

«Акролеїн»

(шифр)

**ПРОСТОРОВА ТА ДОБОВА МІНЛИВІСТЬ
ВМІСТУ АКРОЛЕЇНУ У АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ
МІСТА ДНІПРО**

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1 Антропогенна емісія акролеїну у навколишнє середовище міських просторів та її наслідки.....	5
1.1 Джерела емісії акролеїну у навколишнє природне середовище.....	5
1.2 Міграція та трансформація акролеїну у навколишньому середовищі.....	6
1.3 Механізм впливу акролеїну на біологічні системи.....	7
1.4 Вплив забруднення акролеїном на стан та здоров'я населення.....	9
1.5 Стандарти екологічної безпеки акролеїну у навколишньому середовищі.....	12
2 Методи кількісного аналізу вмісту акролеїну в об'єктах навколишнього середовища.....	15
2.1 Міжнародні лабораторні методи визначення акролеїну.....	15
2.2 Сучасні оптичні методи вимірювання акролеїну у пробах повітря...	17
3 Експериментальна оцінка рівня забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними.....	21
3.1 Обґрунтування вибору досліджених майданчиків для моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі.....	21
3.2 Аналіз результатів моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря міста Дніпро.....	22
3.3 Аналіз неканцерогенного ризику забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними.....	24
Висновки.....	27
Список використаної літератури.....	29
Додаток А База даних результатів експериментального моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі міста Дніпро.....	39
Додаток Б Інформація про впровадження результатів	35

ВСТУП

Забруднення атмосферного повітря – один із ключових чинників стану та якості довкілля, а також здоров'я населення. Безпечність і оптимальний стан навколишнього середовища та здоров'я населення промислових міст в значній мірі залежать від характеру та ступеню впливу на організм людини шкідливих речовин у викидах промисловості, транспортної мережі, домогосподарств тощо.

Низько потенційні джерела викидів подекуди створюють більші ризики екологічної небезпеки у містах та селищах, у порівнянні з організованими джерелами викидів промислових підприємств. Це пов'язано з великою кількістю та щільністю таких джерел викиду на території міста, низьким факелом розсіювання забруднювальних речовин у приземному шарі атмосфери, відсутністю нормативного контролю для джерел викиду такого типу. Найбільш показовим низько потенційним джерелом викиду у місті є точки термічної обробки та приготування продуктів харчування. Загалом у місті Дніпро налічується понад 300 ресторанів зі стаціонарними кухнями та понад 800 малих мобільних закладів громадського харчування (ларьки з виготовлення шаурми тощо). Через спрощену систему оподаткування на ці суб'єкти господарювання не поширюються вимоги щодо інвентаризації та контролю викидів у атмосферне повітря. Разом з цим, термічна обробка продуктів харчування (жарка, копчення) характеризується викидом цілої низки токсичних та канцерогенних сполук. Найбільш поширеною сполукою у викидах таких підприємств громадського харчування є акролеїн.

Все зазначене обґрунтовує актуальність дослідження рівня забруднення акролеїном атмосферного повітря, а також оцінку екологічних та санітарних ризиків для здоров'я населення, викликаного цим забрудненням.

Метою дослідження – дослідити просторову та добову динаміку вмісту акролеїну у атмосферному повітрі міста Дніпро, а також дати санітарно-екологічну оцінку такого забруднення.

Для досягнення поставленої мети у магістерській роботі виконано ряд завдань:

- узагальнений досвід оцінки та інструментального визначення емісій акролеїну та його похідних у атмосферне повітря населених міст;
- проведений аналіз впливу акролеїну та його похідних на екосистему та здоров'я населення;
- досліджений вміст акролеїну у атмосферному повітря різних районів міста Дніпро;
- проведена оцінка неканцерогенного ризику для здоров'я населення міста Дніпро.

Об'єкт дослідження – санітарно-екологічна оцінка впливу забруднюючої речовини на стан, якість та безпечність атмосферного повітря урбанізованої території, на прикладі акролеїну техногенного походження та його похідних гомологічного ряду.

Предмет дослідження – вміст рівень акролеїну та його похідних гомологічного ряду у атмосферному повітрі міста Дніпро.

Методи дослідження та його складові. Постановка експериментальної частини та аналіз отриманих експериментальних даних виконані за оригінальними добре знаними методиками. Визначення вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря виконано за стандартизованими методиками.

