

ПОЛІХЛОРОВАНИ БІФЕНІЛИ У НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТА МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

Хижняк С. В., Войціцький В. М., Корнієнко В. І.

ВСТУП

Важливою проблемою сьогодення залишається забруднення довкілля екотоксикантами, що являє собою привнесення нових нехарактерних для довкілля фізико-хімічних і біологічних агентів або перевищення в досліджуваній період природного середньо-багаторічного рівня вмісту цих агентів, що може привести до негативних наслідків для біоти¹.

Серед чисельних різноманітних токсичних речовин природного чи антропогенного походження, які забруднюють об'єкти довкілля (повітря, воду, ґрунт і біоту), особливо небезпечними є сполуки, які віднесені Стокгольмською конвенцією 2001 р. до стійких органічних забрудників (СОЗ), так званої «брудної дюжини»². Вони здатні переноситися атмосферним повітрям із подальшим осадженням на різноманітних об'єктах, накопичуватись в живих організмах, що може мати значні негативні наслідки для здоров'я людини та довкілля.

Серед СОЗ одними з найбільш поширеними є група поліхлорованих біфенілів (ПХБ, англ. PCB) – це структурно та хімічно близькі сполуки до складу яких входять атоми Хлору. Група ПХБ, яка містить 209 конгенерів, у відповідності до токсикологічних властивостей, поділяється на: 1) діоксиноподібні ПХБ (ДП-ПХБ, англ. dl-PCB) – це 12 конгенерів, що мають просторову та електронну структуру, а також токсикологічні властивості, подібні поліхлорованим дибензо-*п*-діоксином (ПХДД, англ. PCDD) та поліхлорованим дибензофуранам (ПХДФ, англ. PCDF); 2) інші ПХБ – недіоксиноподібні ПХБ (НДП-ПХБ, англ. ndl-PCB), не проявляють діоксиноподібну токсичність. Як забрудники ПХБ на

¹Жирнов В.В., Савченко Д.А. Біоконверсія відходів: підручник. К.: ДДП «Експо-Друк», 2017. С. 3.

²Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі. К.: СПД «Вальд», 2001. С. 4.

сьогодні ідентифікуються в тих же компонентах глобальної екосистеми, що і діоксини.

Моніторинг ПХБ у повітрі, воді та ґрунті є обов'язковим у багатьох країнах внаслідок їх високої небезпеки для довкілля та здоров'я населення. Для оцінки рівнів забруднення різних об'єктів використовуються санітарно-гігієнічні нормативи: гранично допустима концентрація (ГДК), максимально допустимий рівень (МДР), допустима добова доза (ДДД), допустима тижнева доза (ДТД). На даний час при оцінці стану довкілля та визначення вмісту ПХБ у повітрі, воді, ґрунті, біоті, продуктах харчування, кормах для тварин і питній воді провідна роль належить хроматографічним аналітичним методам.

1. Загальна характеристика поліхлорованих біфенілів як токсикантів

Поліхлоровані біфеніли (ПХБ, англ. PCB) відносяться до класу ароматичних сполук, що складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних через між'ядерний зв'язок С–С і заміщених від одного до десяти атомами Хлору в *орто*-, *мета*- або *пара*- положеннях (рис. 1).

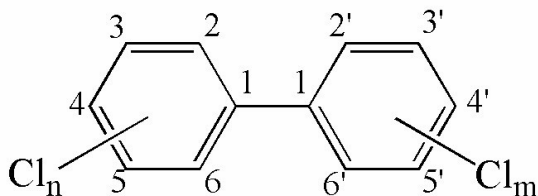


Рис. 1. Структурна формула поліхлорованих біфенілів

Примітка: положення атомів Хлору (Cl) показано схематично, їх кількість $n, m = 0-5$

Існує 209 індивідуальних конгенерів ПХБ, що відрізняються числом і положенням атомів Хлору в молекулі, які мають формулу $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (n – лежить в межах 0 – 10). Основні групи ПХБ: 1) *орто*-незаміщені (не містять атомів Хлору в *орто*-положенні); 2) *орто*-заміщені. Сполуки, що не містять атоми Хлору в *орто*-положеннях молекули (*орто*-незаміщені ПХБ), можуть мати енергетично найбільш вигідну планарну конфігурацію, зокрема ПХБ77, ПХБ12 та

ПХБ169 володіють високою діоксиноподібною токсичністю³. Сполуки з одним атомом Хлору в *орто*-положенні (*моно-орто*-заміщені ПХБ) мають відхилення від планарної конфігурації, а їх діоксиноподібна токсичність менша. На Рис. 2 представлена структура 12 ДП-ПХБ.

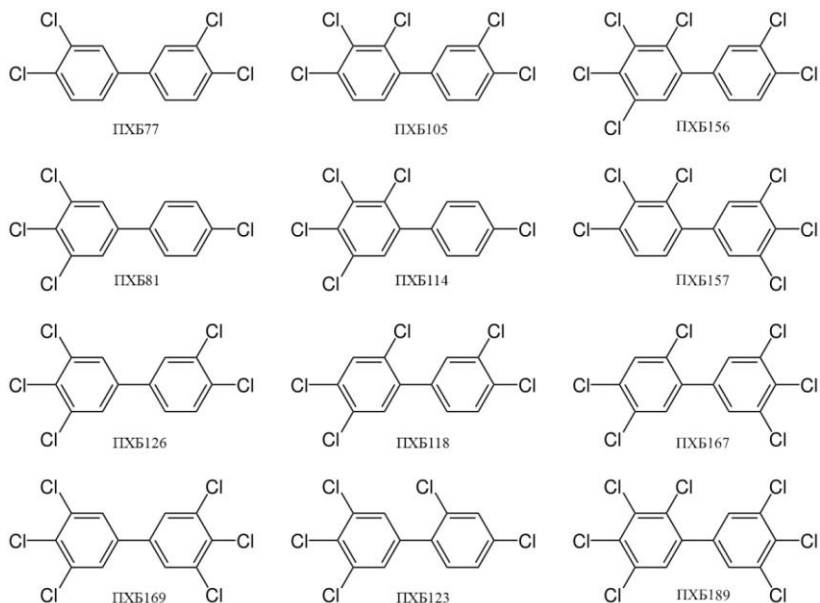


Рис. 2. Структурна формула 12 діоксиноподібних ПХБ

Примітка: ПХБ77–3,3',4,4'-тетрахлорбіфеніл; ПХБ105 – 2,3,3',4,4'-пентахлорбіфеніл; ПХБ156 – 2,3,3',4,4',5-гексахлорбіфеніл; ПХБ81 – 3,4,4',5-тетрахлорбіфеніл; ПХБ114 – 2,3,4,4',5-пентахлорбіфеніл; ПХБ157–2,3,3',4,4',5'-гексахлорбіфеніл; ПХБ126–3,3',4,4',5-пентахлорбіфеніл; ПХБ118 – 2,3',4,4',5-пентахлорбіфеніл; ПХБ167 – 2,3',4,4',5,5'-гексахлорбіфеніл; ПХБ169 – 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбіфеніл; ПХБ123 – 2',3,4,4',5-пентахлорбіфеніл; ПХБ189 – 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбіфеніл.

