8-тетрахлордибензофурану(2,3,7,8-TCDF) (б)

Під назвою діоксини розуміють також три конгенери non-orto-PCBs: 3,3',4,4'-PCBN^o77, 3,3',4,4',5-PCBN^o 126, а також 3,3',4,4',5,5'-PCBN^o 169, в яких атоми хлору в молекулі біфенілу займають позиції мета і пара (3,4,5 і 3',4',5') – так звана позиція non-orto характеризується відсутністю атому хлору в безпосередньому сусідстві з міжкільцевим зв'язком. В такому випадку маємо справу із конгенерами non-orto поліхлорованих біфенілів, що мають плоску будову (копланарну). Дуже токсичними є не лише копланарні non-orto, але також і копланарні mono-orto поліхлоровані біфеніли [17, 19].

В 1998 році міжнародна організація ВООЗ (WHO) зарахувала дванацять серед non-orto-PCBs і mono-orto-PCBs до так званих діоксиноподібних PCBs, які необхідно визначати разом з діоксинами, щоб визначити рівень токсичності (так званий рівень TEQ) досліджуваної проби.

З середини 90-х років рішенням ВООЗ копланарні конгенери PCBs визначаються в довкіллі, біологічних пробах, а також в харчових продуктах. Це пояснюється виявленням шкідливим, як і діоксин, впливом цих сполук на людський організм. В 1999 році до цієї групи був зарахований ще один конгенер PCBN^o 81. Причиною цього є виявлення зростаючої концентрації PCBN^o81 в пробах спалювання деяких промислових відходів і здатність акумулювання цього конгенеру в жирових тканинах теплокровних тварин і людей так само як і решти трьох non-orto-PCBs [4].

У 1997 році діоксини визнані Міжнародною Агенцією з Вивчення Раку (IARC) в Ліоні за канцероген типу А як і бензапірени, афлакотоксини і нітрозозаміни [7, 28].

Гомологи PCDDs як і PCDFs – це речовини, які генеровані самочинно техногенним шляхом, в природі не існували. Вони не виробляються зараз з якоюсь певною метою, оскільки не мають жодного технічного застосування. Основними джерелами емісії діоксинів у довкілля вважають складування промислових відходів (вилучені з вживання хлороорганічні гербіциди і пестициди, відпрацьовані трансформаторні оливи та інші.), а також неконтрольовані процеси спалювання відходів, що містять зв'язаний хлор в

будь якій органічній чи неорганічній формі. Слід наголосити, що мова іде про застарілі сміттєспалювальні заводи, або спалювання сміття під відкритим небом, чи у вугільних пічках для опалювання помешкань або котельнях. Спалювання відходів в спеціально призначених до цього заводах спалювання, з відповідними пристроями очищування від продуктів згорання і каталізаторами для розкладу діоксинів мають мінімізовані загрози для довкілля [21, 27].

Однак, ситуація ускладнюється великою кількістю токсикозів на фізіологічні показники стану організму та кумулятивністю їх дії, лонгованій у часі. Причому, токсичність оцінюють коефіцієнтом токсичності за 2,3,7, 8-ТХДД, тобто діоксиновим еквівалентом ДЕ або токсичним еквівалентом ТЕ).

Багаточисельні експериментальні дані свідчать про значний надтоксичний вплив ксенобіотиків (зокрема, діоксинів) на імунну систему людини, що і так вразлива в умовах сучасної пандемії.

Досліджено, що дія техногенних полютантів промислового походження (бензолових похідних, ТХДД, ССІ₄, галогенових похідних ароматичних вуглеводнів, пестицидів і гербіцидів) поширюється на окремі ланки імунітету, як клітинного, так і гуморального [28].

1.1.2. Історія досліджень хлорорганічних токсикантів

Історія оволодіння співтовариством знаннями щодо діоксинів як екологічної небезпеки загальнопланетарного масштабу багата подіями й по своєму драматична. Після перших статей, опублікованих в 1956-57 р.р., що містили головним чином медичну інформацію, на цю проблему лягла багаторічна завіса мовчання з міркувань таємності, пов'язаних із надзвичайною токсичністю (І клас) цих речовин.

Однак з кінця 60-х р.р. завіса таємниці, що огортала діоксинову проблему, була знята вперше в США. У 70-х роках започатковано

аналізування токсичних забруднень діоксинового походження на промислових хлорофенольних об'єктах США, Великобританії, Німеччини та інших закордонних країн. А незабаром після проведення перших офіційних обговорень діоксинової проблеми й появи перших наукових публікацій почалися наукові конференції, симпозіуми й семінари у США, Італії, Швеції, Німеччини, Данії, конференції Американського Хімічного Суспільства та інші.

Поширилася інформація про небезпеку діоксинів як речовин, що відносяться до супертотоксикантів, набуваючи загальнопланетарних масштабів. На сучасному етапі встановлено, що по своїй сутності діоксини є тотальною отрутою, що підштовхнуло західні країни до організації серйозних світових досліджень. З 1980 року в США видано книги, присвячені цій проблематиці, де найбільш повно систематизовано всю сукупність знань, накопичених цивілізацією на даний час. Лише в СРСР проблема не знайшла відображення, тільки з 1989 р. почалися зміни.

У такий спосіб з'ясувалося, що спочатку діоксинові події в минулому СРСР пов'язані з виробництвом гербіциду суцільної дії 2,4,5-Т і його технологічного попередника 2,4,5-ТХФ. Гербіцид почав вироблятися в Уфі наприкінці 60-х рр. і передбачався для розчищення дна затоплюваних водоймищ і тому подібних робіт. Природно, що діоксинові події не могли не захопити й продукцію, пов'язану з наступною переробкою ТХФ, що здійснювалася в багатьох містах.

Аналіз цих та інших даних забруднень свідчить, що реальна географія діоксинової проблеми в колишньому СРСР набагато ширша, ніж прийнято вважати. Вона вже містить у собі багато міст країни, де генеровані промисловістю діоксини були ідентифіковані в тій або іншій формі. Очевидно, вона розшириться після того, як будуть проаналізовані зразки продукції, ґрунту, повітря й вода промислових зон міст, у яких розташовані потужні підприємства хлорної хімії. Те ж відноситься до міст із підприємствами переробки хлорованих пластмас, целюлозно-паперовими й

спорідненими їм виробництвами, що використовують хлор для делігніфікування деревини, електротехнічними підприємствами, що використовують ПХБ, печі для спалювання виробничих і побутових відходів. Аналіз повинен охопити й міста потужних фенольних скидів таких небезпечних джерел як підприємства металургії й нафтохімії [38, 42].

В останнє десятиліття актив міжнародного співтовариства вчених поповнився двома принциповими досягненнями, пов'язаними з багатогранністю безпеки діоксинів. Одне з них – це обґрунтування ідеї підсумування токсичних ефектів різних хімічних ксенобіотиків за допомогою діоксинового еквівалента. Друге досягнення - розробка й широке впровадження в аналітичну практику цілісної методології визначення мікрокількостей діоксинових сполук на фоні матриці великого макрокомпоненту органічних речовин, що утворюються в навколишньому середовищі.

Виник хемосферний підхід до проблеми, який розглядає живі організми, головним чином, в аспекті їхньої взаємодії з усією сукупністю хімічних речовин, що безупинно впливають на них. Виходячи з того, що діоксини є смертельно небезпечними речовинами, у певних груп співтовариства виникла спокуса розглядати діоксини як прямий засіб ведення хімічної війни.

Використання у військових цілях гербіцидів і дефоліантів на основі ефірів (2, 4-Д), (2,4, 5-Т) а також динітроортофторбутилфенолу, 4,6 - динітроортокрезолу, призначених для знищення деревної й трав'яної рослинності, почалося з 1961 р. Через рік вони вже стали головною зброєю в глобальній американській стратегії хімічної й біологічної війни у всій Південно-Східній Азії. Лише за період з 1965 по 1969 рік було оброблено дефоліантами й гербіцидами 43% орних земель і 44% площі лісів. Особливо інтенсивно використовувався сильний токсичний гербіцид «Agent Orange». За час В'єтнамської війни було розпилено більше 5 тисяч тонн гербіцидів

цього типу, що містять більше 170 кг діоксинів і діоксиноподібних сполук, на площі більше 1,2 мільйона гектарів.

Застосування дефоліантів і гербіцидів у В'єтнамі можна охарактеризувати як вперше почату планомірну деструкцію середовища перебування й провокування екологічної катастрофи ("екоцид"). У зв'язку з можливістю розробки нових типів зброї, що руйнують навколишнє середовище, в 1976 році ООН прийнята угода про заборону військового або будь-якого іншого ворожого використання техніки, здатної негативно вплинути на середовище перебування біоти [19, 27].

У результаті застосування гербіциду "Agent Orange" гинули свійські тварини, також спостерігали надзвичайно високу частоту викиднів і народжуваність дітей з вадами розвитку.

Відома також трагедія, що відбулася внаслідок аварії на хімічному заводі італійського міста Севезо, У результаті вибуху робочого казана відбувся викид трихлорфенолу в атмосферу, після чого від 1 до 5 кг побічного продукту діоксину було розпилено на території 30 квадратних кілометрів навколо епіцентру. Серед населення всіх зон внаслідок цього виявлено 187 випадків хлоракне. Після цього в районі катастрофи зареєстровано 38 випадків уроджених каліцтв, у багато разів більше, ніж у попередні роки. Всі спроби видалити й остаточно поховати отруту дотепер не привели до успіху.

У Техасі, Арізоні й штаті Вашингтон, де застосовувалися діоксиномісні засоби для знищення бур'янів, були виявлені качки з рідкими аномаліями розвитку крил, випадки народження дітей без пальців та інші ознаки отруєння діоксинами, включаючи підвищення частоти мертвонароджених і викиднів.

У колишньому СРСР проблема замовчувалася, однак наведемо приклади. Найбільш значна пожежа відбулося в 1974 році в цеху №83 ПО "Химпром" Новочебоксарська. Епідеміологічні дані, що відносяться до даної події, невідомі, але зазначено на один з можливих генетичних наслідків.

Зокрема, виявилося, що з 1987 по 1989 рік смертність серед немовлят виросла з 6,9% до 10,4%. З'явилися серед немовлят випадки надзвичайно рідких каліцтв.

У 1988 році в СРСР були заборонені до використання спеціальні антимікробні тканини з антистафілоковою активністю, оброблені гексахлорфенолом, що містить домішки 2,3,7,8 - тетрахлор-р-діоксину в концентрації до 102 мг/кг, що сильно перевищувало гігієнічні нормативи.

Особливу небезпеку для людини й навколишнього середовища представляють головним чином тетра-, пента-, гекса-, гепта- і октозаміщені діоксини. І хоча далеко не всі з них фактично попадають у середовище людського оточення, одні лише кількості свідчать про масштаби майбутніх труднощів. Було виявлено, що ці речовини є одним з найважливіших факторів, що індукує процес погіршення генофонду ряду людських популяцій, джерелом екологічного нещастя принципово більш серйозним і не менш небезпечним, ніж багатотонні викиди інших забруднювачів. При неприйнятті відповідних мір, їхнє нагромадження в навколишньому середовищі загрожує виходом з рівноважного стану цілих біологічних популяцій, зміною відбору та темпів еволюції, впливом на процеси спадкової мінливості та представляється важливою медико-генетичною екологічною проблемою людства [5, 21].

1.1.3. Гігієнічні критерії нормування пестицидів та діоксинів

Нормування пестицидних препаратів. У комплексі заходів із запобігання негативної дії пестицидів на людину важливою є їх гігієнічна регламентація щодо використання, яка включає обґрунтування якісних показників допустимого вмісту препаратів як у продуктах харчування, так і об'єктах навколишнього середовища [1, 11]. Для осіб, зайнятих на роботі із застосуванням пестицидів, контролюють такі гігієнічні нормативи: гранично

допустима концентрація пестицидів у повітрі робочої зони; терміни поновлення робіт на полях і в багаторічних насадженнях, оброблених пестицидами (терміни виходу на ділянки) [3].

Для всіх категорій населення має значення контролювання максимального допустимого рівня залишкових кількостей пестициду в продуктах харчування; ГДК пестицидів у воді (господарсько-питного використання та в ґрунтах; строк від останнього оброблення до наступного збору врожаю [21].

Контролюючі служби здійснюють порівняльний аналіз відповідності гігієнічним нормативам вмісту та норм витрат певного хімічного препарату (пестициду), що застосовується, рівню забрудненості продуктів харчування, а також об'єктів навколишнього середовища. Збільшення норм витрат призводить до мігрування та надмірного накопичення токсиканту в об'єктах біосфери, рослинній продукції та інших негативних явищ [8, 9]. Показник акумулювання залежить від ряду важливих чинників, пов'язаних із структурно-морфологічними особливостями рослинної продукції, що вирощується у певних кліматичних умовах та на різних ґрунтах. Важливим також є тип препарату та умови його використання.

Показники допустимих залишків, тобто вміст діючих речовин, продуктів їх окиснення контролюються Всесвітньою організацією із сільського господарства і продовольства та Всесвітньою організацією охорони здоров'я.

Величини допустимих залишкових кількостей встановлюють на основі результатів досліджень токсичності препарату на тваринах, визначення динаміки залишків пестициду в рослинах тієї чи іншої культури. До важливих регламентів, що запобігають забрудненню пестицидами продуктів харчування вище максимального допустимого рівня, належить строк останньої обробки до збирання врожаю – строк очікування [4, 10].

Нормування рівня діоксинів. При аналізі шляхів надходження діоксиноподібних сполук в організм з'ясувалося, що з їжею надходить 94,8%,

водою - 0,2%, вдихуванним повітрям - 5,0% і через шкіру - 0,03%. Разом з тим, не має узгодженості в даних щодо найменшої токсикологічної дози ТХДД для людини (приблизно, 0,1 мкг/кг). Тому в більшості країн на основі аналізу ризику виникнення захворювань відправною точкою для нормування вмісту діоксинів у різних продуктах харчування, воді й ґрунтах є допустима добова доза у перерахуванні на діоксиновий еквівалент (ДЕ) 2,3,7, 8-ТХДД. У світовій практиці прийняті наступні середньодобові дози ДСД: у Нідерландах - 4 пг/кг, тоді як у Німеччині та Канаді - 10 пг/кг, у Швейцарії - 13 пг/кг, у США - 1 пг/кг, у Японії - 100 пг/кг, у Росії - 10 пг/кг. На підставі цього в ряді країн були розроблені максимально припустимі рівні вмісту діоксинів у продуктах харчування [8, 23].

Європейський центр із проблем навколишнього середовища й здоров'я людини виступив у ролі координатора комплексної програми досліджень у співробітництві з Міжнародною програмою хімічної безпеки з метою визначення можливої небезпеки для здоров'я людини діоксинів і оцінки способів профілактики й контролю за наслідками впливу цих сполук на навколишнє середовище й населення. Згідно європейських норм рівень контролю за діоксинами повинен бути в межах 1-3 пг/кг маси тіла людини за добу (табл. А2 дод. А) замість 10 пг/кг, перевищення якого різко підвищує ризик раннього старіння організму та розвиток хронічних захворювань.

1.2. Циркуляція та розподіл ксенобіотиків у природі

Здатність до просторового переміщення повітряним шляхом у діоксинів і діоксиноподібних сполук незначна. Проте слід враховувати їх здатність до адсорбції на твердих частинках сажі. Саме тому концентрації діоксинів у повітряному басейні набагато вище тих, які слід було очікувати, виходячи лише з летючості цих речовин. По тій же причині діоксини досить міцно зв'язуються частками ґрунту, донними відкладеннями як утримуючі

органічні компоненти. Ґрунт і донні відкладення рік, озер і морів - кінцеві "резервуари", у яких накопичуються діоксини в неживій природі. У той же час, разом із цими частками вони можуть переноситися на досить більші відстані, забруднюючи повітря й воду. Не слід виключати здатність токсикантів до трансферу в харчові ланцюги та організми тварин. Ефективніше всіх концентрують діоксини риби й дійні корови. Стабільність діоксинів в організмах забезпечує тривалість їх перебування у незмінному виді в складових біосфери та живих організмах, з яких вони майже не виводяться.

Хлоровані ПХДД мають термін напіввиведення з організму людини - ~3-6 років, що порівняно довший для високотоксичних токсикантів (до 3 років). Доведено також залежність цієї величини від структури ПХДФ [11, 21].

При оральному надходженні діоксинів в організм людини близько 87% їх кількості залишається в шлунково-кишковому тракті, а накопичуються переважно в жировій тканині, шкірі й печінці. Нижче наведені дані щодо ефективності нагромадження діоксинів в органах, тканинах і виділеннях людини.