Наукова та практична новизна отриманих результатів полягає у визначенні рівня абрудення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними сполуками, а також визначення та опису характеру неканцерогенного ризику, який створює забруднення акролеїном для здоров'я населення міста.

1 АНТРОПОГЕННА ЕМІСІЯ АКРОЛЕЇНУ У НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ МІСЬКИХ ПРОСТОРІВ ТА ЇЇ НАСЛІДКИ

1.1 Джерела емісії акролеїну у навколишнє природне середовище

Акролеїн виділяється у навколишнє середовище як продукт процесів бродіння та дозрівання. Він був визначений як летюча складова ефірних масел, що добуваються з деревини дубів [2]. Акролеїн додатково викидається під час лісових пожеж як продукт неповного згорання органічної речовини [3] або утворюється шляхом фотохімічного окислення вуглеводнів в атмосфері [4].

Загальні кількісні дані щодо утворення акролеїну з природних джерел не оцінені як у науковій, так і у нормативній літературі. Незважаючи на це відомі усереднені оцінки утворення акролеїну у різних системах довкілля (табл. 1.1). Основним антропогенним джерелом емісії акролеїну є процеси горіння органічної речовини. Як продукт неповного згорання органічних речовин, акролеїн виділяється сміттєспалювальними установками, печами, камінами, електростанціями, палаючою рослинністю (наприклад, під час лісових пожеж), при спалюванні поліетиленових пластиків та приготуванні їжі. До основних джерел утворення акролеїну техногенного походження відносять вихлопні гази дизельних автомобілів. Об'єктивні дані про емісію акролеїну від спалювальних установок літаків, тепловозів та кораблів відсутні, проте ці джерела викиду слід класифікувати як джерела більшої потужності у порівнянні з іншими джерелами [5]. Акролеїн утворюється в результаті реакції та фотокомпозиції інших забруднюючих речовин у повітрі, таких як 1,3-бутадиєн та аллілхлорид [6]. Також акролеїн є типовою забруднюючою речовиною при виробництві вінілацетату.

Акролеїн утворюється під час варіння або переробки жировмісних продуктів [7] у концентраціях від 11,9 до 38,1 мкг/г (середнє значення 28,5 мкг/г) у зразках п'яти сортів олії, нагрітої до 80 °С та газованої протягом 20

год. Акролеїн є типовою забруднюючою речовиною у викидах від нагрівання кулінарних олій [8] у концентрації від 49 мкг/л (арахісова олія) до 392 мкг/л (ріпакова олія). Акролеїн може утворюватися під час дозрівання плодів та деяких видів сиру у концентраціях від <0,01 до 0,05 мкг/г. Також акролеїн може утворюватися як небажаний побічний продукт під час алкогольного бродіння або під час зберігання та дозрівання алкогольної продукції [9] при середній концентрації 3,8 мкг/г.

Таблиця 1.1 – Оцінені та розрахункові джерела викиду акролеїну [5]

Потенційні джерела викиду	Розрахункові викиди (т/рік)
Природні джерела: бродіння, лісові пожежі	Невідомо
Дорожні автотранспортні засоби	209...2730
Позашляхові транспортні засоби, включаючи літаки	Понад 2730
Виробництво OSB	3 208...25 664
Целюлозно-паперова промисловість	3 747...18 735
Спалювання відходів	Понад 2 435
Установки для виробництва електроенергії, які працюють на вугіллі	467...17 504

Акролеїн також виділяється під час процесу термічної деградації целофанових та полістирольних термопластів, що використовуються для упаковки харчових продуктів [10].

1.2 Міграція та трансформація акролеїну у навколишньому середовищі

Акролеїн, що викидається в атмосферу, реагує насамперед з фотохімічно генерованими гідроксильними радикалами в тропосфері. Незначні процеси включають прямий фотоліз, реакцію з нітратними радикалами та реакцію з озоном [11]. Так як акролеїн виявлений у дощовій воді, це свідчить про те, що його можна видалити мокрим осадженням.

Розрахований атмосферний період напіврозпаду акролеїну на основі констант швидкості реакції гідроксильного радикалу становить від 3,4 до 33,7 годин [12]. Загальний період напіврозпаду акролеїну у повітрі складає менше 10 год.