ПХБ з двома і більше атомами Хлору в *орто*-положенні молекули приймають глобулярну конфігурацію і володіють низькою токсичністю. Вони можуть спричинити нейротоксичні та

³McKinney J.D., Gottschalk K.E., Pedersen L. The polarizability of planar aromatic systems. An application to polychlorinated biphenyls (PCB's), dioxins and polyaromatic hydrocarbons. *J. Mol. Struct.* 1983. 105 (3-4). P. 433.

імунотоксичні ефекти, але у концентраціях, які набагато вищі, у порівнянні з діоксинами⁴.

ПХБ масово виробляли і використовували, починаючи з 30-х років минулого сторіччя. На сьогодні виробництво ПХБ практично повністю припинено у всьому світі. Незважаючи на поступове скорочення застосування ПХБ у господарській діяльності, вони продовжують забруднювати навколишнє середовище і, на даний час, ці токсичні продукти поширилися по всій Земній кулі.

ПХБ використовувалися як діелектричні рідини в трансформаторах і конденсаторах, теплоносії (у тому числі як холодоагенти), мастила, стабілізуючі добавки в гнучких полівінілхлоридних покриттях електричних проводів, як присадки до пестицидів, замазки, клеї, мастики, фарби.

Основні шляхи потрапляння ПХБ у довкілля пов'язані як з їх використанням, так і утилізацією, зокрема⁵:

– випаровування внаслідок застосування холодоагентів, фарб, лаків, клеїв, розчинників, пластифікаторів та наповнювачів у пластмасах;

– виділення при спалюванні побутових і промислових відходів, при займанні промислового обладнання (особливо масляних трансформаторів і конденсаторів, мастил тощо які містять ПХБ);

– витоки із промисловими відходами та звалищ (смітників).

Для всього живого небезпечні не тільки самі ПХБ. При виробництві цих речовин, їх застосуванні і термічному знешкодженні (при температурах 500 – 1300 ° С) утворюються діоксини.

Характер і динаміка розподілу ПХБ в навколишньому середовищі багато в чому визначаються їх фізичними властивостями, такими як хімічна інертність, досить висока щільність парів і здатність до сорбції на частинках. При цьому, їх можна виявити майже скрізь: у повітрі, ґрунті, воді, донних осадах, у тканинах риб, тварин, молоці, овочах тощо.

⁴Leonards P. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels. Vrije Universiteit. Academisch Proefschrift. Amsterdam, 1997. P. 120-124.

⁵Чмиль В.Д. Организация и осуществление в Украине контроля за содержанием диоксинов и полихлорированных бифенилов в продовольственном сырье, пищевых продуктах и кормах в соответствии с нормативами Европейского Союза. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*. 2015. 3. С. 88–89.

ПХБ потрапляють у атмосферне повітря в результаті викидів при спалюванні побутових і промислових відходів, займанні промислового обладнання. Хоча ПХБ знаходяться в повітрі у відносно невеликій кількості, але цей шлях виступає основним маршрутом для їх глобального транспорту.

Потрапляння ПХБ до ґрунту може відбуватись внаслідок осадження твердих частинок на поверхні ґрунту та рослин, а також в результаті використання забруднених стічних вод на сільськогосподарських полях чи при затопленні цими водами пасовищ. Відносно низька леткість, мала розчинність у воді, висока сорбційна здатність – є основними властивостями, завдяки яким ПХБ накопичуються в ґрунті і донних осадах водою. Стосовно ґрунту: ПХБ здатні зв'язуватися з його компонентами і це зменшує їх біологічну рухливість (накопичування у рослинах). Забруднення ґрунтів може призводити до знищення живих організмів та повної втрати ґрунтами її природних властивостей⁶.

Незважаючи на ліпофільність ПХБ (погану розчинність у воді), значне джерело цих сполук для довкілля – це гідросфера. Осаджені із атмосферного повітря, на поверхні океанів, озер, та річок сполуки адсорбуються на частинках, які зважені у воді. Крім того, забруднення води та донних осадів може відбуватись і за рахунок надходження забруднених стоків чи змивання у воду забруднених ґрунтів чи промислових відходів.

Особлива небезпека цих сполук для довкілля полягає в тому, що вони надзвичайно стійкі до хімічного та біологічного розкладання, зберігаються в навколишньому середовищі протягом десятиліть. Накопичення ПХБ в організмах зростає протягом усього їх життя та є більшим для організмів, які займають вищий трофічний рівень. У зв'язку з цим, ПХБ здатні переноситись харчовими ланцюгами (водорості – планктон – риби – людина, ґрунти – рослини – травоядні тварини – людина)⁷.

Основне джерело накопичення ПХБ в біосфері – це забруднення мікропластиком. ПХБ концентруються в морському середовищі,

⁶Безвозюк І.І., Петрук Р.В., Мельник Т.В. Аналіз властивостей деяких стійких органічних забруднювачів. *Наукові праці ВНТУ*. 2014. 3. С. 4.

⁷Безвозюк І. І., Петрук Р. В., Мельник Т. В. Аналіз властивостей деяких стійких органічних забруднювачів. *Наукові праці ВНТУ*. 2014. 3. С. 4.

оскільки прісноводними річками вони транспортуються із наземного в морське середовище⁸.

В біосфері ПХБ здатні розкладатися під дією сонячного світла, певними бактеріями шляхом відновленого дехлорування або окиснення ферментами, зокрема, діоксигеназою, у еукаріот можуть окислюватися ферментом P₄₅₀-оксидоредуктазою. В навколишньому середовищі ПХБ повільно розкладаються, а їх період напіврозпаду залежить від рівня хлорування і становить в середньому 10–15 років⁹.

Оскільки ПХБ відносяться до класу хлорорганічних сполук та характеризуються високою розчинністю в жирах, тому підвищується ризик надходження цих речовин до продуктів харчування та продовольчої сировини. Для наземних тварин вживання забруднених кормів розглядається як основний фактор потрапляння ПХБ до організму¹⁰.

Інгаляційні та водні шляхи не відмічаються як основні джерела експозиції ПХБ наземними тваринами. У зв'язку з цим, використання територій із забрудненими ґрунтами в якості пасовищ може призвести до накопичення речовин в жирових тканинах тварин та птахів. Поглинання ПХБ рибою відбувається через зябра чи при споживанні забрудненої їжі. Накопичується ПХБ переважно в жировій тканині та печінці.