Крім здатності накопичуватися в неживій природі та живих організмах, діоксини мають дивну хімічну стійкість. Вони стабільні як у сильноокислих, так і в лужних середовищах, стійкі до окиснювання. Період напіврозпаду в ґрунті для них становить порядку 10 років. У воді й донних відкладах він становить набагато меншу величину - порядку 2 років. Фотолітичний розклад діоксинів під дією УФ-випромінювання Сонця і його аналогів відбувається в природі досить повільно і лише у верхньому шарі. Адсорбовані твердими частинками речовин діоксини набагато стабільніші, оскільки ці частинки можуть містити сполуки, інгібуючі фотоліз, або ж екранувати токсиканти [17].

1.3. Фізіологічна дія хлороорганічних токсикантів

Спектр фізіологічної дії діоксинів надзвичайно широкий. Ситуація збільшується ксенофобністю цих сполук: за мільйони років еволюції природа з ними не зіштовхувалася, і організм людини не адаптувався до них.

Відомо, що токсико-хімічні властивості діоксинів та їх когенерів перебувають у залежності від положення Сl-них атомів у молекулі. Найбільш токсичними вважають гомологів найтоксичнішого 2,3,7,8-ТХДД з галогенами (в основному, з хлором) в тих же положеннях. Він більш отруйний, аніж відомі кураре, стрихнін, близький до дії окремих отрут, що використовувалися як хімічна зброя. Проте, діоксинів з різною хімічною будовою багато, а токсичність у них різна. Однак, людство, зіштовхуючись із ними, піддається також впливу їхніх сумішей. Токсичність сумішей оцінюється особливими критеріями за коефіцієнтом токсичності відносно 2,3,7,8-ТХДД (як діоксиновий еквівалент (ДЕ), або токсичний еквівалент - ТЕ).

Однак реальний вплив діоксинів на людину й навколишнє середовище не є адекватним їх гострій токсичності, оскільки останні дослідження вказують, що основна небезпека діоксинів полягає в кумулятивності їх дії та лонгованих наслідках хронічного отруєння малими дозами.

Найбільш очевидний прояв дії діоксинів при професійних контактах та при непрямому впливові – рецидивуюче гнійничкове захворювання шкіри («хлоракне»). Воно відоме як професійне захворювання робочих хлорних виробництв, що має прояви специфічних симптомів гострої діоксинової інтоксикації. Хлоракне виникає через 1-2 місяця після початку контакту з діоксинами в дозах від 0,1 до 3 мг/кг, призводячи до ускладнень і прогресуючи згодом, викликаючи інші шкірні захворювання [28].

Так, у результаті численних досліджень і спостережень з'ясувалося, що одним з несприятливих факторів впливу діоксинів на здоров'я людей є їхній вплив на імунну систему, хоча роль імунного компонента в патогенезі

токсикологічного процесу явно недооцінювалася. Патофізіологічні та біохімічні зміни, імунні стреси організму з ушкодженням окремих ланок імунітету викликані також внаслідок інтоксикації іншими зовнішніми техногенними токсинами (бензолом та похідними, ТХДД, хлорпохідних ароматичних вуглеводнів, різних типів пестицидів і гербіцидів).

Не без підстави фахівці обвинувачують діоксини в тому, що, знижуючи функціональну активність системи імунного захисту, втручаючись у процеси розподілу й спеціалізації кліток, вони провокують розвиток онкологічних захворювань як у тварин, так і в людини [20].

У дослідницьких роботах були підведені підсумки багаторічного ретроспективного вивчення рівня летальності та ризиків канцерогенності: діоксини й діоксиноподібні речовини були віднесені до речовин I групи небезпеки через канцерогенність. Дослідження серед робітників (США, Німеччина), що мали контакт із діоксинами, на виробництві гербіцидів більше 1 року ці показники різко зростали [28, 29]. Високі концентрації, діоксинів викликають мутагенний, тератогенний та ембріотоксичний ефект, що є одним з найнебезпечніших біологічних ефектів.

II. ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика Львівського регіону

Фізико-географічне розташування. Особливістю закладання та розташування Львова та Львівського регіону в цілому є орогідрографічні, гідрологічні, геологічні, кліматичні, ґрунтові та біоценотичні відмінності його складових.

Відповідні географічні координати міста Лева (49⁰50'' північної широти і 24⁰00'' східної довготи) у межах різних природних районів (Давидівського пасма, Розточчя, Львівського і Грядового Опілля) обумовлювалися вигідними економічними та оборонними позиціями міста у Середньовічну епоху.

Геоморфологічні особливості. Місто Львів закладалося в XIII сторіччі на схилах Давидівського пасма, що є крайнім західним відрогом Гологоро-Кременецького кряжу – піднесеного північного уступу Подільської височини. Давидівське пасмо простягається у південно-східному напрямі від центру сучасного Львова.

Південно-західний схил Давидівського пасма поступово переходить у Львівське Опілля, до складу якого входить Львівське плато, яке знаходиться південніше центру міста. Це – дещо підвищена рівнина з просторими плоскими або хвилястими поверхнями, розділеними долинами верхів'я річки Зубра та потоків сусідніх населених пунктів. Рівномірність рельєфу сприяла господарському освоєнню цих територій. Сьогодні на Львівському плато розташована велика частина міської забудови XIX сторіччя, а також Новий Львів, південні і південно-східні новобудови [7].

Північні та північно-західні околиці Львова – поблизу Розточчя. Його спостерігають як грядоподібне підвищення, розчленованого окремими

долинами льодовикового періоду (заглиблення Клепарівського потоку). Поруч – Кортумова гора і височина Голоско.

Новобудови міста, просуваючись на північ, охопили територію Грядового Побужжя, рівнинного, відносно зниженого району, у рельєфі якого чергуються невисокі гряди, що розділені днищами долин річок Полтви, Маруньки та інших невеликих річок басейну Західного Бугу. В зоні новобудов м. Львів є вирівняний широкими долинами, якими протікають маленькі потічки.

Клімат. Територія міста характеризується помірно-теплим, вологим кліматом з огляду на вплив повітряних мас Атлантичного океану. У зимовий і весняний періоди спостерігається надходження континентальних арктичних мас повітря, що спричиняє холодну, безхмарну погоду і низькі температури. У літньо-осінній період переважає вплив морського арктичного повітря, яке приносить холодну, вологу погоду. Весною і влітку іноді поступає континентальне тропічне повітря, що зумовлює найвищі температури. Відомо, що більш низькі показники вологості повітря та швидкості вітру, сприяють застійним явищам, сповільнюючи процеси циркулювання та очищування повітря.

Ґрунтовий покрив. Ґрунтовий покрив у межах міста характеризується значним різноманіттям за походженням, показниками механічного складу, водно-фізичних властивостей і родючості. Основними типами ґрунтів природного походження у Львові та на околицях є дерново-підзолисті, сірі і світло-сірі опідзолені, зустрічаються дерново-карбонатні і чорноземи карбонатні, а також болотні ґрунти.

2.2. Екологічний стан середовища міста Львова та області

Темпи міської урбанізації в історичному процесі росту міських поселень з відповідним способом життя людей у суспільстві досягли значних

масштабів. Загалом стан екології Львівської області вирізняється низкою притаманних саме їй тенденцій негативного і позитивного спрямування. Оцінюючи їх, слід відмітити значне забруднення навколишнього середовища та існування значної потенційної можливості екологічних катастроф, водночас, в нашому регіоні є частка заповідних територій, де чисте природне середовище.

Вплив урбанізації на довкілля Львова сьогодні без перебільшень є очевидним. Спостерігається високий рівень загазованості повітря внаслідок великих потоків транспортних засобів, процесів засмічування територій, накопичування промислових та побутових відходів, неправильного поводження з ними, погіршення якісних характеристик ґрунтів, біоценозів, водних об'єктів тощо. У результаті пандемії та зниження імунітету знижуються показники здоров'я населення міста в цілому.

Протягом 2018-2021 років в області відбуваються певні позитивні зрушення у формуванні та реалізації екологічної політики. Екологічні пріоритетні напрями – це екологічні підприємницькі новації з переробки та утилізації відходів, зокрема, органічних, програми впровадження об'єктів альтернативної енергетики, зеленого туризму тощо [7, 14].

Проте слід констатувати, що для екологічної ситуації Львівщини характерні негативні тенденції, які стають дедалі відчутнішими. Зокрема, зростає забруднення поверхневих вод внаслідок скидів не зовсім доочищених стоків у водойми, що пов'язано зі зношеним фізичним і моральним станом водопровідно-каналізаційних систем, недостатнім фінансуванням їх утримання, ремонту і реконструкції. Вплив транскордонного переносу забруднюючих речовин сягає заборонених відміток, а обсяги централізованих капіталовкладень у природоохоронну сферу вже мають інший характер, оскільки все на плечах територіальних громад, а недофінансування екологічних програм різних рівнів стало нормою.

Результати нераціональної господарської діяльності в минулому, зокрема підприємств гірничо-видобувної та гірничо-хімічної промисловості,

експлуатація нафтових та газових родовищ, транзитних продуктопроводів, привели до загострення екологічної та техногенної безпеки з важкопрогнозованими соціально-економічними наслідками, зокрема виникнення природно-техногенних аварій та катастроф (повеней, паводків, підтоплень, зсувів, карстових провалів), спалахів масових захворювань населення, яке проживає на цих територіях, превентивне попередження яких вимагає значно менших коштів, ніж ліквідація їх наслідків. Перспективи поліпшення стану довкілля наразі залежать не настільки від намірів здійснювати першочергові природоохоронні заходи, скільки від реальних можливостей ліквідації наслідків уже нанесених екологічних збитків [14]. Розв'язання існуючих екологічних проблем вимагає значних асигнувань, потреби яких часто перевищують реальні можливості.

В зоні діяльності гірничо-хімічних підприємств Львівщини вже накопичено близько 100 млн. т відходів виробництва, з них 4,5 млн. т фосфогіпсів, 35 млн. т розсолів від збагачення калійної солі. В межах Червоноградського гірничопромислового району зберігається значна кількість відходів вуглевидобутку та вуглезбагачення, що може привести до просадки та затоплення територій, втрати сільськогосподарських земель. Шурфи, пробурені на території міста Борислава (НВГУ "Бориславнафтогаз) є джерелом неконтрольованих викидів газу і нафтової ропи [7, 15].

Поверхневі води Львівського регіону належать до найбільш забруднених складових навколишнього середовища.

Системи водопостачання і каналізації більшості ВКГ міст області перебувають в незадовільному, навіть критичному технічному стані. Навіть очисні споруди обласного центру вже давно потребують капітального оновлення, а не локальних замін обладнання.

За підрахунками загальний об'єм скидів (доочищених, проте не в повній мірі) у водні об'єкти регіону складає близько 68 % від усієї кількості скинутих вод області [1, 15].

У сільських місцевостях взагалі не йдеться про очисні споруди, які зруйновані, або ж перебувають у неробочому стані.

Надто повільно поліпшується стан поверхневих вод у річках області, що викликано: високим рівнем фізичного та морального зношення діючих водопровідно-каналізаційних систем; відсутністю фінансування для належного їх утримання, ремонту, або ж реконструкції. Важливим є питання будівництва очисних споруд та каналізації в населених пунктах.

Протягом останніх років через практично повне руйнування системи очисних споруд області спостерігається зростання скиду недостатньо очищених стічних вод та стічних вод взагалі без очищування у природні об'єкти і відповідно, зменшення скиду чистих і нормативно очищених стічних вод.

Звичайно обласні та регіональні проекти у цій сфері передбачають основні концептуальні напрямки, визначаючи почерговість будівництва водоохоронних об'єктів залежно від їх технічного стану і небезпечності впливу на забруднення водних об'єктів. Однак часто відповідні проекти не фінансують повністю, а тому вони не реалізовані до кінця [12, 14].

Стан повітряного басейну. Львівщина є на території, що межує з кордоном держави, тому транскордонне перенесення різних поллютантів разом з автотранзитними викидами (в містах та на автомагістралях) є додатковими чинниками погіршення якості повітряного басейну області (у рейтингуванні областей – 6 місце щодо викидів).

Найбільший обсяг викидів забруднюючих речовин, які викинуті в атмосферне повітря від стаціонарних джерел, припадає на підприємства Кам'яно-Бузького, Сокальського, Жидачівського, Бродівського районів та міст Львова, Дрогобича, Червонограда, де знаходяться основні забруднювачі атмосферного повітря: ДТЕК Добротвірська ТЕС, НПК «Галичина», ДПМН "Дружба", УМГ "Львівтрансгаз"(ПАТ «Укртрансгаз»), ВАТ "Жидачівський ЦПК", ГПУ „Львівгазвидобування”, ДП «Львіввугілля», ДП «Карбон» ВАТ

„Сокальський завод хімічного волокна”, також деревообробні підприємства та виробники ДСП та інші [14].

Найбільша частка викидів забруднюючих речовин (понад 65%) припадає на підприємства паливно-енергетичного комплексу. Одним з головних забруднювачів повітря в області є ТЕС в Добротворі, що працює на вугіллі ДП "Львіввугілля" із показниками зольності, які часто не відповідають проєктним вимогам. Викиди в атмосферу області золи, SO₂, NO₂, та інших речовин від неї значні (близько 58,9% загальних викидів). Існуючі енергоблоки обладнані морально застарілим і фізично зношеним пилогазоочисним обладнанням [14, 15].

Результати досліджень обласного управління статистики показують, що викиди забруднюючих речовин у 2019 р. становили 93,4 тис. т. (стаціонарні джерела) та 91,6 тис. т (з пересувних). У викидах зазвичай переважають газоподібні речовини (82 % від загальних викидів). Підвищення обсягів виробництва на підприємствах та збільшення інтенсивності руху пересувних джерел спричиняють зростання техногенного навантаження на природні об'єкти [5, 15].

Викликає занепокоєння також проблема сміттєспалювання органічних відходів (біомаси) частиною населення регіону, зокрема в весняно-осінній періоди.

Відходи виробництва та споживання. Львівщина має велику кількість обсягів накопичення відходів (як виробництва, так і споживання). Розміри загальних площ територій області, зайнятих сховищами сміття, териконами, хвостосховищами та гідровідвалами, становлять більше 2,51 га. Відомо, що промислових токсичних відходів накопичено понад 84,5 млн. т, з них четверта частина – I, II та III класів токсичності. Ситуація ускладнена великою кількістю непридатних в аграрному секторі та заборонених пестицидів яких є понад 775 т. Грубі порушення експлуатації сміттєзвалищ, їх невідповідність вимогам природоохоронного законодавства, призводять до накопичення та транслокації забруднювачів різної природи, а також до

екологічного навантаження прилеглих територій, повітряного середовища та підземних та поверхневих вод.

Небезпечні хімічні речовини. Умови зберігання цих речовин потребують особливого контролю, оскільки переважна частина таких речовин є агресивною до тари, в якій вони зберігаються. Крім цього, більшість сміттєзвалищ влаштовані без проектів на їх будівництво і роботу, а наявні – не виконують функцію природоохоронних споруд з екологічно безпечного захоронення побутових відходів. Екологічна ситуація в місцях захоронення відходів має ознаки погіршення, пов'язано з забрудненням практично усіх природних ресурсів: атмосферного повітря, ґрунтів, поверхневих і підземних вод [6-14].

Згідно попередніх регіональних та обласних програм поводження з твердими побутовими та виробничими відходами, область поділялася на райони для організації вивезення відходів та розміщування регіональних об'єктів ТПВ. Однак на сьогодні пріоритетними є напрямки сортування та рециркуляції відходів безпосередньо в урбанізованих центрах, без накопичування та створення безвідходних моделей їх перероблення на місцях.

Регулювання питань безпечного поводження з непридатними та забороненими до використання пестицидами та отрутохімікатами задекларовано у програмах заходів попередніх років. Однак часто недостатність коштів та достовірної інформації стають перепонами для вивезення пестицидів із усіх аварійних складів.

Результати зважування пестицидів під час їх відвантаження на знешкодження свідчать про майже вдвічі більшу їх кількість в місцях зберігання, ніж подано в результатах інвентаризації, що пояснюють «окомірною інвентаризацією» [13]. Збільшення ваги залізобетонних контейнерів з пестицидами через потрапляння в них вологи, розгерметизація та просочування токсинів у довкілля потребують систематичного контролю за станом їх зберігання.

III. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Категорії емісії ксенобіотиків у довкілля

Діоксини утворюються при багатьох виробничих процесах як неочікувані побічні продукти. Вони широко розсіяні у довкіллі і можуть перебувати у виробничих процесах як сировинні матеріали або продукти. А отже, викиди діоксинів або їх перенесення може відбуватися навіть там, де в конкретному процесі діоксини не утворюються.