Акролеїн видаляється з поверхневих вод оборотною гідратацією, біодеградацією акліматизованими мікроорганізмами та випаровуванням [13]. У підземних водах акролеїн видаляється шляхом анаеробної біодеградації та гідролізу. Загальний період напіврозпаду акролеїну на основі реактивності в поверхневих водах оцінюється в межах від 30 до 100 годин [14]. У ґрунтових водах період напіврозпаду становить 11 днів та 336–1344 год (14–56 днів) для аеробної та анаеробної деградації відповідно [15].

У системах очистки стічних вод акролеїн піддається гідролізу, самоокисленню та біодеградації. Експериментальний період напіврозпаду 7,6 год і 10 днів визначали відповідно при аеробних та анаеробних умовах [16]. У зв'язку з низьким коефіцієнтом розподілу органічного вуглецю та води, а також високою розчинністю акролеїну у воді, можна зробити висновок, що акролеїн незначно адсорбує зважені тверді речовини або осади, а також не очікується, що ці зважені тверді речовини або осади значно поглинають акролеїн з води [17]. У наземному середовищі акролеїн зазнає біодеградації, гідролізу, випаровування та незворотної сорбції до ґрунту [17]. Загальний період напіврозпаду акролеїну в ґрунті на основі реактивності оцінюється в межах 30 - 100 годин [19].

1.3 Механізм впливу акролеїну на біологічні системи

Акролеїн надзвичайно токсичний для людини і занесений Агенцією охорони навколишнього природного середовища США (EPA) до одного з тридцяти трьох небезпечних забруднювачів повітря [2]. Невеликі кількості акролеїну виробляються ендогенно під час нормального катаболізму різних амінокислот та поліамінів [21]. Таким чином, виражена дія акролеїну

обмежується початковим місцем контакту після вдихання (тобто дихальних шляхів). При цьому поглинання інгальованого акролеїну в системний кровообіг не є великим. На рис. 1.1 наведений загальний принцип метаболізму акролеїну у живих системах. Основні метаболіти акролеїну найчастіше виявляються в сечі.