Майже 90% надходження ПХБ до організму людини відбувається внаслідок вживання харчових продуктів тваринного походження, а дві третини із цих продуктів складає м'ясо та молочні продукти. Важливим джерелом надходження ПХБ до організму людини може бути і риба. Харчові продукти з високим вмістом діоксинів та ДП-ПХБ: молоко та молочні продукти, м'ясо, домашня птиця, яйця, риба,

⁸Piao, Wang mu W., Liu H., Chen F., Xia J. Research on ecotoxicology of microplastics on freshwater aquatic organisms. *Environmental Pollutants and Bioavailability*. 2019. 31 (1). P. 133-134. doi:10.1080/26395940.2019.1580151.

⁹Бондар О.І., Риженко Н.О., Федоренко Є.О., Стрілець Р.О. Небезпечні властивості поліхлорованих дифенілів та екологічно обґрунтоване поводження з ПХД в Україні. *Екологічні науки*. 20. 1 (28). С. 10. doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.1

¹⁰Malisch R., Kotz A. Dioxins and PCBs in feed and food – Review from European perspective. *Sci. Total Environ.* 2014. 491 – 492. P. 6-7. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.022.

тваринні жири. Зелені овочі, фрукти та зернові містять найменшу кількість цих сполук¹¹.

Вміст конгенерів ПХБ визначається у різних компонентах екосистем¹². При цьому, гранично допустима концентрація ПХБ, як правило, встановлюється для суміші індивідуальних ПХБ, що містять від 3 до 8 атомів Хлору (табл. 1).

Таблиця 1

Значення гранично допустимої концентрації (ГДК) для суміші ПХБ в об'єктах навколишнього середовища та питній воді

Об'єкт	Величина ГДК
Атмосферне повітря	1 мкг/м ³
Повітря робочої зони	1 мкг/м ³
Водні об'єкти господарського і культурно-побутового використання	1 мкг/дм ³
Питна вода:	
– монохлорбіфеніли	1 мкг/дм ³
– дихлорбіфеніли	1 мкг/дм ³
– трихлорбіфеніли	1 мкг/дм ³
– пентахлорбіфеніли	1 мкг/дм ³
Ґрунт:	
– монохлорбіфеніли	0,02 мг/кг
– дихлорбіфеніли	0,03 мг/кг
– трихлорбіфеніли	0,06 мг/кг
– пентахлорбіфеніли	0,1 мг/кг

Шляхи впливу ПХБ на живу клітину дуже складні і представляють собою ряд послідовних подій на молекулярному рівні, які призводять до змін у регуляції роботи генів і в життєдіяльності клітин¹³. Потрапляючи до організму, ПХБ добре

¹¹Malisch R., Kotz A. Dioxins and PCBs in feed and food – Review from European perspective. *Sci. Total Environ.* 2014. 491 – 492. P. 6 – 7. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.022.

¹²Бондар О.І., Риженко Н.О., Федоренко Є.О., Стрілець Р.О. Небезпечні властивості поліхлорованих дифенілів та екологічно обґрунтоване поводження з ПХД в Україні. *Екологічні науки.* 2020. № 1 (28). С. 14-15. doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.1

¹³Безвозюк І.І., Петрук Р.В., Мельник Т.В. Аналіз властивостей деяких стійких органічних забруднювачів. *Наукові праці ВНТУ.* 2014. 3. С. 4.

всмоктуються у шлунково-кишковому тракті, у легенях, проникають через шкіру та накопичуються переважно у жировій тканині. Ці речовини діють на ендокринну систему, руйнуючи її; мають гормоноподібну дію. Однак, не будучи справжніми гормонами, порушують нормальне функціонування ендокринної системи¹⁴. Механізм естрогенної активності поки ще повністю не вивчений.

Відомо, що ПХДД/ ПХДФ та ДП-ПХБ діють за загальним механізмом, який обумовлює зв'язування з цитоплазматичним рецепторним білком (арил-вуглеводневий рецептор, AhR) – життєво важливим фактором транскрипції в клітинах. Діоксини та ДП-ПХБ, при дії на організм людини та тварин, проявляють гонадотропні, гепатотоксичні та ембріотоксичні ефекти, водночас, доведено їх канцерогенні властивості¹⁵.

Таким чином, потрапляння діоксиноподібних сполук у довкілля, особливо до сільськогосподарських угідь (рілля, сіножаті, пасовища тощо) та різноманітних водойм, призводить до забруднення джерел питної води, кормів для тварин та продуктів харчування, що серйозно негативно впливає на здоров'я людей, зокрема, на імунну систему, гормональні системи (особливо статевого розвитку), ембріональний розвиток – здатність уражати нервову систему плоду.

Сучасні методи та підходи, які використовуються при аналізі об'єктів довкілля, продуктів харчування та кормів на вміст ПХБ, дозволяють визначити їх незалежно від характеру природної матриці.

2. Методи визначення поліхлорованих біфенілів

Для проведення моніторингу довкілля на вміст ПХБ необхідні сучасні фізико-хімічні методи аналізу. Поширеними апробованими і рекомендованими методами визначення ПХБ в об'єктах довкілля (повітрі, воді, ґрунті), продуктах харчування і кормах – є методи хроматографії. Ці методи розділення суміші речовин полягають в різній взаємодії компонентів досліджуваної суміші з рухомою і

¹⁴Viluksela M., Stahl B.U., Birnbaum L.S., Schramm K.W., Ketrup A., Rozman K.K. Subchronic/chronic toxicity of a mixture of four chlorinated dibenzo-p-dioxins in rats. I. Design, general observations, hematology and liver concentrations. *Toxicology and applied pharmacology*. 1998. 151 (1). P. 59. doi:10.1006/taap.1998.8384.

¹⁵Tuomisto J. Dioxins and dioxin-like compounds: toxicity in humans and animals, sources, and behaviour in the environment. *WikiJournal of Medicine* 2019. 6(1). P. 14-16. doi:10.15347/WJM/2019.008.

нерухомою фазами, що не змішуються в динамічних умовах¹⁶. Методи хроматографії використовуються, в першу чергу, для розділення, ідентифікації, очищення та контролю чистоти хімічних речовин, навіть з близькими фізико-хімічними властивостями.

Саме хроматографічні методи внаслідок достатньої чутливості, точності, роздільної здатності, відтвореності, інформативності, продуктивності та ряду інших показників здатні вирішувати будь-яку проблему, яка пов'язана з визначенням ПХБ у природних і біологічних об'єктах, враховуючи можливість розділення на хроматографічних колонках відомих на сьогодні конгенерів ПХБ (рис. 3).

Домінуючими, при визначенні ПХБ, є газова хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/МС), газова хроматографія з електрон-захватним детектуванням (ГХ/ЕЗД), що є селективною до галогенвмісних речовин¹⁷. Названі методи дозволяють визначити ПХБ незалежно від характеру природної матриці, а їх вибір залежить від поставленої мети дослідження. Для сумарного або групового визначення представників ПХБ, використовують відносно нескладні методи. При кількісному визначенні токсичних представників ПХБ у конкретному зразку, застосовуються більш складні методи, що полягають у конгенер-специфічній ідентифікації.