Діоксини проявляють стійкість у довкіллі, переходячи з одного середовища в інше (у воду із стоками – з ґрунтів). Таке транспортування відіграє важливу роль при дії діоксинів на людський організм, проте кількісна оцінка надходження їх, з так званих, вторинних джерел (сховищ) в даному Керівництві не розглядається. Викиди з джерел-сховищ підпорядковуються факторам довкілля, які специфічними для кожного конкретного випадку і місця. В цьому Керівництві основна увага спрямовується на ті види господарської діяльності, якими безпосередньо керує людина.

В Керівництві розглянуті прямі викиди і переміщення діоксинів в таких п'яти середовищах/матеріалах (рис. 3.1): повітря; вода (прісна, океанічна, естуарійна; з подальшим надходженням у відклади); ґрунт; відходи (включно із рідкими відходами, мулом, твердими відходами, з якими поводяться як з відходами, або більшу частину яких рециркулюють); продукти (рецептурні суміші хімічних сполук або споживчі товари, наприклад папір, текстиль та інші) [11, 29].

Емісії діоксинів надходять з чотирьох типів джерел [26, 27]:

- Процеси виробництва хімічної продукції – наприклад, виробництво хлорованих фенолів і оксихлорування змішаної сировини для виробництва деяких хлорованих розчинників, а також виробництво целюлози

і паперу. Їх можна контролювати шляхом зміни самого процесу, або ж заміщенням продукту.

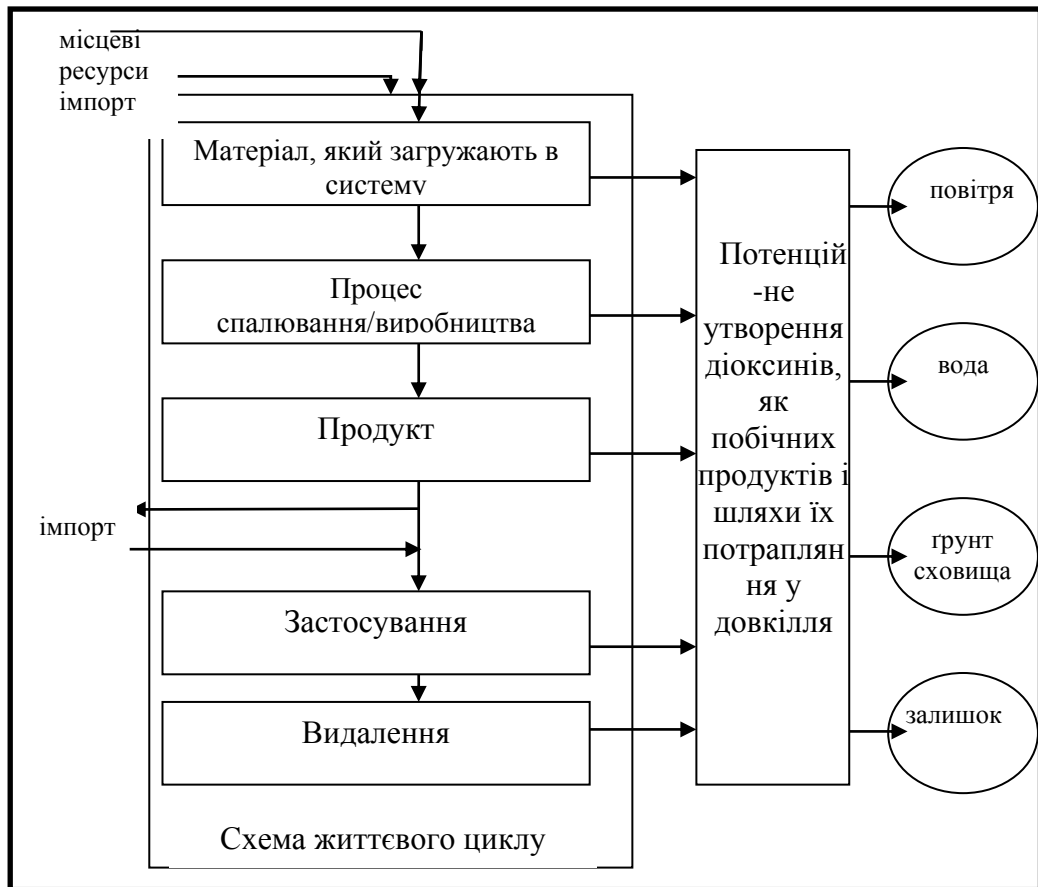


Рис. 3.1 – Потенційні шляхи викидів діоксинів

- Термічні процеси і процеси спалювання (високотемпературне спалювання відходів, спалювання твердого і рідкого палив, термічна обробка металів).
- Біогенні процеси, де з первинних вихідних речовин можливе генерування діоксинів (подібні процеси в компості).
- Сховища (закинуті звалища забруднених відходів), а також ґрунти і відкладення, в яких тривалий час акумулювалися діоксини [18].

Надходження у повітря. Надходження діоксинів в атмосферу відбувається як від стаціонарних джерел, які пов'язані з промисловою діяльністю, такою як виробництво і перероблення, так і від дифузних або розсіяних джерел, які, в основному, відносять до використання і

застосування продуктів, які містять діоксини. Діоксини, які надходять із будь-якої з цих двох категорій джерел можуть переноситися на великі відстані, тому діоксини можна виявити в місцях значно віддалених від джерела викиду.

Прикладами процесів, у результаті яких утворюються викиди у повітря газів, що містять діоксини, є:

- Процеси спалювання;
- Обробка металу, наприклад, агломерація, плавлення і ін.;
- Сушіння, обпалювання, коптіння і ін.;
- Інші промислові термічні процеси, такі як піроліз, рециркуляція шлаку, крекінг і ін.

Можливе утворення і викиди діоксинів у повітря пов'язані з чотирма умовами, які зустрічаються як окремо, так і в різних комбінаціях:

- високотемпературне (вище 200 °C) і/або неповне згорання;
- органічної природи карбон;
- хлор;
- діоксиновмісні продукти.

Потенціал фактичного утворення діоксинів і їх фактичні викиди будуть залежати від умов виробничого процесу і застосування заходів контролю забруднення повітря [27]. Для багатьох процесів були розроблені технології з метою зниження утворення діоксинів і зведення їх емісій до мінімуму.

Надходження у воду. Надходження діоксинів у воду може відбуватися при скиданні стічних вод, стіканні з забруднених ділянок або при використанні діоксиномісних хімічних речовин/продуктів, наприклад при безпосередньому застосуванні пестицидів, захороненні відходів і ін. Діоксини можуть знаходитися в стоках, якщо діоксини утворилися при промисловому виробничому процесі, надійшли у процес з сировиною або були вимиті (вилуговані) з вторинного джерела-сховища. Прикладами слугують:

- Скид стічних вод підприємствами целюлозно-паперової промисловості, де використовується елементарний хлор;
- Скид стічних вод підприємствами промисловості, в яких присутній елементарний хлор;
- Скид стічних вод підприємствами, які використовують забруднені діоксинами захисні просочування, покриття або барвники для текстилю, шкіри, деревини та ін.;
- Скид стічних вод, які утворюються в результаті звичайної побутової діяльності (пральні машини, посудомийні машини та інші).

Надходження стічних вод в результаті процесів вимивання в поверхневі і/або підземні води може спеціальним або випадковим. Вимивання відбувається тоді, коли дощова вода вільно проходить через недостатньо добре контрольоване сховище продуктів, залишків і/або відходів, що містять діоксини [26]. Якщо в цьому ж місті знаходяться видалені органічні розчинники, рухливість цих сполук може зрости. Як приклад:

- території забруднені діоксинами, такі, як місця виробництва або застосування хлорфенольних гербіцидів;
- місця розташування підприємств лісової або деревообробної промисловості;
- звалища старих автомобілів, особливо, якщо присутні відпрацьовані масла.

Таким чином можна виділити такі критерії, які використовують для виявлення потенційних викидів діоксинів у воду:

1. Скид стічних вод процесів в яких бере участь хлор і/або забруднені діоксинами продукти [19]. А також спалювання та інші термічні процеси з використанням мокрих скрубєрів для очищення димових газів;
2. Застосування пестицидів, забруднених діоксинами (особливо пентахлорфенолу і 2,4,5,-Т) та інших хімічних речовин (особливо поліхлорованих біфенілів);

3. Вимивання з місць зберігання і/або видалення матеріалів, забруднених діоксинами.

Надходження у ґрунт. Джерела з яких діоксини потрапляють у ґрунт поділяються на два класи: безпосереднє „нанесення” на поверхню ґрунту забрудненого діоксинами продукту і відкладення діоксинів у ґрунті внаслідок процесів, що відбуваються у довкіллі. У всіх випадках ґрунт для діоксинів „стічною криницею”, звідки вони через рослини і/або тварини транслокалізуються в харчовий ланцюг. Наприклад:

- речовини, забруднені діоксинами, або використані відходи, (пестициди), рідини для просочування деревини;
- застосування каналізаційного мулу на сільськогосподарських землях.
- пряме видалення відходів, що містять діоксини, складування на землі.

Попадання діоксинів у ґрунт в результаті атмосферного перенесення у цьому керівництві не розглядається.

Надходження у продукти. Основними джерелами забруднення довкілля в недалекому минулому були – виробництво і використання хлорованих органічних хімічних речовин і використання елементарного хлору в целюлозно-паперовій промисловості. Утворенню діоксинів сприяють наступні фактори, які присутні в цих процесах: підвищена температура; лужне середовище; наявність ультрафіолетового випромінювання; присутність радикалів у реакційній суміші/хімічному процесі [21].

Максимальні концентрації діоксинів були виявлені у хлорованих фенолах і їх похідних, наприклад у: пентахлорфенолі (і його натрієвій солі); 2,4,5-трихлорфеноксіоцтовій кислоті (2,4,5-Т); поліхлорованих біфенілах.

Зниження рівня діоксинів можливе при модифікуванні проблемної стадії відповідного виробничого процесу. Зниження викидів можна викликати також шляхом введення обмежень на певні види використання хімічної речовини, її заміну, а в деяких випадках і повну заборону. Такий тип контролю джерела впливає на рівні діоксинів на всіх стадіях життєвого циклу продукту, включно із споживчими відходами. Ефективний контроль

джерела діоксинів до стадії продукту сприяє одночасному покращенню ситуації одразу в декількох середовищах.

Надходження у відходи. Діоксини можуть переходити у відходи і залишки практично в безлічі процесів. Проте, оскільки діоксини завжди є побічними продуктами, найбільш ймовірні типи відходів можна класифікувати за походженням: відходи різного походження (побутові, промислові, небезпечні, медичні та ін.); побічні відходи, які утворюються при спалюванні і в термічних процесах (летючий зольний залишок, шлак, сажа і ін.); промислові залишки і залишкові продукти (мул і залишки хімічного виробництва, каналізаційний мул, який утворюється в результаті очищення стічних вод, відходи пестицидів, відпрацьовані трансформаторні масла) [6].

Оскільки діоксини є стійкими і широко розсіяними у довкіллі, звичайні тверді побутові відходи, а також промислові, лікарень та інші тверді відходи, які щоденно збираються в процесі господарської діяльності, містять невеликі концентрації діоксинів. Це споживчі продукти, такі, як пластмаси, папір, тканини, побутова хімія і продукти харчування; особливо важливу роль відіграють матеріали, які використовують в промисловості, а це такі, як розчинники, масла, барвники і ін.

Діоксини концентруються в потоках твердих відходів, які утворюються в результаті термічних процесів і процесів спалювання, в таких як летючий пил золи, зола та інший пил. Тверді частки, які утворюються під час процесів спалювання і термічних процесів, містять часточки незгорілого вуглецю, на яких адсорбуються діоксини. Тонкий летючий зольний залишок і пил, що накопичуються при промислових термічних процесах як побічні продукти, містять діоксини в концентрованому вигляді.

В цілому, якщо процес горіння погано контролюється, а ефективність видалення часток в системі контролю забруднення повітря висока, то слід очікувати підвищені концентрації діоксинів у твердому залишку. Добрим прикладом може слугувати процес агломерації залізної руди. Процес горіння

в агломераційній установці практично безконтрольний; видалення летючого зольного пилу системою контролю забруднення повітря проходить надзвичайно ефективно, щоб можна було згодом регенерувати залізо, концентрація якого в потоках відходів є високою. Отже, можна очікувати, що концентрації діоксинів в зольному залишку агломераційних установок в чорній металургії будуть високими [23].

Різноманітні хімічні виробництва, в яких присутній елементарний хлор, призводять до утворення відходів, що містять діоксини. Не залежно, чи це виробництво хлормісних пестицидів, чи процес відбілювання хлором в паперовій промисловості – всі хімічні виробничі процеси, в яких приймає участь елементарний хлор призводять до утворення потоків відходів [19]. Ці відходи, як правило, містять в різній кількості діоксини. Очевидно, що стоки підприємств целюлозно-паперової промисловості, як і побутові каналізаційні стоки, забруднені діоксинами. Залишок, який утворюється в результаті біологічної очищення стічних вод, мул, який дуже часто теж забруднений діоксинами.

Потенційні можливості викликати забруднення довкілля або піддати його впливу діоксинів дуже залежить від того, що відбувається з відходами і як їх видаляють. До прикладу, тоді як ефективно високотемпературне спалювання забруднених відходів хімічної промисловості практично знищує всі наявні в них діоксини, захоронення таких відходів може призвести до створення вторинного джерела забруднення (сховища). Більше того, відходи одного процесу можуть використовуватися як сировина в іншому процесі, а без належного контролю викиди діоксинів можуть потрапити у повітря, воду або в продукти [26, 27].

3.2. Методи дослідження діоксинів

На сьогодні лише незначна кількість аналітичних лабораторій розвинених країн світу (Швеції й Швейцарії, США, Італії, Німеччини,

Канади, Японії, Нідерландів, Франції, Норвегії, Польщі та інших) здатні проводити аналізи на діоксини рядів ПХДД і ПХДФ будь-якого ступеня складності, зокрема, здійснювати їхнє кількісне визначення в зразках за методологією визначення діоксинів у будь-яких матрицях.

Обов'язкові етапи у визначенні токсичних гомологів діоксинів: відбирання зразків з підготовкою проб, виділення, очищення та концентрування речовин з проб та кінцеві стадії - якісний і кількісний аналіз.

Аналізування проб зразків здійснюється двояко. Перший метод включає визначення окремих груп діоксинів, їх ізомерів в очищених екстрактах. В основі іншого підходу дробне визначення певного компонента із суміші. Послідовне та комбіноване використання хроматографічного та кількісного мас-спектрометричного визначення [21].

На сьогодні застосовують методики для визначення слідів токсичних ПХДД і ПХДФ, попередньо застосовуючи високоефективне очищення діоксинів від фонових речовин та використовуючи екстракційний, хроматографічний і мас-спектрометричний аналіз. Оскільки можливості інструментальної техніки для стандартизації, підготовки та відбору проб суттєво зросли, аналітичні дослідження здійснюють або одночасним визначенням всіх гомологів (або ізомерів) діоксинової лінійки однієї фракції, або окремих найбільш токсичних ізомерів.

Зазначені шляхи виконання досліджень застосовують для екологічних оцінювань довкілля та моніторингу. За проведення токсикологічного оцінювання певних об'єктів і регіонів на предмет діоксинового зараження, то аналітичні дослідження сконцентровано на виявленні 17 самих токсичних ізомерів ПХДД і ПХДФ). При проведенні експресних досліджень досить ефективно проявляють себе біологічні методики визначення.

Знання фізико-хімічних, структурних і токсикологічних особливостей діоксинів, у першу чергу ПХДД і ПХДФ, дозволило сформулювати вимоги, яким повинна задовольняти будь-яка методика їхнього визначення як в об'єктах навколишнього середовища, так і у біологічних зразках. Вона

повинна забезпечувати високі показники: чутливості, селективності, вибірковості та відтворюваності результатів [19].

Перша, друга й четверта вимоги цілком задовільно забезпечуються за допомогою мас-спектрометрії високої чутливості, де можлива диференціація окремих ізомерів у сумішах.

Аналіз діоксинів поєднується з певними труднощами - методичними й технічними. Навіть у рамках уже сталої системи, тобто, по суті, конвеєрі, ці аналізи надзвичайно дорогі, трудомісткі й тривалі. Для одержання надійних результатів необхідно, щоб підтримувалася висока чистота лабораторних приміщень, принаймні на рівні, необхідному при проведенні робіт з генної інженерії.

Складність розглянутих аналізів полягає в тому, що для забезпечення їхнього успішного проведення треба було створення спеціальної хімічної інфраструктури. Необхідно, зокрема, застосування спеціальних органічних розчинників, неорганічних кислот, адсорбентів і інших хімічно чистих реактивів і матеріалів. При цьому використовується позитивний досвід Німеччини та Польщі.