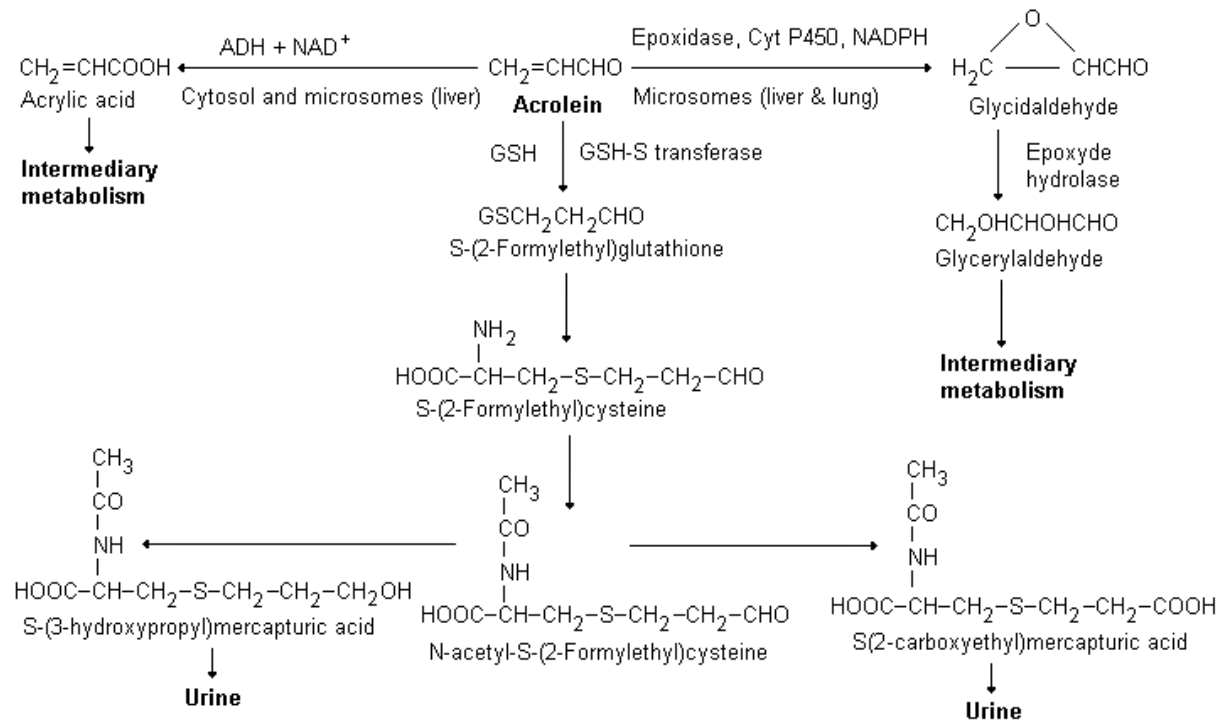


Рисунок 1.1 – Модифікований метаболізм акролеїну IARC [Ошибка!

Источник ссылки не найден.]

Оскільки токсична дія акролеїну в основному обмежується тканиною першого контакту (тобто дихальними та шлунково-кишковими трактами після інгаляції та прийому всередину відповідно), то стандарти екологічної безпеки акролеїну через інгаляцію та прийом всередину розглядаються окремо. Завдяки своїй високореактивній природі акролеїн може швидко зв'язуватися (як ферментативно, так і неферментативно) з клітинними компонентами. Багато токсикологічних ефектів акролеїну можуть бути обумовлені насиченням захисних клітинних механізмів (особливо, глутатіону) та подальшою реакцією з критичними сульфгідрильними групами в білках і пептидах [22].

Характер реакцій, пов'язаних із впливом акролеїну, якісно подібний до реакцій інших альдегідів. Акролеїн здатний реагувати безпосередньо з ДНК та білками, утворюючи стійкі аддукти - це результати, подібні до інших альдегідів (таких як формальдегід), які були канцерогенними дихальної системи в чутливих біологічних аналізах. Хоча точний механізм невідомий, індукція пухлин цими альдегідами (особливо формальдегідом) вважається дуже сильною в місці контакту. Для ацетальдегіду, при концентраціях, при яких спостерігаються пухлини (1350 мг/м³ [750 ppm]), спостерігається збільшення поперечних зв'язків ДНК-білка в дихальній та нюховій слизовій оболонці щурів [23]. Наявні дані є недостатніми для оцінки канцерогенного ефекту акролеїну, незважаючи на припущення безпосередньої взаємодії акролеїну з ДНК у місці контакту після вдихання.

1.4 Вплив забруднення акролеїном на стан та здоров'я населення

Акролеїн характеризується загальною токсичною дією (2 клас небезпеки), подразнюючим, алергенним, мутагенним та цитотоксичним ефектом, здатний пригнічувати імунні реакції [24]. Вдихання акролеїну на рівні від 90 ppb (частин на мільярд) протягом 5 хвилин призводить до подразнення очей та дихання із збільшенням концентрації, що призводить до більш важких симптомів [25]. Симптоми також посилюються у астматиків, немовлят та дітей [26]. Повідомлялося, що акролеїн був смертельним у концентрації, що перевищує 150 проміле протягом 10 хвилин. У цьому контексті актуальною проблемою є тривале потрапляння дітей до концентрації акролеїну на рівні 1 ppbv. Акролеїн має порівняно короткий період напіввиведення і чинить найбільший вплив на верхні та нижні дихальні шляхи. Акролеїн також є слабким сенсibiliзатором і може викликати реакції типу астми.

Акролеїн в основному впливає на верхні дихальні шляхи та є подразником очей людини. Порогова концентрація сприйняття парів

акролеїну знаходиться на рівні $0,07 \text{ мг/м}^3$ [27], тоді як поріг розпізнавання запаху може бути на рівні $0,48 \text{ мг/м}^3$. Сенсорне подразнення очей спостерігається при концентраціях акролеїну понад $0,13 \text{ мг/м}^3$. Вдихання акролеїну при концентрації до $0,6 \text{ мг/м}^3$ може спричинити реакції з боку дихальної системи, включаючи кашель, подразнення носа, біль у грудях та утруднене дихання. Більшість людей не переносять впливу концентрації акролеїну в повітрі 5 мг/м^3 більше 2 хв., тоді як вплив концентрації понад 20 мг/м^3 може бути летальним [28].