Зокрема, при визначенні *орто*-незаміщених ПХБ використовують, як правило, газову хроматографію з високороздільною мас-спектроскопією (ГХ-ВРМС), а моно-*орто*-заміщених – газову хроматографію з низькороздільною мас-спектроскопією (ГХ-НРМС).

Визначення НДП-ПХБ може бути проведено газовою хроматографією з електрон-захватним детектором (ГХ-ЕЗД), поєднанням газової хроматографії з низькороздільною мас-спектроскопією (ГХ-НРМС), високороздільною мас-спектроскопією (ГХ-ВРМС) та тандемною мас-спектроскопією (ГХ-МС/МС).

¹⁶Войціцький В.М. Хижняк С.В., Грищенко В.А., Томчук В.А., Баранов Ю.С. Аналітичні методи досліджень. Хроматографічні та електрофоретичні методи аналізу: теоретичні основи й методики: навчальний посібник. К.: ЦП «Компринт», 2017. С. 17 -20.

¹⁷Левчук І.В. Визначення поліхлорованих біфенілів в оліях та жирах. *Інтегровані технології промисловості*. 2014. 1. С. 116.

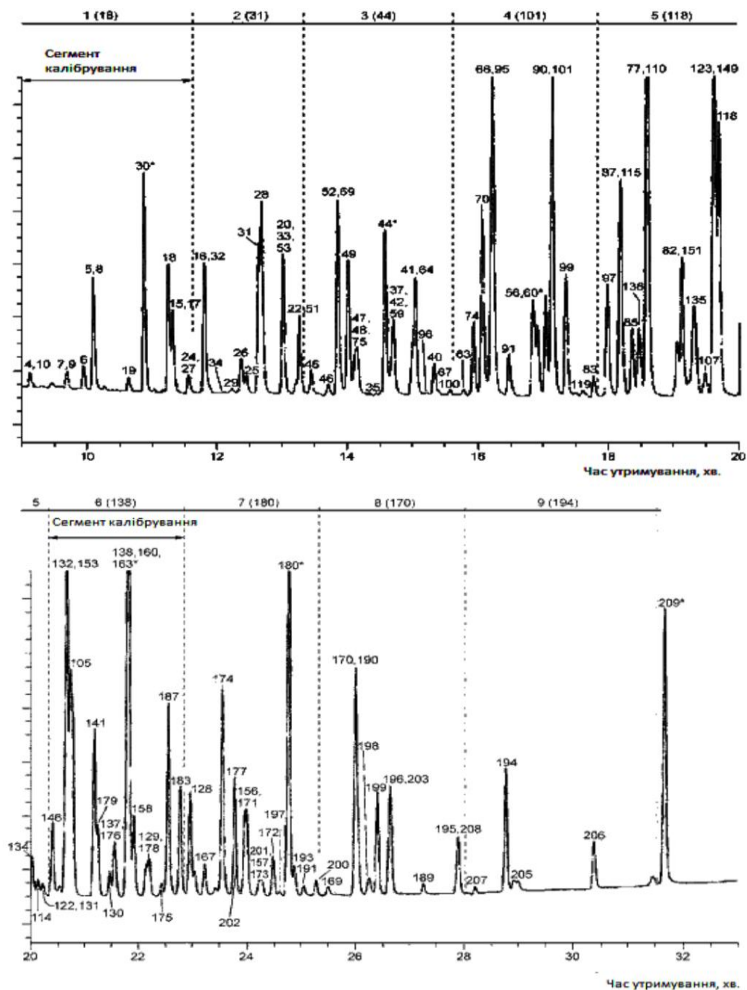


Рис. 3. Хроматограма суміші стандартів ПХБ Aroclors® 1242, Aroclors® 1254, Aroclors® 1260, яка включає 209 цих сполук¹⁸

Примітка: над піками хроматограми ПХБ вказані номери цих сполук за IURAC;

* – номери ПХБ, які використовуються для калібрування (стандарти).

¹⁸СОУ ІЕС 61619 – 37552991 – 1:2017. Рідини ізоляційні. Визначення забруднення поліхлорованими біфенілами (PCB) методом газової хроматографії на капілярній колонці. С. 10.

На хроматографічній колонці ПХБ не розділяються на індивідуальні ізомери, а елюються у вигляді кластерів, які рідко досягають базової лінії. Для градування використовують різні суміші «Арохлор», щоб підібрати для проби, яка аналізується. Ідентифікація здійснюється виключно за часом утримування. Тобто, при визначенні індивідуальних конгенерів необхідно конгенер-специфічне визначення ПХБ.

Моніторинг щодо кількості ПХБ в продуктах харчування і кормах полягає у використанні різних підходів: методів скринінгу та підтверджуючих методів¹⁹.

Методи скринінгу – використовуються з метою визначення зразків із вмістом ПХДД/ПХДФ та ПХБ, які перевищують максимально допустимі рівні.

Для проведення лабораторних випробувань методами скринінгу використовують:

- 1) біоаналітичні методи (клітинний, рецепторний чи імуоферментний аналіз);
- 2) газову хроматографію з низькороздільним мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/НРМС).

Під час лабораторних випробувань методами скринінгу здійснюють порівняння аналітичного результату з пороговим значенням, що забезпечує можливість прийняття рішення щодо можливого перевищення максимально допустимих рівнів ПХДД/ПХДФ та ПХБ чи рівня їх дії. Концентрацію ПХДД/ ПХДФ, а також суми ПХДД/ПХДФ і ДП-ПХБ у зразках, щодо яких існує підозра невідповідності максимально допустимим рівням, визначають або підтверджують внаслідок проведення підтверджуючих методів.

У разі застосування біоаналітичних методів скринінгу результат подається в біоаналітичних еквівалентах (BEQ), а фізико-хімічних методів – в токсичних еквівалентах (TEQ). Кількісно виражені результати свідчать про відповідність, невідповідність чи перевищення рівнів вмісту ПХДД/ ПХДФ та ДП-ПХБ.

¹⁹Методи відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів діоксинів, діоксиноподібних поліхлорованих біфенілів та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів у деяких харчових продуктах для цілей державного контролю: Наказ Мін. Економіки України від 24.09.2021 № 610-21 / Верховна Рада України: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1480-21#n14>

Скринінгові методи не використовують для оцінки фонових рівнів чи оцінки надходження (споживання) населенням цих забрудників.

Підтверджуючі методи – використовуються для ідентифікації та кількісного визначення максимально допустимих рівнів ПХДД/Ф та ПХБ, а також для встановлення типів конгенерів з метою ідентифікації джерела потенційного забруднення.

Ці методи дають змогу однозначно ідентифікувати та кількісно визначити вміст ПХДД/ ПХДФ і ПХБ в зразку та дозволяють ідентифікувати конгенери та контролювати їх максимальні рівні. Крім того, підтверджувати результати, отримані методами скринінгу.