Найважчим вважають етап відбору, підготовлення проб безпосередньо (нанокількості) із наступним аналітичним дослідженням мас-спектрометрично у польових умовах. Радіоімунний метод використовують для визначення діоксинів в тілі риб, а біотестування – при їх поглинанні представниками флори. Перспективним є метод специфічного імунного визначення рівня хлорованих діоксинових речовин у моноклональних антитілах, які проте, не реагують з класичними представниками ароматичних речовин та гербіцидами. При цьому є задовільними результати аналізу ТХДД у золі, моторних маслах та інших середовищах, що підтверджують дані корелювання визначення імунним методом та газохроматографічним з мас-селективним детектором.

Методика виявлення і кількісної оцінки викидів діоксинів і фуранів (UNEP, Chemicals). В світі існує цілком небагато національних

реєстрів викидів поліхлорованих дибензо-пара-діоксинів і поліхлорованих дбензофуранів (ПХДД/ПХДФ або міжнародний еквівалент PCDD/PCDF).

Після огляду Підпрограмою ЮНЕП (UNEP Chemicals, 1999) хімічних речовин виявлено лише п'ятнадцять подібних реєстрів і майже всі вони виконані розвинутими країнами Західної Європи і Північної Америки, Нової Зеландії. Хоча не всі з них відповідають стандартам ЮНЕП. Оскільки інформації щодо глобальних викидів діоксинів все ж недостатньо, визначити або ж точно розрахувати світові обсяги щорічної емісії діоксинів важко. Згідно представлених джерел (в тому числі, робочою групою «Емісія діоксинів в країнах-кандидатах до ЄС», 2003-2008 р.р.), їх кількість (утворення) коливається в межах від 1,4 до 50 кг на рік [11].

Болгарія, Чеська Республіка, Угорщина, Литва, Латвія, Естонія, Польща та Словачія успішно працюють над моніторингом і складенням реєстру діоксинів для територій своїх держав. Найсуттєвіші результати проведених досліджень демонструє Польща, яка проводила визначення емісії в атмосферне повітря, і намагається втілювати Стокгольмську конвенцію з елімінації стійких органічних забруднювачів. В проведенні національних досліджень і складанні національних реєстрів країнам допомагають міжнародні організації, які мають багатий досвід в такій роботі [8].

Проте, існуючі реєстри діоксинів не є досконалими, оскільки повністю не враховують всі джерела надходження ксенобіотиків. Лише деякі з них розглядають окрім атмосферних інші середовища, в які проникають забруднення. Інформація про надходження діоксинів стосується п'яти основних середовищ, в які здійснюється викид діоксинів або їх перенос: повітря, вода, ґрунт, відходи (залишки) і продукти. При комплексному підході необхідно вивчати всі ці середовища, що однак не означає, що викиди у всі середовища рівноцінні за своїми наслідками.

В Україні регіональна, як і загальнодержавна інвентаризація джерел емісії стійких органічних забрудників (СОЗ) у довкілля раніше ніколи не проводилася. Інвентаризацію джерел ПХДД/ПХДФ для Львівської області

виконувалась згідно з «Методичним керівництвом з виявлення і кількісної оцінки джерел діоксинів і фуранів» (в рамках Підпрограми ЮНЕП з хімічних речовин/ (Standardized toolkit for identification of dioxin and furan releases/UNEP Chemicals/) [8, 29]. Метою розрахунків була ідентифікація, знаходження і кількісне оцінювання можливих чинників емісії токсичних діоксинових представників у Львівській області.

Згідно з «Standardized toolkit», емісію ПХДД/ПХДФ можна оцінювати на підставі статистичних даних Державної служби статистики України. Зазначимо, що статистичні дані, які ми отримали під час роботи, не дають змоги заповнити всі поля в таблиці потенційної емісії ПХДД/ПХДФ від усіх категорій джерел у Львівській області. Тому наведені дані розрахунків не є повними і потребують додаткових досліджень.

У дослідженнях використана розрахункова методика «Standardized toolkit». Згідно з рівнянням річна інтенсивність джерела викиду [29] становить:

$$E = E_F \times A_R, \quad (3.1)$$

де E – річна емісія діоксинів і фуранів, г ТЕ/рік;

E_F – фактори емісії від джерел;

A_R – продуктивність джерел.

Щорічні емісії діоксинів і фуранів (грам токсичних еквівалентів (ТЕ) за рік) розраховують шляхом перемноження викидів діоксинів і фуранів (наприклад, в мкг ТЕ) відносно одиниці завантажуваної для переробки сировини або виробленого продукту (тонн чи літрів) на фактор емісії, що визначені у результаті численних наукових досліджень [21, 19, 27] і є середнім узагальненим коефіцієнтом емісії для різних продуктивних циклів.

Продуктивності (активності джерел викиду) – це статистичні дані про виробничу діяльність окремих підприємств і організацій Львівської області за 2019-2020 роки.

3.3. Методика лабораторного визначення хлорорганічних пестицидів

Суть методу полягає в одержанні хлорорганічних сполук (пестицидів) (ХОП) з досліджуваного об'єкту (грунту) органічними розчинниками, сірчаноокисним очищенням екстрактів або на колонці з цеолітом, флоризилом і оксидом алюмінію та подальшому визначенні газохроматографічним методом.

При нагріванні ХОП в присутності спиртового розчину луго, відбувається дегідрохлорування ХОП, при цьому ДДТ і ДДД перетворюються у відповідні олефіни, ДДЕ і пп¹-дихлордифенілхлоретилен, ізомери ГХЦГ – в хлор циклогексани та деякі речовини, що не піддаються визначенню, ДДЕ залишається практично без змін.

Порівняння хроматограм екстрактів до і після обробки спиртовим лугом, по різниці висот відповідних піків, дає можливість визначити кількість ХОП.

Після обробітку хромовим ангідридом у холодній оцтовій кислоті ХОП і продукти х перетворення виділяються повністю. Даний метод є одним із надійних способів ідентифікації і кількісного визначення ХОП.

Характеристика методу. Мінімальна кількість пестициду, що визначається залежить від характеристики детектору і властивостей пестициду, коливається в межах 0,01-0,1 нг.

Межі визначення ХОП(середнє значення визначень – 80-100%).

- вода – 0,01-0,06 мкг/л;
- ґрунт – 0,2-6,0 мкг/л;
- рослинні об'єкти – 0,6 мкг/л.

Проби бажано аналізувати в день відбору. Рослинні проби слід зберігати в холодильнику, а проби ґрунту і води при кімнатній температурі, в темноті (до наступного дня). Ґрунт перед аналізом просівають через ґрунтове сито (рекомендується аналізувати в природно-вологодому стані) [31].

Екстрагування. Наважку природно-вологого або повітряно-сухого ґрунту 10 г (в перерахунку на суху масу) кладуть в конічну колбу на 250 мл і заливають 50 мл суміші ацетону – 0,05н CaCl_2 (1:1), струшують протягом 1 год. і залишають на ніч. Екстракт фільтрують через паперовий фільтр. Операцію повторюють ще два рази, заливаючи решту 50 мл суміші ацетону- CaCl_2 і струшуючи 20 хв. Сполучені екстракти поміщають в холодильник на 1 год. для замороження деяких екстрактивних речовин, відфільтровують з випаданням осаду, вносять в розподільчу воронку, додають 50 мл дистильованої H_2O і 1-3 г NaCl . Очищення проб проводять переекстрагуванням пестицидів в н-гексан – тричі порціями по 25-30 мл. Гексанові фракції відділяють, осушують шляхом фільтрування через зневоднений сірчаноокислий натрій. Об'єднані фракції переливають в колбу з круглим дном і концентрують під вакуумом при температурі 0°C до 3-5 мл.

Очищування екстрактів. Для очищення екстрактів, що містять кислотостійкі ХОП (ДДТ і його продукти перетворення, ізомери ГХЦГ) рекомендується проводити їх сірчаноокисле очищування. Нестійкі до кислот пестициди рекомендується очищувати мікросублімацією у вакуумі.

Хроматографічне визначення та його умови. Для досліджень застосовують хроматографи з детектором захоплення електронів або постійної швидкості рекомбінації.

Підготовлену перед роботою колонку кондиціонують при швидкості газу-носія 60 мл/хв, первинно в режимі програмування температура від 50 до 25°C при швидкості нагрівання $4^\circ\text{C} / \text{хв.}$, а тоді в ізометричному режимі протягом 48 год [30].

В ході досліджень використовують метод газової хроматографії (хроматограф GC/MS Agilent Technologies 6890N/5975B) з мас-селективним детектуванням (рис. 3.1).



Рис. 3.1 - Газовий хроматограф з мас-селективним детектором

Розрахунок результатів аналізів після відділення ХОП на колонці. Вміст кожного пестициду в пробі, що аналізується знаходять за висотою піку на хроматографії фракції, одержаної у певному співвідношенні до градуйованого графіку, побудованого за результатами хроматографії серії стандартних розчинів хлорорганічних токсинів. Розрахунки кількісного вмісту хлорорганічних пестицидів проводять методом абсолютного калібрування, або методом відношення піків зі стандартом.

IV. СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ЛЬВІВЩИНИ ХЛОРООРГАНІЧНИМИ КСЕНОБІОТИКАМИ

4.1. Результати досліджень та їх аналіз

Аналіз потенційних джерел утворення ксенобіотиків. Промисловий потенціал міста Львова як головний чинник забруднення довкілля, зокрема, повітряного і водного басейнів, земельного фонду міста та його зеленої зони.

Основу *промислового комплексу* Львова у 2020 р. становили 225 підприємств різних форм власності. В розрізі районів міста найбільша кількість промислових підприємств знаходиться в Залізничному (54), найменша – Шевченківському (30) районах міста. До переліку стабільно працюючих підприємств на початок 2020 р. увійшли підприємства харчової (ПрАТ «Львівський холодокомбінат», ПрАТ «Галичина», ВАТ «Львівхолод», ВАТ «Львівська пивоварня», ЗАТ «Львівська кондитерська фірма "СВІТОЧ", ЗАТ «Ензим», СП «Галка ЛТД»), хімічної і нафтової (АТ «Концерн Галнафтогаз», ВАТ Спільне підприємство Українсько-Литовське "ГАЛНАФТА-ВЕНТУС") електроенергетичної (ПрАТ «Львівобленерго») галузей промисловості. На розвиток промислового потенціалу міста, а отже й на якість його довкілля, найбільший вплив мають 20 підприємств, серед яких на першому місці знаходяться підприємства харчової і паливної галузей та електроенергетики [16].

В табл. Б2 (дод. Б) наведено перелік кількості пестицидів, що підлягають знешкодженню по господарствах Кам'янка-Бузького району. В сумі це становило 38982 кг. Фірмою ПП «Крес» станом на 15.10.2020 р. було затарено 20 000 кг непридатних до використання пестицидів. Залишкова кількість непридатних пестицидів згідно розрахунків, що становить 18982 кг, є реальним джерелом загрози отруєння довкілля.

На основі проведення газохроматографічного методу визначення хлорорганічних сполук у ґрунтових пробах Кам'янка-Бузького та Жовківського районів, що були відібрані протягом 2020/21 р.р у трьох населених пунктах (селищах) кожного з районів (по 5 зразків у різних точках, відповідно), ми одержали результати, подані у таблицях 4.1 та 4.2.

Таблиця 4.1 – Вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунтах Кам'янка-Бузького району

№ з\п	Назва препарату	Вміст пестицидів, мкг/кг			ГДК, мкг/кг
		с. Неслухів (ЛДДС)	с. Банюнин (ТзОВ «Нива»)	с. Старий Яричів	
1	ДДТ	-	0,10	-	0,2-6,0
	ДДД	0,001	0,003	0,05	
	ГХЦГ	0,07	0,09	-	
2	ДДТ	0,115	0,012	0,12	
	ДДД	-	0,090	0,003	
	ГХЦГ	0,09	0,04	-	
3	ДДТ	-	0,098	-	
	ГХЦГ	0,021	0,025	0,002	
	ДДД	-	0,03	-	
4	ДДТ	0,009	-	0,003	
	ДДД	0,089	-	0,008	
	ГХЦГ	0,08	0,08	-	
5	ДДТ	-	0,008	-	
	ДДД	0,093	-	-	
	ГХЦГ	0,005	0,05	0,005	

* - не виявлено

Аналіз результатів досліджень дозволяє зробити наступні висновки: на загал у всіх шести населених пунктах спостерігалася присутність залишкових кількостей таких пестицидів як ГХЦГ (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан або «гексахлоран»), ДДТ (4,4-дихлордифенілтрихлорметилметан) та його метаболіту – ДДД (4,4-

дихлоридфенілдіхлорметилметан), однак ці кількості не перевищували встановлених граничнодопустимих норм (0,2-6,0 мкг/кг).

Таблиця 4.2 – Вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунтах Жовківського району

№ з\п	Назва пестицидного препарату	Вміст пестицидів, мкг/кг			ГДК, мкг/кг
		с. Магерів	с. Звертів (ФГ* Кушпіта Б.О.)	с. Куликів (ФГ «Лелик»)	
1	ДДТ	-	-	0,013	0,2-6,0
	ДДД	0,19	-	0,01	
	ГХЦГ	0,095	0,0015	0,030	
2	ДДТ	0,006	-	0,150	
	ДДД	0,008	0,005	0,10	
	ГХЦГ	0,12	0,0003	-	
3	ДДТ	0,009	-	0,008	
	ГХЦГ	0,003	-	0,002	
	ДДД	0,001	0,005	0,001	
4	ДДТ	0,015	-	0,005	
	ДДД	0,02	-	0,003	
	ГХЦГ	0,035	0,008	-	
5	ДДТ	0,15	0,004	-	
	ДДД	-	0,006	0,003	
	ГХЦГ	0,16	-	0,001	

* - фермерське господарство.

Слід зазначити, що найвищими цифрами залишкових кількостей пестицидів по Кам'янка-Бузькому районі характеризуються: Неслухівський (Львівський відділ садівництва ІС НААНУ) та Банюнинський (ТзОВ «Нива») населені пункти (табл. 4.1), а по Жовківському – с. Магерів (територія Львівської філії НДІВПТ ім. Л. Погорілого) та фермерське господарство Кушпіта Б.О. в с. Куликів, де знаходиться великий склад отрутохімікатів і добрив (табл. 4.2). Таким чином, причиною такої ситуації із хімічними забрудненнями може бути розташування на їх території аграрних

господарств зі складами заборонених та непридатних для використання пестицидів, в тому числі, хлорорганічних (ГХЦГ, ДДТ тощо).

Оскільки виявлені сполуки є залишковими і на даний момент не становлять безпосередньої загрози, однак ризик їх виявлення шляхом міграції по трофічних ланцюгах (відповідно і в питній воді та споживчих продуктах різного походження) у майбутньому все ж існує. Через свою стійкість та здатність до накопичення ксенобіотики становлять собою значну небезпеку для здоров'я людини.

Таким чином, ситуація зі станом непридатних пестицидів у загальному має ознаки критичної, причому (згідно статистики), це стосується практично всіх районів Львівської області.

Кількісний аналіз викидів ксенобіотиків (діоксинів та фуранів) промисловими об'єктами Львівщини. З використанням факторів емісії для кожної з дев'яти головних категорій джерел [11], статистичних даних [14, 15, 21, 16], а також даних про виробничу діяльність окремих підприємств і організацій Львова та області ми отримали річну емісію діоксинів і фуранів за 2019-2020 р.р. Усі результати розрахунків наведено у стандартній формі в таблиці 4.3 згідно з вимогами «Standardized toolkit» [11, 21, 29].