Серед поширених симптомів отруєння акролеїном можна виділити такі: слабкість, нудота, блювота, діарея, сильне подразнення дихальних шляхів та очей, задишка, бронхіт, набряк легенів, втрата свідомості та смерть. Безпосередній контакт шкіри або очей з рідким акролеїном може призвести до некрозу, дерматиту і фолікулярного фарингіту. У табл. 1.2 представлені показники екологічного ризику для живих систем, що пов'язаний із забрудненням компонентів довкілля акролеїном.

Таблиця 1.2 - Екологічні ризики забруднення довкілля акролеїном [30]

Сценарій експозиції (впливу)	Величина експозиції EEV (мкг/м^3)	Критична токсичність CTV (мкг/м^3)	Рекомендовані значення ENEV (мкг/м^3)
Рослини (короткостроковий)	2,47	233	23
Тварини (короткостроковий)	2,47	570	57
Рослини (довгостроковий)	1,58	233	2,33
Тварини (довгостроковий)	1,58	570	57

1.5 Стандарти екологічної безпеки акролеїну у навколишньому середовищі

Акролеїн має складну структуру токсичної дії та хімічну природу. Це спричинило до великої кількості різноманітних оцінок референтних та гранично допустимих концентрацій акролеїну в усіх об'єктах навколишнього середовища. У табл. 1.3 рекомендовані дози впливу акролеїну на людину. У табл. 1.4 представлені безпечні рівні скринінгу ЕРА США для акролеїну. У зв'язку зі значною реакційною здатністю для акролеїну не характерно зберігатися в навколишньому середовищі, а його міграція у різних середовищах невелика. Акролеїн, що викидається в повітря, реагує насамперед з фотохімічно генерованими гідроксильними радикалами в тропосфері.

Таблиця 1.3 – Безпечний рівень концентрацій акролеїну за різного часу експозиції [20, 29]

Рівень токсичного та екологічного ризику	Рекомендована безпечна концентрація за різної тривалості експозиції				
	10 хв.	30 хв.	60 хв.	4 год.	8 год.
AEGL 1	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
AEGL 2	0,44	0,18	0,10	0,10	0,10
AEGL 3	6,2	2,5	1,4	0,48	0,27

Акролеїн видаляється з поверхневих вод, головним чином, шляхом зворотної гідратації, біодеградації за допомогою акліматизованих мікроорганізмів і випаровування. У наземному середовищі акролеїн піддається біодеградації, гідролізу, випаровуванню та незворотній сорбції в

грунт. Все це пояснює різні підходи до оцінки токсичності акролеїну для живих біологічних систем та компонентів довкілля.

Таблиця 1.4 – Рекомендовані ЕРА США безпечні концентрації акролеїну в об'єктах довкілля [30]

Система вимірювання	Рекомендована безпечна концентрація
Грунт-рослина (мг/кг)	0,014
Промислові ґрунти (мг/кг)	0,06
Атмосферне повітря (мг/м ³)	0,0021
Промислові викиди (мг/м ³)	0,0088
Водопровідна вода (мг/л)	0,004
SSL на основі ризику (мг/кг)	$8,4 \times 10^{-7}$

У табл. 1.5 наведені узагальнені дані щодо різних стандартів екологічної безпеки забруднення акролеїном компонентів навколишнього середовища. Сучасні токсикологічні дослідження показують, що міграція акролеїну залежить від середовища. Як правило, більша частина емісії акролеїну залишається у середовищі впливу. Наприклад, якщо стався викид акролеїну в повітря, то майже весь він буде залишатись в атмосфері, а дуже незначна кількість потрапить в ґрунт та воду. Те ж саме стосується емісії акролеїну у воду та ґрунт [34]. Ці особливості розподілу акролеїну свідчать про те, що акролеїн не схильний до міграції від одного компонента навколишнього середовища до іншого.