Результати підтверджуючих методів використовують для таких цілей: визначення низьких фонових рівнів у рамках моніторингу; оцінки експозиції населення; створення бази даних для потенційної переоцінки рівнів дії та визначення максимально допустимих рівнів ПХДД/ПХДФ та ПХБ. Підтверджуючі методи мають важливе значення для встановлення типів конгенерів для ідентифікації джерела потенційного забруднення.

Для проведення лабораторних випробувань підтверджуючими методами використовують метод газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності – ГХ-ВРМС (GC-HRMS). Для підтвердження відповідності або невідповідності максимально допустимим рівням ПХДД/ ПХДФ та ДП-ПХБ використовують метод газової хроматографії з тандемним мас-спектрометричним детектуванням – ГХ-МС/МС (GC-MS/MS).

Для встановлення відповідності харчових продуктів, кормів, побічних продуктів тваринного походження установленим вимогам законодавства керуються величинами максимально допустимих рівнів сумарної кількості діоксинів, сумарної кількості діоксинів і ДП-ПХБ, сумарної кількості НДП-ПХБ, які установлені ДСанПіН²⁰.

Скринінгові та підтверджуючі методи повинні застосовуватись лише для контролю певної матриці, якщо методи є досить чутливими для виявлення максимального рівня вмісту ПХДД/ ПХДФ, ПХБ. Ці

²⁰Державні санітарні правила і норми «Максимально допустимі рівні окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах», затверджені наказом МОЗ України від 13 травня 2013 року № 368 (у редакції наказу МОЗ України від 22 травня 2020 року № 1238).

методи є обов'язковими в Україні для акредитованих лабораторій, державних інспекторів Держпродспоживслужби; операторів ринку²¹.

Для визначення вмісту ПХБ в об'єктах довкілля (повітрі, воді, ґрунті, біоті), а також в харчових продуктах, кормах та питній воді розроблено та затверджено цілий ряд конкретних методик які рекомендовані для використання в країнах ЄС. Зокрема, деякі з них гармонізовані та рекомендовані Держспоживстандартом України (Національні стандарти України). Для прикладу, запропоновано ряд методик визначення вмісту ПХБ у воді, ґрунах та харчових продуктах.

При визначенні ПХБ у природній, стічній та питній воді²²: за допомогою вуглеводневого розчинника зі зразків води методом «рідина – рідина» екстрагують ПХБ, концентрують, а за необхідності очищують. Отримані проби екстрактів, які містять ПХБ, аналізують методом газової хроматографії із застосуванням електрон-захватного детектора (ЕЗД) або, за необхідності, мас-спектрометричного детектора (МСД). Якісно і кількісно визначають ПХБ порівнюючи відносні часи утримування і відносні площі (або висоти) піків досліджуваних ПХБ щодо стандартів.

При визначенні ПХБ у ґрунтах²³: зразок ґрунту екстрагують вуглеводневим розчинником, концентрують і очищують. Проби екстрактів, які містять ПХБ, аналізують методом газової хроматографії, застосовуючи електрон-захватний детектор (ЕЗД) чи, за необхідності, мас-спектрометричний детектор (МСД). Визначають ПХБ якісно і кількісно порівнянням відносних часів утримування і відносних площ піків (або висот піків) щодо стандартів.

Визначенні ПХБ у харчових продуктах (молоко, м'ясо, риба та продукти з них, жовтки яєць) проводять згідно²⁴. Після попередньої

²¹Методи відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів діоксинів, діоксиноподібних поліхлорованих біфенілів та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів у деяких харчових продуктах для цілей державного контролю: Наказ Мін. Економіки України від 24.09.2021 № 610-21 / Верховна Рада України: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1480-21#n14>

²²ДСТУ ISO 6465-2002. Якість води. Визначення вмісту окремих хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів і хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстрагування (рідина-рідина). С. 1–12.

²³ ДСТУ ISO 10382:2004. Якість ґрунту. Визначення хлорорганічних пестицидів та поліхлорбіфенілів газо-хроматографічний метод з детекцією захоплення електронів. С. 1–14.

²⁴ ДСТУ EN 1528 – 1 – 4 – 2002. Продукти харчові жирові. Визначення пестицидів і поліхлорованих біфенілів (ПХБ). С. 1–13.

підготовки зразків жирових продуктів з них екстрагують органічними розчинниками ПХБ, концентрують, очищують і методом газової хроматографії з використанням електрон-захватного детектора (ЕЗД), а, за необхідності, мас-спектрометричного детектора (МСД), проводять якісне і кількісне визначення ПХБ, порівнюючи щодо стандартів.

Перелік контрольованих забруднювачів в об'єктах навколишнього середовища постійно розширюється, що, в свою чергу, вимагає удосконалення методів і розробки нових методик вимірювань, які дозволять визначати з необхідною точністю і надійністю небезпечні для людини сполуки. Очевидно, що створення ефективної системи екологічного моніторингу стає все більш складною і багатоплановою проблемою.

В реальних умовах біологічні об'єкти довкілля, зокрема людина, переважно піддаються складним сумішам потенційно шкідливих сполук. Токсичність сумішей неможливо оцінити шляхом простого додавання кількості або концентрації всіх хімічних речовин у суміші. Стосовно ПХБ, існують великі відмінності в токсичності, властивостях біоаккумуляції та біотрансформації для різних конгенерів ПХБ. Для порівняння біологічної активності різних конгенерів ПХБ запропоновано підхід фактора токсичної еквівалентності (Toxic Equivalent Factor, TEF)²⁵. TEF визначають за встановленими Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) критеріям, з використанням різних біологічних моделей.

Для розрахунку TEF використовують або величини напівлетальної дози (ЛД₅₀), що характеризують гостру токсичність, або параметри, які характеризують канцерогенну дію чи інші. Нові дослідження, що проводяться, впливають на критерії для призначення TEF. Ці дані постійно оновлюються для отримання більш точної інформації, оскільки існує ряд невизначеностей, щодо кінетики, адитивності, видових відмінностей та залежності доза-відповідь²⁶. Остання переоцінка WHO-TEF була проведена експертною групою ВООЗ у 2005 році.

²⁵Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*. 1998. 106 (12). P. 778.

²⁶Van den Berg M., Peterson R. E., Schrenk D. Human risk assessment and TEFs. *Food Additives and Contaminants*. 2000. 17 (4). P. 349–352. doi:10.1080/026520300283414.

Підхід TEF використовує основне припущення про адитивність хімічних сполук, що враховує їх хімічну структуру та вплив. ПХДД/ПХДФ та деякі конгенери ПХБ мають подібні токсичні та біологічні ефекти, які опосередковуються через рецептор арильних вуглеводнів (AhR). Оскільки вважається, що ці сполуки діють за загальним механізмом, а вони зустрічаються у доквіллі, їжі та тканинах людини у вигляді сумішей, тому, зазвичай, їх оцінюють і регулюють як клас. Відповідно до цього підходу, токсичність певного з конгенерів ПХБ виражається щодо активності 2,3,7,8-ТХДД. Це – еталон, найтоксичніший діоксин, для якого TEF прийнято за одиницю. Рекомендовані ВООЗ міжнародні коефіцієнти токсичності конгенерів ПХБ (табл. 2) щодо 2,3,7,8-ТХДД (WHO-TEF).