Таблиця 4.3 – Середньорічна емісія ПХДД/ПХДФ у Львові та області за 2019-2020 роки

Категорії джерел	Активність джерела викидів, т/рік	Емісія ПХДД/ПХДФ, [г ТЕ/рік]				
		Повітря	Вода	Ґрунт	Продукти	Залишки
1. Виробництво електричної і теплової енергії*						
Енергокотли на вугіллі	32313	0,32313				0,452382
Енергокотли на важкому паливі (мазуті)	975,25	0,002438				
Енергокотли на природному газі	9527,04	0,004764				
Опалення будинків, приготування їжі на незабрудненій деревині чи біопаливі	331,125	0,033113	-	-	-	0,006623
Печі на вугіллі	2949	0,20643				49,15
Печі на нафтовому паливі	62,25	0,000623				
Печі на природному газі	262441	0,393661				
2. Виробництво продукції з мінеральної сировини						

Виробництво цементу	829200	0,12438				0,002488
Виробництво вапна (циклон або відсутність контролю пилу)	30400	0,304				
Виробництво цегли (циклон або відсутність контролю пилу)	491100	0,09822				
Виробництво скла (циклон або відсутність контролю пилу)	28929	0,005786				
Виробництво кераміки (циклон або відсутність контролю пилу)	14262,75	0,002853				
Приготування асфальтних сумішей (без очищування газів)	45100	0,003157				
3. Транспорт						
Етильоване паливо	41293,7	0,090846				
Неетильоване паливо без каталізатора	17697,3	0,00177				
Дизельні двигуни	121288	0,060644				
4. Виробництво хімічних речовин, споживчих товарів						
Целюлозно-паперові заводи						
Котли на вугіллі, спалювання мулу, деревини	175200	0,012264				5
Папір з сульфатної целюлози, нова технологія (без Cl)	50000				0,005	
Рециркульований папір	82982				0,82982	
5. Різне						
Цигарки	2,21E+09**	0,000221				
6. Видалення/Захоронення						
Небезпечні відходи	4012998000		0,12039-			
Безпечні відходи			0,8026			
Забруднені стічні води	8,31E+10		4,157			
Незабруднені стічні води	2E+11***		0,9976			
Видалення відпрацьованих масел	3185,365	0,012741				
Виробництво чорних і кольорових металів (порівняльні дані)						
Виробництво цинку	0,5	0,00004				
Виробництво міді	966,58	0,773264				0,608945
Виробництво свинцю	3096	0,4644				1,2384
Виробництво чавуну і сталі	12550	0,1255				0,18825
Виробництво латуні	44,6	0,0446				
Виробництво магнію	265,14	0,000265				
Σ		1,41				2,035595
Разом		3,101944	5,61-5,95	0	0,835	56,64709

*Активність наведена в [Т·Дж/рік], Т = 10¹² ; **активність – в [шт./рік], Е = 10¹⁸ ;
 ***активність – в [л/рік].

Найвища емісія діоксинів у повітря є від виробництва чорних і кольорових металів (1,41 г ТЕ/рік), теплоенергетичних виробництв (0,96 г ТЕ/рік), а також від виробництва матеріалів з мінеральної сировини (0,54 г ТЕ/рік) і транспорту - 0,16 г ТЕ/рік, причому емісія викидів ксенобіотиків від транспортних джерел за останні роки суттєво зростає (рис. 4.1).

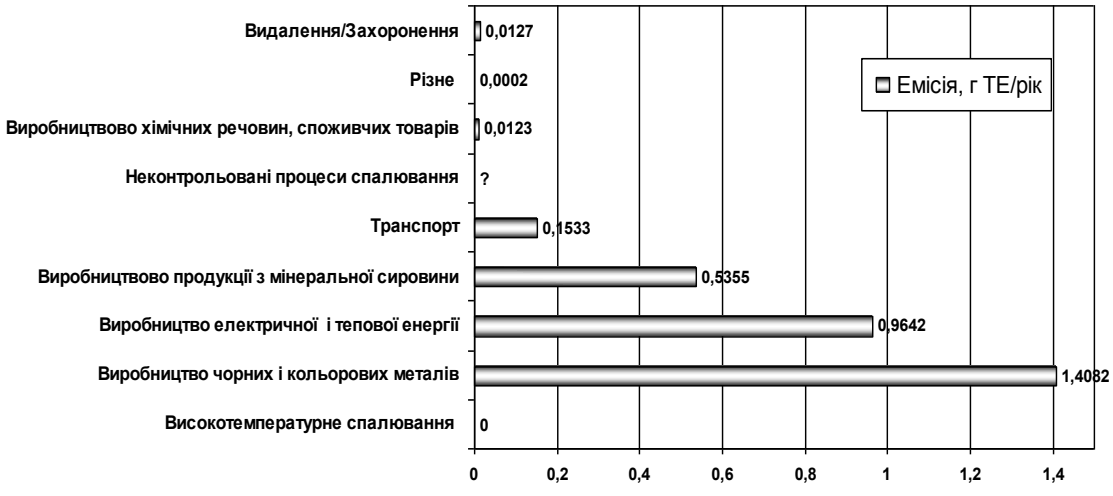


Рис. 4.1 – Емісія ПХДД/ПХДФ у повітря від головних категорій джерел викидів у Львівській обл., г ТЕ/рік.

Сумарна середньорічна емісія діоксинів і фуранів від усіх розглянутих процесів у довкілля (за три останні роки) дорівнює приблизно 65,8 г ТЕ/рік. Емісію ПХДД/ПХДФ у кожне з середовищ зображено на рис. 4.2.

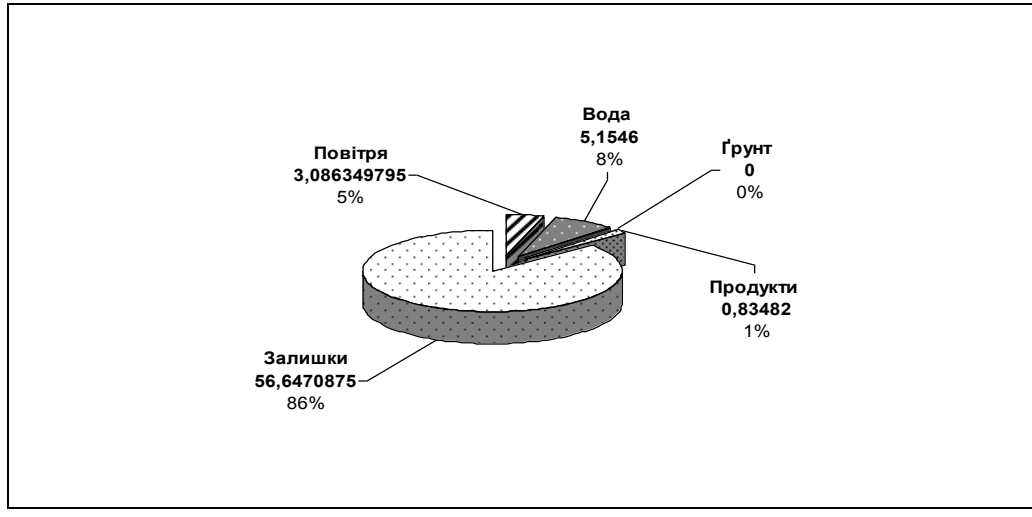


Рис. 4.2 – Показники емісії ПХДД/ПХДФ від різних джерел забруднення, г ТЕ/рік.

Опрацьовані нами дані стосовно кожної з категорій джерел потенційної емісії діоксинів дають змогу робити висновки про залежність активності джерела й емісії ПХДД/ПХДФ від кожної категорії джерел.

Для порівняння, у металургійній промисловості домінує продукція чавуну і сталі, тоді як виробництво вторинного алюмінію дещо менше (в 4 рази), як і міді (в 11 разів) відповідно (рис. 4.3).

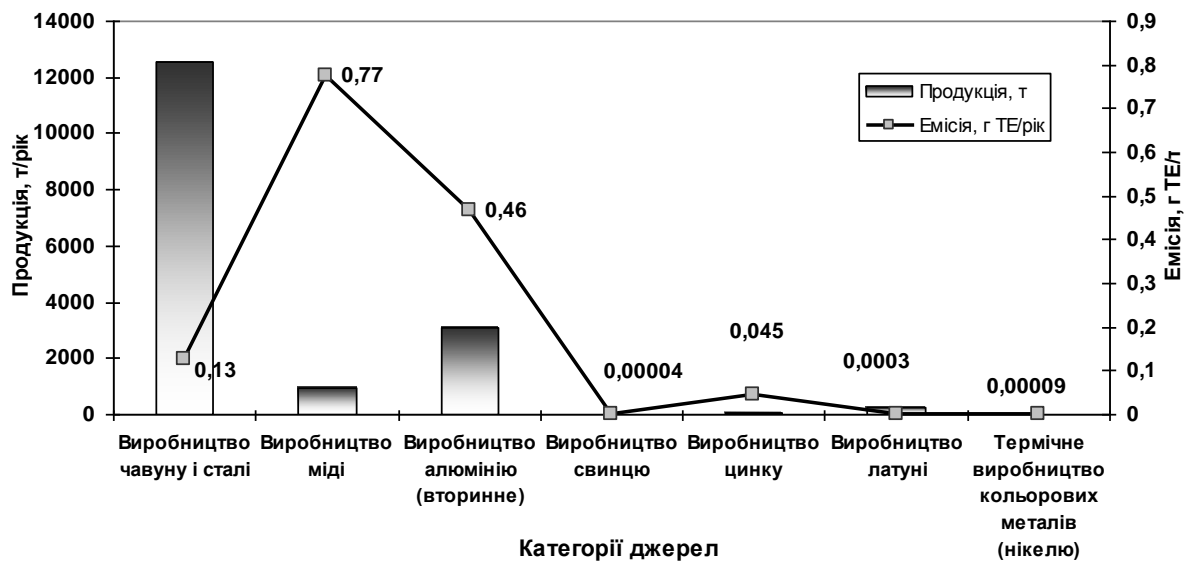


Рис. 4.3 – Виробництво продукції чорних і кольорових металів та емісія у повітря діоксинів і фуранів

Незважаючи на це, найвищі значення емісії у повітря в цій категорії отримані від вторинного виробництва міді (0,77 г ТЕ/рік) та алюмінію (0,46 г ТЕ/рік). Подібна картина простежується і для сумарної емісії ПХДД/ПХДФ від цієї категорії – 1,38 і 1,70 г ТЕ/рік, відповідно, для вторинної міді і алюмінію. Досить високою є емісія від виробництва цинку (0,045 г ТЕ/рік). Емісія ПХДД/ПХДФ від виробництва чавуну і сталі порівняно зі всією продукцією незначна і становить 0,13 г ТЕ/рік. Збільшення емісії від вторинного виробництва алюмінію пояснюється більшим обсягом ПХДД/ПХДФ у відходах.

Ситуацію з використанням електричної і теплової енергії в області відображає рис. 4.4. Частка викидів діоксинів і фуранів від цієї категорії

джерел викликає значний інтерес. Наприклад, 31% емісії ПХДД/ПХДФ у повітря і аж 87% емісії у залишки в Львівській області припадає саме на виробництво теплової й електроенергії.

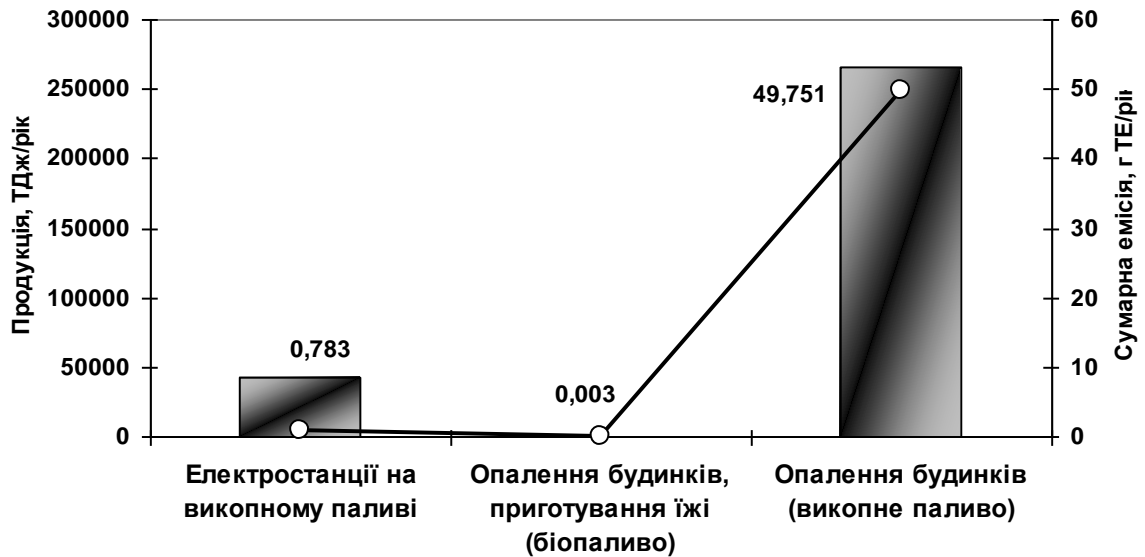


Рис. 4.4 – Виробництво енергії та емісія діоксинів і фуранів

Львівська область має надзвичайно багату мінерально-сировинну базу, на якій працюють регіональні підприємства-виробники продукції з мінеральної сировини. Головною продукцією з мінеральної сировини у Львівській області є цемент і цегла; вапна, скла, кераміки та асфальтних сумішей виробляють значно менше.

Загальна середньорічна емісія ПХДД/ПХДФ від цієї категорії джерел дорівнює 0,538 гТЕ/рік. Найвищі показники емісії ПХДД/ПХДФ в цій категорії джерел зафіксовано від виробництва вапна, що пояснюють поганими контролем викидів у повітря або його відсутністю (рис. 4.5). Це ж стосується і виробництва цегли. Досить низькі концентрації ПХДД/ПХДФ для цементної промисловості порівняно з продукцією у цій галузі можна пояснити встановленням високоякісної системи очищення газів.

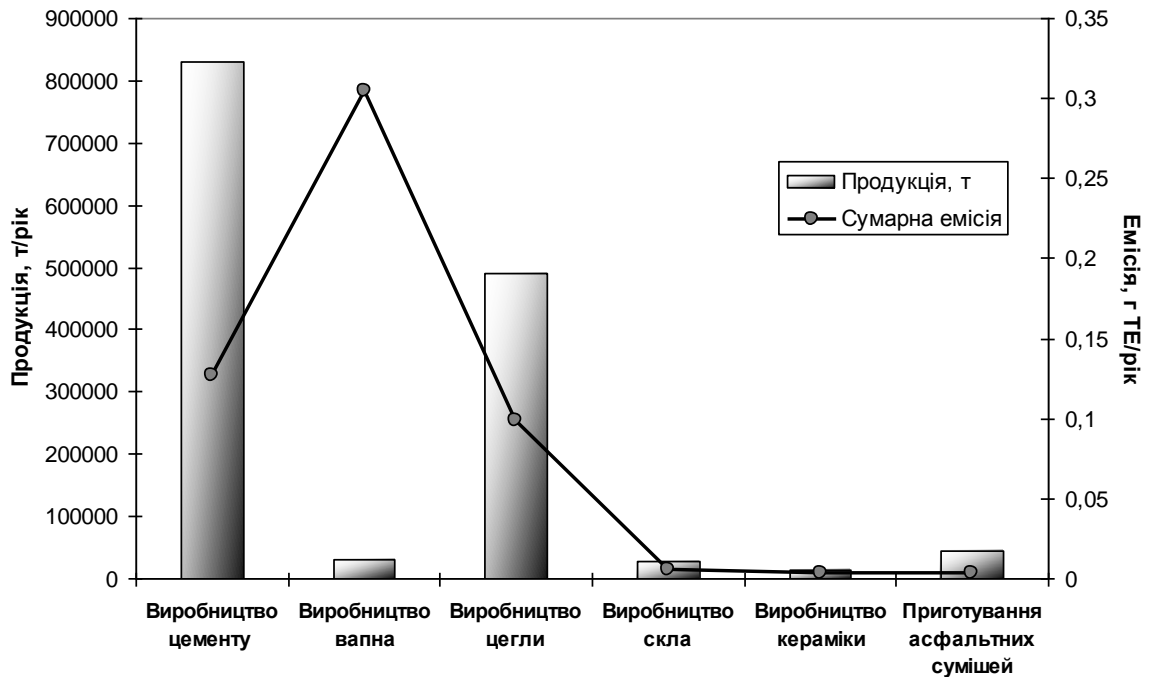


Рис. 4.5 – Показники емісії діоксинів виробництв з переробки мінеральної сировини

У категорії виробництва та вжитку хімічних матеріалів і споживчих товарів у Львівській області нам вдалося отримати дані стосовно целюлозно-паперового виробництва.

Сумарна емісія від цього джерела в усі розглянуті середовища дорівнює 5,847 г ТЕ/рік, або 0,012 г ТЕ/рік у повітря, 0,835 г ТЕ/рік у продукт і 5 г ТЕ/рік у залишки.

Підприємство-виробник целюлозно-паперової продукції ПАТ «Жидачівський ЦПК» є одним з найбільших українських підприємств-монополістів з виробництва газетного паперу у цій галузі, однак, емісія від цієї категорії джерел є порівняно низькою. Це можна пояснити тим, що процеси виробничого відбілювання целюлози відсутні, оскільки її закупають за кордоном. Однак, при змінах у виробництві ПАТ «Жидачівський ЦПК» доцільно ввести в перелік об'єктів потенційного ризику і виконати лабораторні дослідження на вміст діоксинів у викидних газах і стічних водах підприємства, а також провести більш детальну інвентаризацію його промислових відходів.