Таблиця 1.5 – Міжнародні стандарти екологічної безпеки забруднення акролеїном [31]

Ч.ч.	Показник експозиції	Значення	Країна
1	Гранична концентрація у повітрі	0,25 мг/м ³	Австралія
2	Максимальна концентрація у повітрі робочої зони	0,25 мг/м ³	Німеччина Бельгія Японія
3	Гранична концентрація у повітрі	0,7 мг/м ³	Угорщина
4	Гранична концентрація у повітрі	0,2 мг/м ³	Швеція
5	Межа короткочасного впливу (до 5 хв.)	0,50 мг/м ³	США
6	Межа короткочасного впливу (до 20 хв.)	1,4 мг/м ³	Угорщина
7	Межа короткочасного впливу (до 15 хв.)	0,7 мг/м ³	Швеція
8	Межа короткочасного впливу (до 20 хв.)	0,8 мг/м ³	США
9	Максимальна безпечна середньодобова концентрація у атмосферному повітрі	0,03 мг/м ³	СРСР
10	Максимальна безпечна щоденна маса споживання для людини	15,6 мкг/кг ¹⁾	США [32]
11	Гранично допустима концентрація у воді	320 мкг/л 110 мкг/л	США [33]

¹⁾ або 1,09 мг для людини розрахунковою масою 70 кг

2 МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ ВМІСТУ АКРОЛЕЇНУ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

2.1 Міжнародні лабораторні методи визначення акролеїну

У міжнародній практиці для аналітичного визначення забруднюючих речовин у докільлі людини використовують спеціальні каталоги NMAM, які були розроблені або адаптовані NIOSH [35] або його партнерами та оцінені відповідно до встановлених експериментальних протоколів та критеріїв ефективності. Каталоги аналітичних методів NMAM NIOSH [36] - це сукупність методів відбору проб та аналізу забруднень у повітрі на робочому місці, на поверхні, у крові та сечі працівників, які зазнають професійного впливу. Ці методи також включають спеціальні глави що стосуються забезпечення якості, відбору проб, переносних приладів тощо.

У міжнародній практиці NIOSH рекомендує використовувати найкращий доступний метод для здійснення кожного вимірювання з урахуванням методів таких систем стандартизація: OSHA [37], MSHA [38], EPA [39], ASTM [40], ISO [41], або комерційні методики постачальників зразків та аналітичного обладнання. Наразі у практиці використовують 4-те та 5-те видання збірників стандартних рекомендованих методик NIOSH.

Базовим методом визначення акролеїну у навколишньому середовищі є хроматографічний метод NIOSH-2 за № 2501 [36]. Цей метод передбачає газову хроматографію з азотспецифічним детектором для аналізу акролеїну у атмосферному повітрі. Метод має велику чутливість з межею виявлення від 2 мкг/м^3 . Аналогом є метод газової хроматографії NIOSH-2 № 2539 з детектором іонізації полум'я та наступною мас-спектрометрією.

Серія стандартів OSHA 52 пропонує газохроматографічний метод з використанням селективного детектора азоту. Цей метод є більш інструментальним та простим у виконанні, проте має меншу чутливість – від $6,1 \text{ мкг/м}^3$

Агентство навколишнього середовища США для аналізу вмісту акролеїну рекомендує такі стандартні методи [42]:

- EPA-EAD 603, газохроматографічний спосіб аналізу акролеїну в комунальних та промислових стічних водах на рівні 0,7 мкг/дм³;

- EPA-EAD 624, мас-спектрометричний спосіб аналізу акролеїну в природних водах на рівні 5 мкг/дм³;

- EPA-RCA 8015C, газохроматографічний спосіб з детектором полум'я іонізації для аналізу акролеїну у поверхневих та ґрунтових водах, а також ґрунтах, на рівні 15 мкг/дм³;

- EPA-RCA 8316, високоефективна рідинна хроматографія з термоспрей-мас-спектрометрією та ультрафіолетовим детектором для аналізу акролеїну у водах на рівні 0,550 мкг/дм³.

Для аналізу акролеїну у вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання використовуються спеціальний метод газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням [43]. Цей метод визначає масу акролеїну через його похідну 2,4-динітрофенілгідразону. Такий аналітичний прийом рекомендують для виявлення акролеїну у середовищах з високим вмістом летких ароматичних сполук – у вихлопах тепловозів, стічних водах, місцях захоронення відходів на рівні чутливості 0,5 мг/дм³. Для підвищення чутливості цих методів використовують мікрохвильову спектрофотометрію або диференціальну імпульсну полярографію зі спеціальною підготовкою проби у буферному розчині фосфатної та етилендіамінтетраоцтової кислот. Це дозволяє визначити акролеїн на межі чутливості 0,05...0,5 мг/дм³ [43].