Таблиця 2

**Фактор токсичної еквівалентності (WHO-TEF)²⁷
для діоксиноподібних ПХБ відносно 2,3,7,8-ТХДД**

Група конгенерів ПХБ	Конгенер	Значення WHO-TEF
	2,3,7,8-ТХДД	1,0
<i>Не-орто</i> -заміщені	ПХБ 77	0,0001
	ПХБ 81	0,0003
	ПХБ 126	0,1
	ПХБ 169	0,03
<i>Моно-орто</i> -заміщені	ПХБ 105	0,00003
	ПХБ 114	0,00003
	ПХБ 118	0,00003
	ПХБ 123	0,00003
	ПХБ 156	0,00003
	ПХБ 157	0,00003
	ПХБ 167	0,00003
	ПХБ 189	0,00003

²⁷Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci.* 2006. 93(2). P. 234. doi:10.1093 / toxsci / kfl055.

На відміну від токсичних ПХБ, які зазвичай діють адитивно, сполуки з меншою токсичністю можуть проявляти частковий антагонізм, що може призвести до переоцінки загальної токсичності. Це необхідно враховувати при дослідженні суміші ПХБ, особливо НДП-ПХБ²⁸.

Підхід ТЕФ був розроблений, щоб оцінити токсичність ДП-ПХБ, як і інших забруднювачів навколишнього середовища, з адитивними ефектами. Однак, використання значень ТЕФ для оцінки абіотичних матриць (грунт, осад та вода) є проблематичним, оскільки значення ТЕФ переважно розраховуються при дослідженні за перорального прийому.

Для оцінки токсичності суміші діоксинів та діоксиноподібних сполук використовують показник – токсична еквівалентність (ТЕQ), який визначається сумою концентрацій окремих сполук (C_i) помножених на їх відносну токсичність (TEF_i):

$$TEQ = \sum_{i=1}^n [C_i \times TEF_i]$$

де, i – номер сполуки, n – кількість сполук.

Тобто, для оцінки токсичності суміші виражених у токсичних еквівалентах (ТЕQ) концентрації окремих сполук у зразку необхідно помножити на відповідний коефіцієнт токсичної еквівалентності (ТЕF), встановлений ВООЗ, та додати отримані значення вмісту кожного окремого конгенера для отримання загальної сумарної концентрації ПХДД/ПХДФ та ДП-ПХБ. Показник ТЕQ застосовується лише для діоксиноподібних ефектів, опосередкованих AhR. Деякі токсичні ефекти (особливо ПХБ) можуть бути незалежними від AhR і вони не враховуються при використанні ТЕQ.

Значення ТЕQ використовуються для характеристики ризиків та управління. Оцінка ризику – це процес, за допомогою якого оцінюється ймовірність певного несприятливого впливу, наприклад, забруднення навколишнього середовища. Одна із проблем при оцінці ризику – це складний характер сумішей хімічних речовин у навколишньому середовищі.

²⁸Tuomisto J. Dioxins and dioxin-like compounds: toxicity in humans and animals, sources, and behaviour in the environment. *WikiJournal of Medicine* 2019. 6(1). P. 7. doi:10.15347/WJM/2019.008.

Оцінки екологічного ризику проводяться з метою захисту здоров'я людей та довкілля і часто використовуються для сприяння дотримання передбачених норм чи при оцінці загрози забруднення.

3. Стратегія ЄС щодо контролю поліхлорованих біфенілів довкіллі та продуктах харчування, шляхи її запровадження в Україні

Стратегія ЄС полягає у комплексному та систематичному підході до контролю діоксинів та ПХБ, що ґрунтується на двох основних принципах²⁹:

- 1) скорочення присутності діоксинів та ПХБ у навколишньому середовищі;
- 2) скорочення вмісту діоксинів та ПХБ у кормах та харчових продуктах. У стратегії ЄС перераховані заходи щодо зменшення присутності діоксинів та ПХБ у навколишньому середовищі у короткостроковій та довгостроковій перспективі.

Ключові напрямки включають ідентифікацію небезпеки (джерела), оцінка ризику, управління ризиком, хіміко-аналітичні дослідження, інформованість громадськості, співпраця з міжнародними організаціями та розробка довідкових та методичних документів.

В довгостроковій перспективі передбачається також накопичення та аналізування даних щодо встановлення зв'язку між забрудненням довкілля та станом здоров'я населення, впровадження програм моніторингу.

Основним джерелом впливу як діоксинів, так і ПХБ на людину є харчові продукти тваринного походження. Встановлення максимально допустимих рівнів (МДР) для цих речовин не дозволяють допускати сильно забруднені харчові продукти та корма на ринок. Встановлення таких меж є необхідним інструментом для уніфікованого застосування нормативів на всій території ЄС та управління ризиком. Перші МДР були встановлені Постановою Ради (ЄС) у 2001 році для рівнів ПХДД/ПХДФ для м'яса, м'ясних продуктів та печінки, риби та рибних продуктів, молока та молочних

²⁹Commission proposes strategy to reduce dioxin in food and feed // IP/01/1045 Brussels, 2001. P. 3.

продуктів, курячих яєць та яєчних продуктів і для олій та жирів³⁰. Після появи даних щодо присутності ДП-ПХБ у харчових продуктах, були встановлені МДР для суми діоксинів та ДП-ПХБ, а також суми ДП-ПХБ. Оновлені дані наведені³¹. Максимальні допустимі рівні для ДП-ПХБ в кормах наведені, зокрема, в Постанові Комісії (ЄС) № 277/2012³².

В рамках реалізації Всеохоплюючої стратегії імплементації Глави IV («Санітарні та фітосанітарні заходи») Угоди про асоціацію між Україною та Європейським Союзом, відповідно до частини четвертої статті 21 Закону України «Про державний контроль за дотриманням законодавства про харчові продукти, корми, побічні продукти тваринного походження, здоров'я та благополуччя тварин», стратегія України щодо контролю ПХБ повинна опиратись на основні положення стратегії ЄС.

На сьогодні необхідно приділяти значну увагу стосовно забруднення навколишнього середовища України, продуктів харчування та питної води ПХБ. Оцінка реальної небезпеки, яку становлять для здоров'я населення України діоксини та ДП-ПХБ є частиною Національного плану виконання Стокгольмської Конвенції про стійкі органічні забруднювачі³³.

В Україні забруднення довкілля ПХБ зумовлюють головним чином техногенно-промислові джерела. Основними з цих джерел є хімічні та нафтопереробні підприємства, виробництва трансформаторних масел, заводи зі спалювання промислових відходів, пожежі у промислових та побутових будівлях, коли горять синтетичні покриття на основі полівінілхлориду, лісові пожежі. Слід враховувати, що в умовах війни та в післявоєнний період (внаслідок

³⁰Council Regulation (EC) No 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official J. Eur. Union*. 2001. 321. P. 1–5.