У головній категорії джерел «різне» нам вдалося отримати дані лише для підкатегорії тютюнокуріння. Емісія від цього джерела для Львівської області, згідно з розрахунками, становить 0,0002 г ТЕ/рік. Емісія від тютюнокуріння у повітря є незначною і з повітрям до організму людини потрапляє всього 5% діоксинів, проте дим, який утворюється під час куріння (відповідно, і діоксини, присутні в ньому) безпосередньо контактують зі слизовою оболонкою курця. В повітрі ж діоксини від тютюнокуріння є небезпечними не лише для курця, а й для тих, хто поруч з ним.

Транспортний сектор з використанням дизельного пального (рис. 4.6) став потужним джерелом емісії.

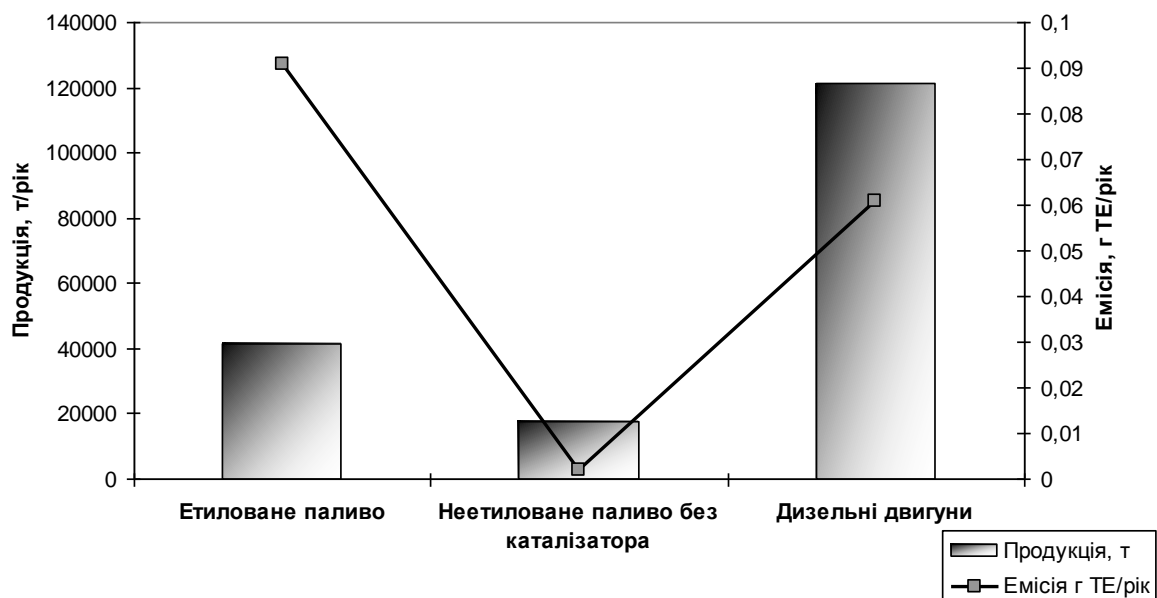


Рис. 4.6 – Емісія діоксинів від транспортних джерел Львівської області

Проте найвищі показники емісії ПХДД/ПХДФ у цій категорії джерел – від використання етильованого бензину.

У категорії джерел «Видалення/Захоронення» розглядали процеси поводження з відходами та забруднення діоксинами, передусім гідросфери.

Отже, зменшити емісію діоксинів і фуранів у Львівській області можна шляхом заміни старих систем очищення викидів газів підприємств чорної і кольорової металургії та підприємств, що переробляють мінерально-сировинну продукцію з а в секторі транспорту – зменшуючи використання

етильованого бензину порівняно з неетильованим. Надзвичайну стурбованість викликають відходи енергетичного сектору області, які можуть стати потенційним джерелом діоксинів і фуранів.

Важливим є проведення експериментальних досліджень щодо вмісту діоксинів як в пробах з довкілля, так і в продуктах харчування. Це дасть змогу визначити показники емісії ПХДД/ПХДФ та оцінити правильність проведених розрахунків.

4.2. Шляхи вирішення проблем забруднення довкілля ксенобіотиками

4.2.1. Технології знезаражування діоксинів та їх удосконалювання

До методів очищування від ксенобіотиків складових біосфери відносять фізичні, хімічні, біологічні та комбіновані технології. Досягнення в області термічних і низькотемпературних, хімічних методів дегалогенування й деструкції діоксинів, систематизовані й узагальнені в численних повідомленнях, обговорені на наукових конференціях країн світу (США, Німеччини, Італії, Франції).

Не зважаючи на недоліки застосування, описані в останніх дослідженнях, термічні технології лідирують у цьому списку за ефективністю. Аналогічно зарекомендували себе також ІЧ- нагрівання; знищування в електричному реакторі (fluid wall destruction); окиснювання, різні хімічні технології: дехлорування; хімічне руйнування за допомогою RuO_4 , H_2O_2 , озонування та інших сильних окисників; хімічне руйнування за допомогою хлорідів; гама-радіоліз; комбіновані методи з використанням фотолітичної деструкції (термічна десорбція, УФ-фотоліз тощо); сорбційні, екстракційні стабілізаційно-фіксаційні та біологічні методи.

Проте, вимоги світових стандартів (руйнування й знищення ПХДД, ПХДФ і ПХБ на 99,9999%) повністю не задовольняються використанням деяких з перелічених технологій [17, 18].

Технології термічного утилізування. Ці технології передбачають як низькотемпературну, так і високотемпературну утилізацію. Серед термічних технологій, що використовують високотемпературне спалювання, вирізняють: методи прямого спалювання з додаванням палива, знищення ІЧ-випромінюванням, в електричних печах або плазмових пальниках. У низькотемпературному утилізуванні використовують: електромагнітно-хвильовий метод, безконтактне нагрівання (теплообмінниками), спалювання без відкритого полум'я та в полум'ї низьких температур.

У відходах, що спалюватимуть, вміст діоксинових сполук обмежується 50 мг/м^3 , а технічні характеристики подібного роду пристроїв в однокамерному варіанті повинні забезпечувати температуру в зоні горіння 1000°C , а час утримання в зоні горіння 2 сек.

У випадку двокамерного виконання печі допускається, що температура в зоні горіння може бути трохи нижчою, однак передбачається остаточне знищення діоксинів у спеціальній камері додаткового спалювання.

Технічно найбільш проробленими й екологічно ефективними вважають методи високотемпературного спалювання [19] в обертівій печі цементного виробництва (рис. 4.7, 4.8).

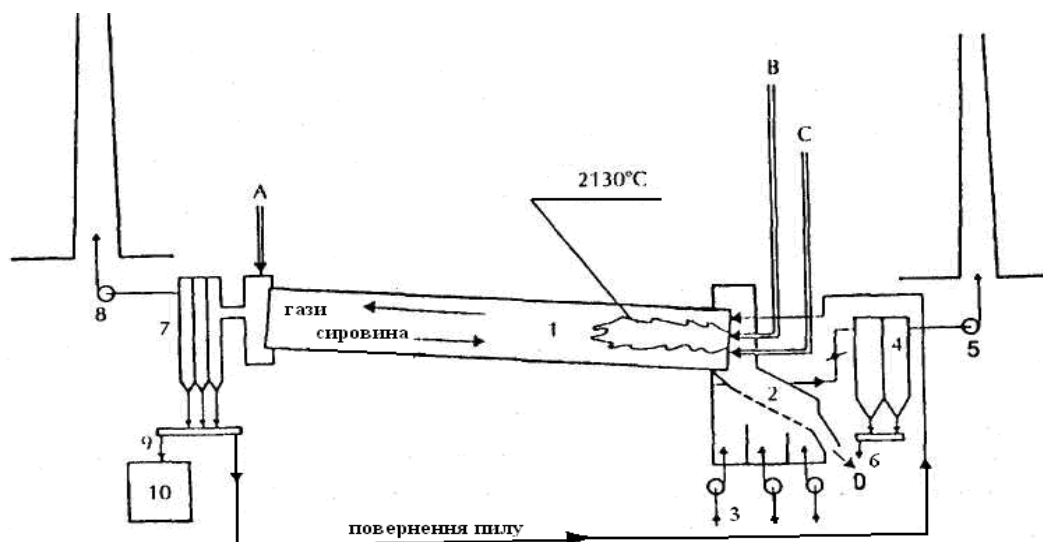


Рис. 4.7 – Схема цементної печі для утилізації небезпечних відходів: 1 – обертова піч; 2 – охолодження клінкеру; 3, 5, 8 – вентилятори; 4 – фільтр пилу; 6, 9 – транспортер пилу; 7 – електрофільтр; 10 – робочі фільтри; А – сировина (цементна суміш або сухий цемент); В – паливо та відходи; С – рідкі відходи; D – клінкер



Рис. 4.8 – Фрагмент обертової печі виробництва портландцементного клінкеру

Створено кілька стаціонарних і мобільних установок для термообробки в обертовій печі заражених діоксинами ґрунтів, а також твердих і рідких відходів.

У США функціонує кілька потужних стаціонарних обертових печей для спалювання відходів із ПХБ, зокрема установки фірм "Rollins" (Оленячий Парк, Техас), SCA (Чикаго, Іллінойс) і ENSCO (Ельдорадо, Арканзас).

Ефективність спалювання за поліхлорованими біфенілами сягає нормативних вимог. На підставі даних по знищенню відходів, що містять ПХБ вважається, що подібні печі в принципі придатні для знищення будь-яких діоксиномісних відходів.

Дуже ефективним є окиснення суперкритичною водою (SCW, super critical water). Відомо, що в суперкритичних умовах (температура 374°C, тиск 215 атм) вода різко змінює свої властивості. Через малу щільність у неї різко слабшають водневі зв'язки. Настільки ж різко знижується її діелектрична стала (до 2). У результаті вода стає аномально ефективним розчинником і різноманітних органічних речовин, у тому числі галогенорганічних, а також кисню, що робить її чудовим окиснювачем. Таким чином, у цих умовах органічні речовини виявляються практично повністю розчиненими, а неорганічні - осадженими. В SCW- процесі, розробленому фірмою "Модар"

("Modar, Inc.", Х'юстон, США), передбачаються стискання (при 220-250 атм) і нагрівання (при 450-650°C) водного розчину або шламу при одночасному додаванні стисненого повітря. Суперкритична рідина, що утвориться є однорідною, подається потім у блок окислювання, де органічна частина швидко, приблизно за 1 хв окислюється (вологий окисний процес). Потім з реакційної маси при приблизно 450°C сепаруються неорганічні речовини (хлор віддаляється у вигляді хлоридів за рахунок додавання в сировину матеріалів основного характеру), після чого вона перетворюється в систему SCW+N₂+CO₂. Суперкритична вода включається в повторний оборот. У цілому, ефективність руйнування діоксинів може доходити до нормативних 99,999%.

Хімічні технології знищення. Запропоновано кілька хімічних способів знезаражування від ПХДД і споріднених сполук. Вони включають дехлорування, окислювання й озонування, відновлення, хлорування і т.д.

Найперспективнішим вважають дехлорування хлорпохідних органічних сполук і, зокрема, діоксинів, що перебувають у відходах, а також витяжок із забрудненого ґрунту, шляхом їхньої сплавки АРЕГ (alkali polyethylene glycolates). Реактив АРЕГ - це полімерний продукт, що утворюється при взаємодії етиленгліколю з молекулярною масою порядку 400, із твердими КОН або NaOH. Він є найсильнішим нуклеофільним агентом, здатним при 90-100°C (особливо в присутності ДМСО, різко посилюючого його нуклеофільні властивості) на 99,41-99,81% руйнувати галогенорганічні сполуки до ефірів і спиртів і відповідних лужних галогенідів (продукти руйнування діоксинів за допомогою АРЕГ нетоксичні). Ефективність руйнування високотоксичних 2,3,7, 8-ТХДД і 2,3,7, 8-ТХДФ поки трохи нижче (96,24-98,6%).

Ще одна ефективна технологія - так званий CDP- Процес (chemical degradation of polyhalogenated compounds) - була запропонована в 1985 р. у розвиток АРЕГ - знезаражування фірмою "Марконі" ("Sea Marconi Technologies"). У реакційну суміш крім поліетиленгліколю з молекулярною

масою більшою, ніж у попередньому методі (порядку 1500-6000), вводяться також додаткові кисневі речовини - слабкі основи (наприклад, K_2CO_3) і окиснювачі (зокрема, Na_2O_2). Процес дегалогенування високотоксичних речовин типу діоксинів відбувається при 20-85°C за радикальним механізмом. Оскільки при цьому здійснюється східчасте дехлорування, продукти реакції аналогічні тим, що спостерігаються при фотолізі та з цієї причини вважаються менш токсичними. Хоча механізм реакції до кінця не ясний, передбачається, що в присутності радикалів (пероксиди) і ПЕГ, що забезпечує активацію аніон-радикалів, слабка основа K_2CO_3 починає діяти як сильна. CDP - процес можливий для знищення багатьох видів забруднень.

Технологія хімічного дехлорування, запропонована фірмою "Де-Гусса" ("Degussa"), передбачає обробку вільних від води відходів хлорорганічних сполук за допомогою диспергованого натрію, розчиненого в парафіновому маслі. Процес проходить у реакторі при 190°C протягом 1 год у рідкому шарі парафінового масла, закінчується утворенням хлористого натрію й осаду органічних продуктів дехлорування. Достоїнство методу - можливість проведення робіт зі знезаражування безпосередньо на місці з відходами.

Розроблено ряд методів, що дозволяють окислити діоксини й родинні сполуки різного роду окиснювачами. Так, у некаталітичних умовах окислювання діоксинів киснем протікає при температурі вище 500°C. Крім того, розробляються каталізатори, що дозволяють проводити окиснювання діоксинів при температурах нижче 100° С.

Показано, що діоксини в димових газах МСП можуть бути окиснені за допомогою інжекції в їх потік водного розчину пероксиду водню (концентрація 8 мг/м³ газу). У досвідах на пілотній установці забезпечене зниження концентрації газоподібних ПХДД із 200 до 1,5 нг/м³, а ПХДФ - з 130-140 до 0,5 нг/м³. Питання про окислювання діоксинів, адсорбованих на часточках летучої золи, перебуває в стадії вирішування.

Біологічні технології руйнування. З кожним роком створюються новації щодо методів біологічного руйнування діоксинів у ґрунтових

системах і відходах різних типів. Однак жоден ще не визнаний достатньо ефективним, щоб зайняти місце на практиці. Однак, представимо декілька перспективних напрямків.

Один з них - це метод кометаболізму, руйнування субстрату за допомогою ензиму. Цим способом може бути досягнуте часткове або повне видалення структурноподібних шкідливих речовин. Так, наприклад, із грибка білої гнилі fungus *Phanerochacte chrysosporium* виділений ензим, здатний до руйнування лігніну, що містить у своїх молекулах діоксиноподібні (але не хлоровані) ланки. Це найбільш ефективна з відомих окисних ензимних систем широкого спектру дії. Грибок виявився здатним до руйнування багатьох хлорорганічних сполук, у тому числі ДДТ, ліндану, ПХБ і діоксинів до нетоксичних продуктів. Грибок перевірений на знезаражуванні *in situ* заражених ґрунтів і обробці водяних розчинів у реакторі. Він може знайти також застосування, наприклад, при частковому знезаражуванні високошкідливих кубових залишків. Однак швидкість біодеструкції діоксинів цими організмами поки ще недостатня.

Як своєрідний метод екстракції ПХБ із водних розчинів можна розглядати спосіб їх біоконцентрування водоростями деяких типів. Як виявилось, вони здатні витягати ПХБ із води на 80-100%, у результаті чого концентрація ПХБ у сухій речовині водоростей досягає 200 ppt (200 мкг/г) при його вмісті у воді не вище 40 мг/л.

Зроблені спроби за допомогою методів генної інженерії, зокрема, адаптувати мікроорганізми, що живуть у ґрунтах і на смітниках, до руйнування діоксиномісних відходів.

Удосконалювання екологічно небезпечних технологій. Програми модернізації діючих технологій, здійснювані в промислово розвинених країнах, мають на меті повне припинення генерування діоксинів. У тих випадках, коли це неможливо, передбачається скорочення мікрОВикидів до рівнів, що вважаються безпечними.

У ряді країн активно шукають нові підходи до рішення проблеми діоксинів у вихлопних газах автомобілів. За рахунок зміни складу етильованого бензину знижені викиди цих ксенобіотиків при його спалюванні в автомобілях.

Удосконалювання стадії очищення у виробництві магнію на одному із заводів Норвегії дозволило знизити наприкінці 1989 р. розмір щорічних викидів діоксинів з 0,5 кг до 20-30 г (у ДЄ). На 1991 р. планувалося знизити щорічні викиди до 1,5 р.