Для аналізу акролеїну у повітрі широко використовують альтернативний метод [43], при якому акролеїн вступає у аналітичну реакцію з 2-(гідроксиметил)піперидином на поверхні сорбенту XAD-2 для отримання біциклічного оксазолідину, 9-вінілу-1-аза-8-оксабіцикло-нонану. Десорбцію поглинутого акролеїну проводять розчинами толуолу і визначають методом простої газової хроматографії із специфічним для азоту виявленням. Цей метод дозволяє визначати концентрації акролеїну на рівні 0,13...1,5 мкг/м³.

Велика кількість чутливих і селективних методів аналізу альдегідів і кетонів засновані на їх взаємодії з 2,4-днітрофенілгідразином [44] і аналізі утворюються 2,4-днітрофенілгідразонових альдегідів (2,4-ДНФГ) хроматографічних методами в ультрафіолетовому світлі в діапазоні довжин хвиль 350-380 нм [45-47]. Цей метод ефективний для багатьох альдегідів і кетонів. Однак при визначенні акролеїну та інших ненасичених карбонілів виникають проблеми, що включають нестабільність 2,4-ДНФГ акролеїну протягом відбору і зберігання проб [48, 49], неповний хроматографічний розподіл складної суміші карбонілів, що зазвичай присутні в повітрі [44, 48], великий час відбору проби з низькими швидкостями потоку від 0,1 до 1,0 л за хв. при використанні картриджів (зазвичай 4-12 годин) для досягнення необхідної чутливості. Через це втрати 2,4-ДНФГ акролеїну у відібраній пробі складають 32% після 24 годин зберігання при кімнатних умовах. У табл. 2.1 наведені узагальнені метрологічні характеристики різних методів хроматографічного визначення акролеїну у пробах повітря.

При визначенні акролеїну і формальдегіду в повітрі робочої зони хроматографічними методами у вигляді 2,4-ДНФГ (методом рідинної хроматографії) відбір проб повітря проводиться на трубки з плівковим сорбентом зі швидкістю 0,5-1,0 л/хв протягом 5...30 хв. Межа виявлення альдегідів в повітрі 0,015 мг/м³ при похибці визначення не більше 15% [44]. Такий спосіб відбору проб акролеїну не є селективними, тому що в реакцію вступають насичені і ненасичені альдегіди. У цих методах визначенню акролеїну перешкоджає вплив пропіонового альдегіду і ацетону.

2.2 Сучасні оптичні методи вимірювання акролеїну у пробах повітря

Акролеїн відрізняється високою реакційною здатністю з коротким періодом напіврозпаду, що ускладнює відбір проб та точність вимірювання. Для кращого розуміння впливу гострого та хронічного впливу на людину акролеїну потрібно просте, точне вимірювання акролеїну в реальному часі.

Таблиця 2.1 – Хроматографічні методи визначення акролеїну у пробах повітря (за похідними формами) [44]

Аналітичне середовище	Реагент	Поглинач	Чутливість методу	Метод аналізу
Атмосферне повітря	Мета-фенілендіамін	0,25 % р-н розчин гідроксиламіну гідрохлориду, активоване вугілля	0,07 мг/м ³	ТСХа [50]
Повітря робочої зони	2,4-днітро-фенілгідразин	Скляні гранули, силікагель, оброблені р-ном 2,4-ДНФГ	0,015 мг/м ³	ВЭЖХб ВЭЖХ/УФв ГХ/МСг [51, 50]
Атмосферне повітря	2-(гідроксиметил) піперидін	Картридж з сорбентом ХАD-2 з напilenням 2-(гідроксиметил)-піперидіном	0,13–1,5 мг/м ³ 3 ppb	ГХд с нітроген-селективним детектором ГХ [52, 50]
Атмосферне повітря	о-(2,3,4,5,6-пента-фторбензил)гідроксила мін (ПФБГА)	0,1 М р-н бісульфіту натрія	5 ppb	Капілярна ГХ/МС [53, 50]

Для досягнення поставленого завдання можна використати порожнину спектроскопію порожнини (технологія CRDS), яка за останні десятиліття показала високу чутливість та селективність технології вимірювання концентрацій слідів газу. Системи CRDS можуть бути налаштовані на спектр поглинання акролеїну при 1623 нм з чутливістю 1 ppm у присутності H₂O, CO₂, CO та інших потенційних джерел забруднення атмосфери та вихлопних газів [54]. Також спектр поглинання 1623 нм акролеїну не є характерним для більшості інших газів в атмосфері та вихлопних газів.