³¹Commission Recommendation of 3 December 2013 on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feed and food (Text with EEA relevance) (2013/711/EU). *Official Journal of the European Union*. 2013. 323. P. 37–39.

³²Commission Regulation (EU) No 277/2012 of 28 May 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regard maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls. *Official Journal of the European Union*. 2012. 91. P. 3–6.

³³ План заходів з виконання Стокгольмської Конвенції про стійкі органічні забруднювачі. ЗАТВЕРДЖЕНО розпорядженням Кабінету Міністрів України від 25 липня 2012 р. № 589-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/589-2012-%D1%80>.

пошкодження та знищення багатьох підприємств) викиди в атмосферу ПХДД/ПХДФ та ПХБ, а також забруднення цими речовинами ґрунтів та водних об'єктів буде тільки зростати.

В Україні не приділяється належної уваги моніторингу за вмістом ПХБ в об'єктах довкілля (повітря, ґрунт, вода), однак, контролюється їх вміст у деяких харчових продуктах (олії, сухе молоко, яєчний порошок, зернові) та кормах, які призначаються для експорту. Це обумовлює необхідність здійснення оцінки в Україні всіх можливих джерел та викидів ПХБ та визначення їхньої емісії з цих джерел згідно вимог Європейських стандартів, зокрема використовуючи гармонізовані з ЄС Національні стандарти України, для об'єктивної оцінки рівня небезпеки ПХБ для довкілля та населення України. Це необхідно при розробці програми по зменшенню вмісту ПХБ у навколишньому середовищі та мінімізації їх шкідливого впливу на людину.

Слід враховувати, що ПХБ-сполуки, які синтезовані для різних технічних цілей, містять низькі концентрації діоксиноподібних ПХБ. Однак вони потрапляють у навколишнє середовище внаслідок аварій, що спричиняють пожежі, витоків з трансформаторів чи теплообмінників, або з продуктами, які містять ПХБ, на звалищах або під час спалювання. Оскільки, лише частка ПХБ у сумішах є діоксиноподібними, потребує значної уваги визначення вмісту НДП-ПХБ.

Враховуючи, що основним джерелом впливу ДП-ПХБ на людину є харчові продукти тваринного походження, а їх забруднення відбувається внаслідок забруднення кормів для тварин, тому контроль за зниженням вмісту ПХБ необхідно встановлювати по всьому харчовому ланцюзі від кормів до виробництва харчових продуктів тваринного походження та їх споживання людиною, що включає³⁴:

– ідентифікацію сільськогосподарських районів із підвищеним забрудненням діоксинами та ДП-ПХБ, моніторинг кормів та кормових інгредієнтів, що одержуються з цих районів;

³⁴Чміль В.Д. Организация и осуществление в Украине контроля за содержанием диоксинов и полихлорированных бифенилов в продовольственном сырье, пищевых продуктах и кормах в соответствии с нормативами Европейского Союза. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*. 2015. 3. С. 87–103.

– встановлення орієнтовних значень для ґрунту та рекомендації для спеціального сільськогосподарського використання ґрунтів (наприклад, обмеження випасу худоби або використання відповідних методів ведення сільського господарства);

- ідентифікацію забруднених кормів та кормових інгредієнтів;
- знезараження невідповідних кормів та кормових інгредієнтів;
- ідентифікацію та контроль критичних процесів виробництва кормів.

Для проведення моніторингу ПХБ необхідні сучасні фізико-хімічні методи аналізу, в основному, на основі поєднання високороздільної газової хроматографії (ВРГХ) та високороздільної мас-спектроскопії (ВРМС). На сьогодні ідентифікація та первинний облік відходів ПХБ в Україні здійснюються відповідно до діючої системи обліку відходів³⁵. Хімічні аналітичні дослідження щодо наявності забруднення ПХД в Україні здійснюються у два етапи. Перший етап – скринінг-тест на наявність сполук хлору, а другий етап – ідентифікація сполук ПХД та їх кількісне визначення методами хроматографії (EN 12766-1:2000, IDT; EN 12766-2:2001, IDT; IEC 61619:1997, IDT). Останні стандарти набули чинності як Національні стандарти України з 2019 року.

Лабораторія, яка виконує аналізи на утримання ПХДД/ ПХДФ, ДП-ПХБ та НДП-ПХБ, має бути акредитована на цей вид діяльності визнаним органом відповідно до вимог стандарту ISO/IEC 17025:2019 «Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій».

Керівництво лабораторії зобов'язане гарантувати компетентність співробітників, які працюють із спеціальним обладнанням, проводити аналізи, оцінювати результати та підписувати протоколи отриманих даних.

В Національному університеті біоресурсів і природокористування України створена Українська лабораторія якості та безпеки продукції АПК, яка акредитована Національним агентством з акредитації України у відповідності з вимогами ДСТУ EN ISO/IEC 17025:2019. Лабораторія здійснює випробування на визначення ПХБ в об'єктах доквілля, харчових продуктах і кормах для тварин, а також

³⁵ Бондар О.І., Риженко Н.О., Федоренко С.О., Стрілець Р.О. Небезпечні властивості поліхлорованих дифенілів та екологічно обґрунтоване поводження з ПХД в Україні. Екологічні науки. 2020. № 1 (28). С. 15. doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.1

дослідження продукції агропромислового комплексу за показниками якості та безпеки, проводить еколого-токсикологічні випробування та лабораторний супровід виробництва рослинної і тваринної продукції (більше 800 видів випробувань згідно національним і міжнародним стандартам). Запропонований комплексний підхід щодо випробувань сприяє усуненню ризиків для здоров'я людей та навколишнього середовища від забруднюючих речовин, у тому числі ПХБ.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного аналізу стосовно забруднення навколишнього середовища ПХБ, методів визначення утримання ДП-ПХБ та НДП-ПХБ, а також опираючись на основні положення стратегії ЄС, щодо контролю діоксинів та ПХБ, відмічено основні підходи та методи визначення ПХБ у об'єктах довкілля та сільськогосподарській продукції, які необхідно запроваджувати в Україні виходячи з положень Угоди про асоціацію між Україною та ЄС.