Хлорорганічні виробництва. На хімічних підприємствах модернізуються технології виробництва ряду біоорганічних сполук. Обновляється і їхній асортимент. Зокрема, описано кілька спроб розробки способів одержання 2,4, 5-ТХФ або 2,4, 5-Т. В основі процесів - використання як сировини 2,5- і 3, 4-дихлорфенолів і досить м'яких, по можливості нелужних, умов.

Передбачається, що в зазначених умовах ПХДД і ПХДФ не можуть утворюватися в помітних кількостях, однак відповідних аналітичних даних не має.

Активно здійснюються програми скорочення викидів діоксинів у навколишнє середовище із численних сміттєспалювальних печей промислово розвинених країн - Швеції, Канади, Данії, Нідерландів і ін. Внесення технічних удосконалень у процес спалювання відходів забезпечило мінімум утворення діоксинів або ж їхнє повне руйнування. Особливо це стосується конструкції нових ССП. Знайдено спосіб руйнування діоксинів при проходженні газів, що відходять, і летючої золи із ССП через шар каталізатора. Відзначають, що в цьому випадку їхнє руйнування проходить майже повністю при 350-450°C.

Зменшення на 93-98% діоксинових викидів ССП і енергоустановок, що працюють на твердих відходах, досягається використанням модифікованого гідроксиду кальцію - сорбаліту. Ефективність поліпшується добавкою активованого вугілля. У Німеччині розроблена технологія сорбції ПХДД і

ПХДФ із викидів (газів та димів) з використанням фільтрів з буровугільного коксу. Як виявилось, для цього досить шару коксу в абсорбері товщиною 1-1,5 м, причому діоксини поглинаються його першими ж шарами. Відзначається мала вартість і висока адсорбційна ємність фільтрів. При цьому вдається знижувати концентрацію діоксинів у газах, що, принаймні на 2 порядки нижче, приводячи її до допустимих норм.

Існує думка фахівців щодо вирішення проблеми знищення твердих побутових відходів: обов'язкова попередня переробки та сепарація по видах відходів, а також використання компонентів сміття як вторинної сировини.

Целюлозно-паперова промисловість. В Швеції, Канаді, США та інших промислово розвинених країнах розгорнуті роботи з модернізації підприємств целюлозно-паперової промисловості. Вони передбачають впровадження нових технологій відбілювання целюлози, що практично не супроводжуються утворенням діоксинів. Зокрема, цьому сприяє технологія "біовідбілювання", випробувана у Фінляндії.

Коагулянти й полімерні речовини, введені в стічні води целюлозно-паперових виробництв, сприяють звільненню лігніну, таніну й діоксинів. Для цього стоки пропускають через зважений осад - флокульований лігнін і танін. Пілотне обладнання безперервної дії забезпечує звільнення стічних вод від діоксинів і інших речовин на 90-95%.

Отримано результати та розроблено рекомендації, виконання яких дозволяє різко скоротити вміст діоксинів у паперовій продукції, зокрема:

- * ефективного очищення сирі води, що виключає стадію хлорування;
- * ретельне промивання целюлози перед хлоруванням, що виключає утворення конденсатів;
- * застосування кисневого відбілювання;
- * високоефективного перемішування целюлози й хлору;
- * високоякісного промивання відбілюваної целюлози з використанням чистої підігрітої нехлорованої води [19].

Програма переходу на випуск паперу, "вільного від діоксинів", з концентрацією 1 ppt (1мкг/т), була оприлюднена у Швеції в 1988 р. На цей час такий папір уже виробляло багато компаній світу. Особливо ретельний контроль установлено за якістю паперу для дітей. Сформульовані також межі діоксинових викидів і скидів підприємств целюлозно-паперової промисловості, які повинні бути досягнуті в різних країнах і вони строго контролюються [30-33].

4.2.2. Очищення ґрунтів від хлорорганічних пестицидів

Абіотичний розклад пестицидних препаратів у ґрунтах. Фізико-хімічні особливості ґрунтів, а також дія природних чинників впливають на перетворення пестицидів, які знаходяться в них. Так, глина, оксиди, гідроксиди металів та іони їх солей, а також органічні речовини ґрунтів часто виконують каталітичні функції в багатьох реакціях розкладу пестицидів. Гідроліз пестицидів проходить завдяки участі вод ґрунту. Позитивні процеси очищення складових ґрунту від молекул пестицидів протікають внаслідок реакцій за участі вільних радикалів речовин гумусу.

Абіотичний розклад пестицидів протікає різними шляхами:

1. розклад при гідролізі, особливо хлорорганічних інсектицидів, триазинових гербіцидів та інших впливають кліматичні фактори температури, вологості, рН і мінерального складу глин. Гідроліз швидше проходить в ґрунтах із сильно кислим середовищем і з найбільшим вмістом органічної речовини, тоді як хімічний склад глин в різній степені впливає на розклад інсектицидів;
2. реакція розкладу окисно-відновного типу, якому підлягають багато сірковмісних пестицидів. В ґрунті ДДТ перетворюється на ДДД, а альдрин – на дильдрин.
3. розклад з утворенням нітросполук. Реакція протікає при величині рН 3-4 при надлишку нітратів, які, як правило, відсутні в ґрунті. В

природних умовах вміст нітратів, здатних утворювати нітрузо сполуки, не високий і лише невелика частина перетворюється в нітрозосполуки.

4. Інші типи реакцій розкладу пестицидів пов'язаних з присутністю в ґрунті вільних радикалів. Дифузія ДДТ через глинисті мінерали сприяє перетворенню його в ДДЕ (реакція з гомоіонними глинами).

5. Фотохімічний розклад (фотоліз) пестицидів при дії сонячної радіації. Через низьку проникаючу здатність ультрафіолетових променів відбувається розклад лише залишкових кількостей пестицидів, які знаходяться на поверхні ґрунту. Інтенсивність фотохімічного розкладу залежить від періоду дії світла, довжини світлової хвилі, стану хімічних речовин, світлочутливості матеріалу переносника або розчинника повітря, рН розчину, наявності води. Фотохімічний розклад може бути дуже важливим для пестицидів, внесених в поверхневий шар ґрунту [31].

Біотичний розклад. Дослідженнями підтверджено роль мікроорганізмів ґрунту в процесах розпаду пестицидних препаратів. Залежно від хімічної природи токсикантів, їх будови, типу біоти (мікроорганізмів, бактерій, актиноміцет, грибів, вищих рослин) та особливостей ґрунтів, перетворення тривають або днями, або місяцями, а то й роками. Розчинні, інколи адсорбовані колоїдами ґрунтів пестициди розкладаються мікроорганізмами, а слабозчинні та слабоадсорбовані – грибами.

В деяких випадках діюча речовина пестициду дуже швидко розкладається на проміжні полярні продукти, наприклад феноли, далі вони швидко дисоціюють (мінералізуються) до CO_2 , H_2O і NH_3 . Процес розкладу пестицидів до кінцевих продуктів, наприклад CO_2 , вивчають з використанням речовин, помічених ізотопом карбону ^{14}C . Ґрунтові мікроорганізми здатні приймати участь як в розкладі гербіцидів (бета-окислення, дегалогенування і розривання циклів), так і в синтезі деяких з них. Мікроорганізми можуть також розкладати інсектициди, в тому числі альдрин і гептахлор, особливо у сприятливих умовах ґрунту [31].

Більш докладно вивчено розклад хлорорганічних інсектицидів: ДДТ, ДДД, альдрин, дильдрин, ліндан, гептахлор та інших. Вони повільно розкладаються в добре спущених ґрунтах і активно – в ґрунтах з малим вмістом O_2 , тобто в анаеробних умовах. Тому для інтенсифікації процесів біологічного розкладу залишкових кількостей ДДТ в ґрунті застосовують затоплення. При розкладі ДДТ утворюються його метаболіти: ДДД формується швидше (в анаеробних умовах), тоді як ДДЕ утворюється дуже повільно (в аеробних умовах) [31].

V. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Аналіз стану охорони праці на підприємствах

Право людини на створення їй належних, безпечних і здорових умов праці є конституційним правом кожного громадянина України. Основні положення з реалізації конституційного права громадян на охорону їх життя і здоров'я конкретизує законодавство з охорони праці.

Аналізуючи стан охорони праці на підприємствах Львівської області зазначимо, що організація охорони праці здійснюється згідно Законів України „Про охорону праці”, „Про пожежну безпеку”, „Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення”.

Відповідальність за охорону праці, за дотримання законодавства про працю, правил і норм з цих питань покладено на керівника підприємства, головного інженера, а також керівників усіх підрозділів і структур.

Керівники всіх структурних підрозділів організують навчання працюючих з питань трудового законодавства, техніки безпеки, виробничої санітарії і безпечних прийомів праці, а також перевірку знань з цих питань; проводять широку пропаганду безпечних методів праці; забезпечують безпеку виробничого обладнання, будівель і споруд; створюють нормальні санітарно-гігієнічні умови праці та оптимальні режими праці й відпочинку працюючих [2].

Нами проаналізовано не тільки традиційно досліджувані види забруднень, які впливають на працівників (запиленість та загазованість робочої зони, пожежо- та вибухонебезпека, висока вологість, механічні коливання, агресивні речовини), але й ті, що пов'язані з утворенням малодосліджених, однак не менш шкідливих, канцерогенних речовин (діоксинів та фуранів). Під час експлуатації обладнання є випадки забруднення середовища різними видами шкідливих речовин вище норми.

Зустрічаються випадки роботи працівників з обладнанням, яке не відповідає встановленим вимогам ДСТУ [6].

5.2. Заходи покращення виробничої санітарії та гігієни праці

Перед початком роботи включити місцеву та приточно-витяжну вентиляцію, перевірити справність індивідуальних захисних засобів.

Перевірити відсутність на шкірі рук і обличчя подряпин, висипань та інших пошкоджень. При серйозних пошкодженнях шкіри до роботи не приступати і негайно звернутися до лікаря.

Для захисту рук від води, водних розчинів кислот, лугів, солей, електролітів для нікелювання і хромування слід використовувати силіконовий крем або гідрофобні пасти і мазі.

Всі хімічні речовини слід зберігати тільки в спеціально обладнаних для відповідних речовин місцях, в надійно закритому посуді (тарі).

На будь-якому посуді (банці, склянці, бутилі), тарі з хімічними речовинами, що зберігаються в складових приміщеннях і в лабораторіях, повинні бути чіткі написи з назвою речовини і її характеристикою (чистота, концентрація, питома вага і т.п.).

Горючі і легкозаймисті рідини (гас, бензин, уайт-спірит, толуол, бензол, ацетон, спирти, ефіри і ін.) зберігати в посуді, що не б'ється і добре закривається, які поміщаються в залізний, викладений азбестом і щільно закритий ящик-шафу, віддалений від джерел відкритого вогню, електроприладів, опалювальних пристроїв і встановлений на протилежний від виходу з приміщення стороні.

Концентровані кислоти (азотну, сірчану і ін.), сильнодіючі реактиви (хлороформ, бром і ін.) зберігати в витяжній шафі, оснащій місцевою витяжною вентиляцією, або ж в спеціальних шафках, що мають місцеву витяжну вентиляцію. Забороняється:

- зберігати в лабораторії концентровані кислоти, легкозаймісті речовини і матеріали в кількості, що перевищує потребу в них для проведення дослідів;
- зберігати хімічні реактиви у відкритому вигляді (насипаними на столі, загорнутими в папір і в лабораторному посуді), в несправній тарі, пошкодженій заводській упаковці, битому скляному або фарфоровому посуді, без чіткого напису про вміст;
- зберігати разом речовини, при взаємодії яких може виникнути вибух, самозаймання і ін., а також змішувати їх або допускати попадання одна на одну;
- переливати кислоти, луги і інші їдкі і токсичні рідини без використання спеціальних сифонів, перекидних пристроїв і воронки.

Після закінчення роботи необхідно прибрати робоче місце. Залишки токсичних речовин здати відповідальній особі. Легкозаймісті та горючі рідини прибрати в залізні ящики. Промити засоби індивідуального захисту.

Після закінчення роботи також необхідно виключити вентиляційну систему і тоді покинути робоче місце.

Для забезпечення комфортних умов праці та їх відповідності фізіологічним, санітарно-гігієнічним та етичним нормам потрібно забезпечити відповідність усіх цих параметрів робочого середовища діючим нормам [2].

5.3. Пожежна безпека

Пожежна небезпека – можливість виникнення або розвитку пожежі в будь – якій речовині, процесі, стані. Слід зазначити, що пожеж безпечних не буває, оскільки, як доведено вони створюють пряму загрозу життю та здоров'ю людини, а також завдають збитків довкіллю, призводять до значних матеріальних втрат. Людина перебуваючи в зоні впливу пожежі може потрапити під дію наступних небезпечних та шкідливих факторів: токсичних продуктів згоряння (діоксини); вогонь; підвищена температура середовища;

дим; недостатність кисню; руйнування будівельних конструкцій; вибухи; витікання небезпечних речовин, що відбуваються внаслідок пожежі; паніка.

Для успішного проведення протипожежної профілактики важливо знати основні причини пожеж. На основі статистичних даних можна зробити висновок, що основними причинами пожеж в лабораторії є: необережне поводження з вогнем; незадовільний стан електротехнічних пристроїв та порушення правил їх монтажу та експлуатації; порушення режимів технологічних процесів; несправність опалювальних приладів та порушення правил їх експлуатації; невиконання вимог нормативних документів з питань пожежної безпеки.

Пожежі через виникнення коротких замикань, перевантаження електродвигунів, освітлювальних та силових мереж внаслідок великих місцевих опорів, роботу несправних або залишених без нагляду електронагрівальних приладів складають близько 25% всіх випадків. Для запобігання пожежі від великих перехідних опорів мідні кабелі і проводи з'єднують скручуванням, а потім спаюють оловом без використання кислоти. Алюмінієві кабелі з'єднують гільзами. Вибір конструкцій електроустановок, а також матеріалів, з котрих вони вироблені, вибір прощі перерізу та ізоляції провідників і кабелів залежить від ступеня пожежонебезпеки навколишнього середовища, режиму роботи електроустановок та можливого перевантаження. Площа перерізу вибирається згідно з нормами допустимого струменевого навантаження та падіння напруги в мережі.

Відповідно до ГОСТ 12.1.044 – 84, оцінку пожежної вибухонебезпеки усіх речовин та матеріалів проводять залежно від агрегатного стану: газ, рідина, тверде тіло (пил виділено в окрему групу) [2].

Вимоги щодо конструктивних та планувальних рішень об'єктів, а також інших питань забезпечення їхньої пожежо– та вибухонебезпеки значною мірою визначається категорією приміщень та будівель за вибуховою пожежною та пожежною небезпекою. Визначення категорії приміщення проводиться з урахуванням показників пожежної вибухонебезпеки

речовин та матеріалів, що там знаходяться(використовуються) та їх кількості. Відповідно до ОНТП 24–86 приміщення за вибухо- та пожежною небезпекою поділяються на 5 категорій (А, Б, В, Г, Д) [1, 9]. В основу розрахункового методу визначення категорії вибухопожежної та пожежної небезпеки виробничих приміщень покладено енергетичний підхід, що полягає в оцінці розрахункового надлишкового тиску в порівнянні з допустимим.

Одним із основних принципів у системі попередження пожеж є положення про те, що горіння (пожежа) можливе лише за певних умов: горючої речовини, окислювача та джерела запалювання. Система попередження пожеж включає два основних напрямки: запобігання формуванню горючого середовища і виникнення в цьому середовищі(або внесення) джерела запалювання.

Згідно з ГОСТ 12.1.004 – 91 за потенційною небезпекою викликати пожежі, підсилювати небезпечні фактори пожежі, отруювати навколишнє середовище, впливати на людину через шкіру, слизові оболонки дихальних органів шляхом безпосередньої дії або на відстані речовини і матеріали поділяють на класи: безпечні, негорючі речовини в негорючій упаковці, які в умовах пожежі не виділяють небезпечних продуктів, не утворюють вибухових та (або) пожежонебезпечних, отруйних, їдких, екзотермічних сумішей з іншими речовинами, та небезпечні, що мають властивості проявляти вище перелічені наслідки. Небезпечні властивості можуть проявлятися як за нормальних умов, так і в аварійних, у чистому вигляді, так і у разі взаємодії з матеріалами і речовинами інших категорій, визначених в ГОСТ 19433 – 88 небезпечні речовини слід зберігати у складах I і II ступенів вогнестійкості [2, 6].

В комплексі заходів, що використовуються в системі протипожежного захисту важливе значення має вибір найбільш раціональних способів та засобів гасіння різних горючих речовин та матеріалів.

5.4. Захист населення від надзвичайних ситуацій

Актуальність проблеми природно-техногенної безпеки населення України і її території в остання роки обумовлена тривожною тенденцією зростання числа небезпечних природних явищ, промислових аварій та катастроф, які призводять до значних матеріальних втрат, пошкодження здоров'я та загибелі людей. У зв'язку з цим зростає роль цивільного захисту населення від наслідків надзвичайних ситуацій різного походження [1].

Відповідно до документів щодо заходів цивільної оборони місцеві держадміністрації, виконавчі органи на місцях у межах своїх повноважень забезпечують вирішення питань цивільної оборони, здійснення заходів щодо захисту населення і місцевості під час надзвичайних ситуацій (НС). Керівництво організацій, установ та закладів, незалежно від форм власності і підпорядкування, створює умови для ліквідації наслідків НС, забезпечує своїх працівників засобами індивідуального захисту (ЗІЗ) та проведення при потребі евакуаційних заходів і інші заходи ЦО, передбачені законодавством.

Адміністрацією підприємства проводиться певна робота по забезпеченню цивільного захисту працівників та населення навколишніх населених пунктів. Зокрема створений штаб ЦО підприємства, який очолює директор та ряд служб та формувань по забезпеченню різних галузей і об'єктів захистом від НС [9].

В адміністрації розроблені плани ліквідації аварій та рятувальних невідкладних аварійно-відновних робіт (РНАВР) при різних Нс. Для реалізації цих планів виділяються наявні матеріально-технічні засоби підприємства, та інших організацій чи установ, які розміщені на даній території. Плани ліквідації аварій та аварійно-відновних робіт повинні вводитися в дію відразу ж після отримання сигналу про НС., який поступає по радіо, телебаченню та іншими засобами масової інформації. Дуже важливим є оперативність і швидкість реагування на НС, тому при запізненні значно зростають розміри втрат та можливі жертви серед

населення. Населення, яке попало в епіцентр НС, що підлягає евакуації, отримавши повідомлення про це, повинно неухильно виконувати розпорядження уповноважених осіб, взявши з собою документи, медикаменти, гроші та речі першої необхідності [2].

Для підвищення дієздатності формувань цивільної оборони та рівня захисту населення від НС адміністрації необхідно виділяти кошти для різних служб і підрозділів ЦО, регулярно проводити з персоналом навчання з питань цивільного захисту населення та перевіряти технічну справність і правильність експлуатації всіх потенційно небезпечних об'єктів на території.

Для зниження виробничого травматизму і забезпечення здорових умов праці необхідно дотримуватися ряду вимог:

1. Регулярно проводити інструктаж по техніці безпеки та здійснювати контроль за його дотриманням.
2. Забезпечувати робочим спецодягом, спецвзуттям та захисними пристосуваннями за діючими нормами.
3. Забезпечувати нормальну роботу санітарно-побутових приміщень і контроль за їх утриманням.

Дотримання цих вимог дозволить покращити умови та безпеку праці, а також забезпечить належні санітарно-побутові умови для працівників організацій, установ чи виробничих об'єктів [6, 9].

Профілактика отруєнь. В аварійних ситуаціях, пов'язаних з викидом **діоксинів**, необхідне виконання системи заходів щодо охорони праці особового складу рятувальних та інших формувань. Керівники протиаварійних робіт на об'єктах, що є джерелами забруднення навколишнього середовища діоксинами й ДПС, повинні враховувати фізико-хімічні й токсичні властивості речовин цієї групи, можливість токсичного пилегазовиділення в зоні подиху працюючих, передбачувані рівні забруднення повітря робочої зони й поверхонь діоксинами й ДПС, забезпечення правильної експлуатації індивідуальних засобів захисту.

З усіма працівниками, що беруть участь у ліквідації наслідків аварії з викидом діоксину й ДПС, проводиться спеціальний інструктаж, у ході якого роз'яснюються особливості дії цих речовин, правила підбора й використання засобів індивідуального захисту. Всім членам аварійних бригад видають 2 комплекти натільної бавовняної білизни з шкарпетками, трикотажні рукавички (вкладки), бавовняні куртки й штани (комбінезон), костюми з поливінілхлоридного пластику. Для захисту органів дихання можуть бути використані будь-які противогази з аерозольним фільтром.

При виборі марки ізолюючих костюмів варто орієнтуватися на їхні технічні характеристики. Костюми із пластикату рецептур 80/277 і 80/193 відрізняються морозостійкістю відповідно до -15 і -25°C . Одяг із цих матеріалів простий по конструкції, має мінімальну кількість швів, зручна в роботі. У пневмокостюмах типу ЛГ передбачена подача чистого повітря. Ці костюми можна дегазувати, не знімаючи із працівника.

Комплект КЗП-1 (куртка, штани, плащ-халат) на основі плівкових матеріалів, призначений для захисту при температурі від -20 до 50°C . Цей комплект надягають поверх основного одягу. Прання бавовняних виробів здійснюється в мильному розчині із застосуванням поверхнево-активних речовин. Засоби індивідуального захисту із пластику по закінченні робочої зміни підлягають очищенню шляхом зрошення й протирання 5% розчином харчової соди, ретельному ополіскуванню проточною водою й висушуванню.

Профілактика отруєнь, пов'язаних з проведенням робіт на полях, у садах, виноградниках, оброблених *пестицидами*, забезпечується встановлення строків виходу на оброблені ділянки. При цьому враховується характер робіт (механізованої або ручної), можливість надходження в зону дихання працюючих як самого препарату, так і продуктів його трансформації, проникнення хімічних сполук крізь шкіру при контакті з ґрунтом, рослинами. Строки небезпечного виходу людей для проведення ручних робіт на полях, оброблених пестицидом, варіюють від 3 (для

малотоксичних препаратів міді) до 10 (для високотоксичних фосфорорганічних та хлорорганічних інсектицидів) діб [6, 31].

Для забезпечення суворого дотримання регламентів застосування пестицидів, проведення землекористувачами всіх форм власності заходів захисту рослин, високої якості робіт з хімічними препаратами в Україні створено систему державного контролю в сфері захисту рослин. Вона здійснюється Державною службою рослин Міністерства аграрної політики України.

Держуправління екології на території Львівщини забезпечує здійснення реалізації екологічної політики України, зокрема, щодо: інтегрованого використання природно-ресурсного потенціалу області; забезпечення екологічно-безпечних умов проживання населення; збереження унікальних природних раритетів через різні форми заповідання та створення поліфункціональних заповідних об'єктів; консолідації джерел фінансування з метою реалізації пріоритетних природоохоронних заходів; вдосконалення економічних механізмів природокористування та охорони довкілля [16].

З цією метою виконуються заходи, що мають на меті: поступовий перехід від практики аварійної ліквідації наслідків екологічних порушень до політики попереджувальних дій, спрямованих на їх попередження та мінімізацію; селективне фінансування природоохоронної діяльності, що вимагає концентрації коштів насамперед на пріоритетних напрямках екологічної політики області; впорядкування надрокористування на території області; впровадження низки ефективних заходів щодо збереження та відтворення лісових ресурсів; покращення екологічного стану рік області шляхом будівництва нових та реконструкції і ремонту діючих водопровідно-каналізаційних і очисних споруд; розв'язання питання утилізації та захоронення промислових і побутових відходів шляхом створення підприємницьких структур з переробки та утилізації промислових та побутових відходів, а також будівництва нових та реконструкція наявних полігонів ТПВ.

ВИСНОВКИ

Оцінюючи результати екологічних досліджень забруднення ксенобіотиками (діоксинами, фуранами та хлорорганічними пестицидами) території Львівщини, можна зробити висновок щодо потенційної загрози для довкілля від основних та побічних джерел їх надходжень та необхідності їх регулярного контролювання з метою елімінації цих токсикантів з природного середовища.

1. За результатами підрахунків сумарна емісія діоксинів і фуранів від усіх розглянутих процесів у довкілля дорівнює приблизно 65,8 г ТЕ/рік.

2. Найвища емісія діоксинів та фуранів у повітря спостерігається від виробництва чорних і кольорових металів (1,41 г ТЕ/рік). Так, значення емісії у повітря в цій категорії отримані від вторинного виробництва міді (0,77 г ТЕ/рік) та алюмінію (0,46 г ТЕ/рік) є досить високими, що пояснюється більшим обсягом ПХДД/ПХДФ у викидах цих виробництв.

3. Виробництво теплової та електричної енергії (0,96 г ТЕ/рік) є потужним джерелом емісії ПХДД/ПХДФ у повітря (31% від сумарної) і 87% становить емісія у залишки (відходи) по Львівській області.

4. Львівська область має надзвичайно багату мінерально-сировинну базу, на якій працюють регіональні підприємства-виробники продукції з мінеральної сировини (емісія в повітря 0,54 г ТЕ/рік). Найвищі показники емісії ПХДД/ПХДФ в цій категорії джерел зафіксовано від виробництва вапна та цегли, що пояснюється неякісним контролем викидів у повітря або ж його відсутністю.

5. Викиди діоксинів транспортом становлять 0,16 г ТЕ/рік, причому за останні два роки спостерігається тенденція до зростання їх емісії у м. Львові. У структурі використання палива найбільше використовується

дизельного пального, проте найвищі показники емісії ПХДД/ПХДФ у цій категорії джерел – від використання етильованого бензину.

6. У категорії виробництва та використання хімічних матеріалів і споживчих товарів у Львівській області нам вдалося отримати дані стосовно целюлозно-паперового виробництва. Сумарна емісія від цього джерела в усі розглянуті середовища дорівнює 5,847 г ТЕ/рік (0,012 г ТЕ/рік у повітря, 0,835 г ТЕ/рік у продукт і 5 г ТЕ/рік у залишки).

7. У категорії джерел «Видалення/Захоронення» розглядали процеси поводження з відходами та забруднення діоксинами, передусім гідросфери (5,61-5,95 г ТЕ/рік) та літосфери. Вилучені зі вжитку хлороорганічні гербіциди і пестициди, відпрацьовані трансформаторні оливи становлять значну частку емісії ксенобіотиків у ґрунт.

8. Зменшити емісію діоксинів і фуранів у Львівській області можна шляхом заміни старих систем очищення викидів газів та скидів стічних вод новими на підприємствах переробки металів, підприємствах по виробництву продуктів з мінеральні сировини (виробництво вапна і цегли), целюлозно-паперового виробництва. В секторі транспорту слід зменшувати використання традиційних палив із послідовною заміною їх на альтернативні.

9. Експериментальними дослідженнями, проведеними на території господарств Львівської області спостерігалася присутність залишкових кількостей таких пестицидів: ДДТ (4,4-дихлордифенілтрихлорметилметан) та його метаболіту – ДДД (4,4-дихлоридфенілтрихлорметилметан), ГХЦГ (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан або «гексахлоран»), однак ці кількості не перевищували ГДК (0,2-6,0 мкг/кг). Встановлено, що найвищими цифрами залишкових кількостей пестицидів по Кам'янка-Бузькому районі характеризуються: Неслухівський (Львівський відділ садівництва ІС НААНУ) та Банюнинський (ТзОВ «Нива») населені пункти, а по Жовківському – с. Магерів (територія Львівської філії НДІВПТ ім. Л.

Погорілого) та фермерське господарство Кушпіта Б.О. в с. Куликів, де знаходиться найбільший в районі склад ядо- та отрутохімікатів і добрив.

10. Важливим є проведення подальших експериментальних досліджень щодо вмісту діоксинів та інших ксенобіотиків у елементах довкілля, що дозволить визначити показники їх емісії, подальшого транспортування та оцінити вплив на біоту. Принципи сталого розвитку вимагають від нас виконання певних природоохоронних обов'язків, а критичність ситуації з ксенобіотиками вимагає негайних рішучих дій (контролю) для забезпечення цілісності біологічних і фізичних природних систем, їх життєздатності та глобальної стабільності біосфери.

БІБЛОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Батлук В.А. Основи екології: підручник. Київ: Знання, 2007. 519 с.
2. Гігієнічні характеристики охорони праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу. МОЗ України. К. : Колос, 2008. 34 с.
3. Гончарук Є.Г. Комунальна гігієна. Київ : Здоров'я, 2006. 792 с.
4. Діоксини і людство. Екологія і здоров'я: просвітницька серія. Київ, 2001. Вип. 8. 15 с.
5. Джигерей В.С., Сторожук В.М., Яцюк Р.А. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища Львів: Афіша, 2000. 272 с.
6. Інженерна екологія: навч. посібник / В.В. Снітинський, О.Т. Мазурак, М.А. Саницький, А.В. Мазурак. Львів: Арал, 2010. 374 с.
7. Довкілля Львівської області (2020) : збірник за ред. Зимовіної С.І. Львів: Головне управління статистики у Львівській області, 2021. 135с.
8. Избавить мир от СОЗ: Руководство по Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. UNEP/CHEMICALS/2002/3. 17 с.
9. Житецький В.Ц., Джигерей В.С., Мельников О.В. Основи охорони праці. Навч. посібник. Львів: Афіша. 2000. 341 с.
10. Левчук І. В. Визначення поліхлорованих біфенілів (ПХБ) в оліях та жирах. Інтегровані технології та енергозбереження. 2014. № 1. С. 113–120.
11. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. Подпрограмма ЮНЕП по химическим веществам (Женева, Швейцария, январь 2001 года). 2001. 210 с.
12. Основні показники роботи газового і водопровідного господарства, опалювальних котелень і теплових мереж Львівської області. Статистичний збірник. Л., 2019. С.38.
13. Офіційний сайт Міністерства екології і природних ресурсів України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua>

14. Промисловість Львівської області (2020): збірник. За редакцією Зимовіної С.І. Львів: Головне управління статистики у Львівській області. 2021. 168с.
15. Статистичний щорічник Львівської області (2020): збірник. За редакцією Зимовіної С.І. Львів: Головне управління статистики у Львівській області, 2021. 348с.
16. Якість життя у Львівській області (2020): збірник / За редакцією Зимовіної С.І. Львів: Головне управління статистики у Львівській області, 2021. 104с.
17. Adam Grochowalski. Dioksyny: materjale Miedzynarodowej Konferencji „Dioksyny w przemyśle i srodowisku” (Krakow, 21-22 czerwca 2015). Krakow: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. 2001. S. 1-38.
18. Adam Grochowalski. Nowoczesne metody termiczne jako jedyny, skuteczny sposob utylizacji odpadow niebezpiecznych w tym weterynwryjnych i szpitalnych//Materjale VI Konferencji Noukowej „Dioksyny w przemyśle i srodowisku” (Krakow - Tomaszowice 26-27.09.2012). Krakow: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. 2002. S. 1-13.
19. Chudzik M., Zarchunski A. Zrodla zwjazkow chloroorganicznych zaniczyszczajacych srodowisko. AURA. 2002. № 1. S.4-7.
20. Dioxins Homepage.: <http://www.ejnet.org/dioxin/>.
21. EN 1948 – 3:1996 “Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs- Part 3: Identification and quantification, [Valid from 2006- 0,1- 23]. Brussels : CEN, 2006. 64p. (European standard).
22. Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production. Brussels: CEMBUREAU. The European Cement Association. 1999. 25 p.
23. Falandysz J. Dioksyna i substancje dioksynopodobne. AURA. 2001. № 2. S.19-21.
24. Khrunyk S. Rozpoznanie i ocena ilościowa źródeł emisji dioksyn i furanów od przemysłu regionu Lwowskiego// VIII Konferencja Naukowa „Dioksyny w

- przemysle i srodowisku” (Kraków-Tomaszowice 16-17 czerwca 2005). Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej., 2005. S. 87–99.
25. Makles Z. Niebezpieczne dioksyny. Warszawa: Arkady, 2001. 244 s.
26. Mizera A. Zanieczyszczenia organiczne zagrożeniem stabilności biologicznej hydrosfery// AURA. 2003. № 8. S. 4-6.
27. Olendrzyński K. Kargulewicz I Oszacowanie krajowej emisji dioksyn (PCDD/F) i polichlorowanych bifenyli (PCBs) do powietrza//VI Konferencja Naukowa „Dioksyny w przemyśle i srodowisku” (Kraków - Tomaszowice 26-27.09.2002). Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. 2002. S. 64–75.
28. Rachel’s environment & Health Weekly # 463: Dioxin and Health. <http://www.ejnet.org/rachel/rehw463.htm>.
29. UNEP. 2001. Standardized toolkit for identification of dioxin and furan releases. UNEP Chemicals, Geneva. 152 s.
30. Газові хроматографи. URL: <https://soctrade.ua/obladnannya/perkinelmer-ukr/chromatography/gazovi-xromatografi/>.
31. Пестициди – Екологія. Право. Людина. URL : <http://epl.org.ua/environment/pestytydy/>