АНОТАЦІЯ

Розглядається структура поліхлорованих біфенілів (ПХБ), шляхи надходження та динаміка їх розподілу у навколишньому середовищі. Найбільшою токсичністю володіють 12 конгенерів ПХБ, що проявляють діоксиноподібні властивості. Особлива небезпека цих сполук для довкілля полягає в тому, що вони надзвичайно стійкі до хімічного та біологічного розкладання, тривалий час зберігаються в навколишньому середовищі і переносяться харчовими ланцюгами (водорості – планктон – риби – людина, ґрунти – рослини – трав'яні тварини – людина). Відмічено, що поширеними апробованими і рекомендованими методами визначення ПХБ незалежно від характеру природної матриці є методи хроматографії, зокрема газова хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/МС) чи електрон-захватним детектуванням (ГХ/ЕЗД). Розглянута стратегія Комісії ЄС для зменшення вмісту ПХБ у довкіллі та харчовому ланцюзі, обговорюються пропозиції щодо організації та здійснення в Україні контролю за вмістом цих забруднюючих речовин у об'єктах довкілля, продовольчій сировині, харчових продуктах і кормах для сільськогосподарських тварин відповідно до нормативів ЄС, виходячи з положень Угоди про асоціацію між Україною та ЄС.

Література

1. Жирнов В.В., Савченко Д.А. Біоконверсія відходів: підручник. К.: ДДП «Експо-Друк», 2017. 302 с.
2. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі. К.: СПД «Вальд», 2001. 48 с.
3. McKinney J.D., Gottschalk K.E., Pedersen L. The polarizability of planar aromatic systems. An application to polychlorinated biphenyls (PCB's), dioxins and polyaromatic hydrocarbons. *J. Mol. Struct.* 1983. 105 (3–4). P. 427–438.
4. Leonards P. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels. Vrije Universiteit. Academisch Proefschrift. Amsterdam, 1997. 210 p.
5. Чмиль В.Д. Организация и осуществление в Украине контроля за содержанием диоксинов и полихлорированных бифенилов в продовольственном сырье, пищевых продуктах и кормах в соответствии с нормативами Европейского Союза. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*. 2015. 3. С. 87–103.
6. Безвозюк І. І., Петрук Р. В., Мельник Т. В. Аналіз властивостей деяких стійких органічних забруднювачів. *Наукові праці ВНТУ*. 2014. 3. С. 1–5.
7. Piao, Wang mu W., Liu H., Chen F., Xia J. Research on ecotoxicology of microplastics on freshwater aquatic organisms. *Environmental Pollutants and Bioavailability*. 2019. 31 (1). P. 131–137 doi:10.1080/26395940.2019.1580151.
8. Бондар О.І., Риженко Н.О., Федоренко Є.О., Стрілець Р.О. Небезпечні властивості поліхлорованих дифенілів та екологічно обгрунтоване поводження з ПХД в Україні. *Екологічні науки*. 20. № 1 (28). С. 9–19. doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.1
9. Malisch R., Kotz A. Dioxins and PCBs in feed and food – Review from European perspective. *Sci. Total Environ.* 2014. 491 – 492. P. 2 – 10. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.022.
10. Viluksela M., Stahl B.U., Birnbaum L.S., Schramm K.W., Kettrup A., Rozman K.K. Subchronic/chronic toxicity of a mixture of four chlorinated dibenzo-p-dioxins in rats. I. Design, general observations, hematology and liver concentrations. *Toxicology and applied pharmacology*. 1998. 151 (1). P. 57 – 69. doi:10.1006/taap.1998.8384.
11. Tuomisto J. Dioxins and dioxin-like compounds: toxicity in humans and animals, sources, and behaviour in the environment. *WikiJournal of Medicine*. 2019. 6(1). P. 1 – 26. doi:10.15347/WJM/2019.008.

12. Войціцький В.М., Хижняк С.В., Грищенко В.А., Томчук В.А., Баранов Ю.С. Аналітичні методи досліджень. Хроматографічні та електрофоретичні методи аналізу: теоретичні основи й методики: навчальний посібник. К.: ЦП «Компринт», 2017. 268 с.

13. Левчук І.В. Визначення поліхлорованих біфенілів в оліях та жирах. *Інтегровані технології промисловості*. 2014. 1. С. 113 – 120.

14. СОУ ІЕС 61619 – 37552991 – 1:2017. Рідина ізоляційні. Визначення забруднення поліхлорованими біфенілами (PCB) методом газової хроматографії на капілярній колонці.

15. Методи відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів діоксинів, діоксиноподібних поліхлорованих біфенілів та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів у деяких харчових продуктах для цілей державного контролю: Наказ Мін. Економіки України від 24.09.2021 № 610-21 / Верховна Рада України: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1480-21#n14>

16. Державні санітарні правила і норми «Максимально допустимі рівні окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах», затверджені наказом МОЗ України від 13 травня 2013 року № 368 (у редакції наказу МОЗ України від 22 травня 2020 року № 1238).

17. ДСТУ ISO 6465-2002. Якість води. Визначення вмісту окремих хлороорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів і хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстрагування (рідина-рідина).

18. ДСТУ ISO 10382:2004. Якість ґрунту. Визначення хлороорганічних пестицидів та поліхлорбіфенілів газохроматографічний метод з детекцією захоплення електронів.

19. ДСТУ EN 1528 – 1 – 4 – 2002. Продукти харчові жирові. Визначення пестицидів і поліхлорованих біфенілів (ПХБ).

20. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*. 1998. 106 (12). P. 775 – 792.

21. Van den Berg M., Peterson R. E., Schrenk D. Human risk assessment and TEFs. *Food Additives and Contaminants*. 2000. 17 (4). P. 347–358. doi:10.1080/026520300283414.

22. Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci*. 2006. 93(2). P. 223 – 241. doi:10.1093 / toxsci / kfl055.

23. Commission proposes strategy to reduce dioxin in food and feed // IP/01/1045 Brussels, 2001. 7 p.

24. Council Regulation (EC) No 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official J. Eur. Union*. 2001. 321. 1–5.

25. Commission Recommendation of 3 December 2013 on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feed and food (Text with EEA relevance) (2013/711/EU). *Official Journal of the European Union*. 2013. 323. 37–39.

26. Commission Regulation (EU) No 277/2012 of 28 May 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regard maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls. *Official Journal of the European Union*. 2012. 91. 1–7.

27. План заходів з виконання Стокгольмської Конвенції про стійкі органічні забруднювачі. ЗАТВЕРДЖЕНО розпорядженням Кабінету Міністрів України від 25 липня 2012 р. № 589-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/589-2012-%D1%80>.

Information about the authors:

Khyzhnyak Svitlana Volodymyrivna,

Doctor of Biological Sciences, Professor,

Leading Researcher

Ukrainian Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products
of the National University of Life
and Environmental Sciences of Ukraine

7, Mashinobudivnykiv Str., Chabany, Kyiv region, 08162, Ukraine

Voitsitskiy Volodymyr Mikhaylovych,

Doctor of Biological Sciences, Professor,

Leading Researcher

Ukrainian Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products
of the National University of Life
and Environmental Sciences of Ukraine

7, Mashinobudivnykiv Str., Chabany, Kyiv region, 08162, Ukraine

Korniyenko Valentina Ivanivna,
Doctor of Biological Sciences, Professor
Director
Ukrainian Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products
of the National University of Life
and Environmental Sciences of Ukraine
7, Mashinobudivnykiv Str., Chabany, Kyiv region, 08162, Ukraine