CRDS – це метод, при якому зразок газу вводиться в оптичну порожнину, де аналізатор CRDS безперервно генерує оптичні спектри високої роздільної здатності газового потоку, де кожен спектр складається з втрат оптичного поглинання як функції оптичної частоти. По мірі отримання даних проводиться безперервний аналіз оптичних спектрів поглинання, в результаті чого повідомляються рівні концентрації акролеїну. CRDS аналізатори вимірюють спектри поглинання акролеїну та можливих видів атмосферних газів, що створюють додаткові шуми в аналітичному сигналі: CO₂, CO, H₂O, CH₄ та C₂H₄ [54].

Аналогічну технологію використовують аналізатори LaserWarn™ Block Engineering – з використанням ІЧ-хімічного аналізатора на квантових каскадних лазерах [55]. Ці лазерні системи підтримують технологію QCL-лазер та здатні сканувати середню інфрачервону область. Такі аналітичні прилади можна використати і в агресивних кліматичних умовах. Використання корпусів, які відповідають стандарту NEMA, дозволяє вимірювати акролеїн за температури від мінус 40 °C до 50 °C.

Для вимірювання загальної дози акролеїну у виробничих умовах також застосовуються спеціальні селективні сенсори – Монітор пари Acrolein (OV-055) [56]. Ці монітори можна носити як детектор поблизу зони дихання для вимірювання особистого впливу або розташовувати у приміщенні для вимірювання концентрації. Ця технологія спирається на стандартний

аналітичний метод вимірювання EPA 8315a та використовує в якості адсорбенту кремнієвий елемент, покритий ДНФГ.

Монітор пари широко використовують для моніторингу експозиції на робочому місці. За принципом роботи такі монітори відносяться до періодичних пасивних пробовідбірників, в яких повітря дифундує через мікропористу мембрану і збирає пари на спеціально підготовлені адсорбенти всередині монітора. При цьому процедура десорбції та аналізу відбувається в лабораторії. Межа вимірювання моніторів складає [56]: 0,002 ppm за 8 годин експозиції; 0,05 ppm за 15 хвилин експозиції; 0,001 ppm протягом 24 годин експозиції. Точність вимірювання відповідає вимогам OSHA на рівні 25%.

Для виявлення акролеїну у повітрі робочих приміщень або інших технічних (парових) газах широко застосовують індикаторні трубки – як один із найпростіших методів з організаційної точки зору. Типові технічні характеристики таких індикаторних трубок наведені у табл. 2.2

Таблиці 2.2 – Технічні параметри індикаторних трубок акролеїну [57]

Параметр	Значення
Діапазон вимірювання	0,2...10 ppm
Аналітичний об'єм повітря	2...20 м ³
Хімічна реакція	Інертний кремнієвий сорбент, покритий ДНФГ
Зміна кольору:	З рожевого на світло-коричневий / жовтий
Робоча температура	0 ...50 °С.
Вартість вимірювання	1,2...5,0 дол. США
Точність вимірювання	25...75 %

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ МІСТА ДНІПРО АКРОЛЕЇНОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ

3.1 Обґрунтування вибору досліджених майданчиків для моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі

Для формування програми моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі міста Дніпро враховано такі фактори:

- розміщення потенційних джерел викидів;
- щільність потенційних джерел викидів;
- щільність населення за територіальним принципом.

Для вибору експериментальних майданчиків враховували види промисловості, у технологічних процесах яких потенційно виділяється акролеїн та його похідні сполуки гомологічного ряду. Більш детально це висвітлено у розділі 1. Потенційні джерела викидів акролеїну у рамках програми моніторингу:

- металургійні та коксохімічні підприємства;
- теплогенеруюче обладнання, яке працює на вугіллі та інших видах твердого палива;
- металообробні виробничі дільниці, в технології яких використовуються СОЖ;
- підприємства екстракції рослинних та тваринних жирів та олій;
- підприємства громадського харчування з технологічними процесами нагрівання рослинних жирів та олій;
- автотранспортні потоки та місця тимчасового скупчення автотранспорту.

Деталізація місць моніторингу наведена у табл. А.1 (Додаток А). Як видно з табл. А.1 майданчики для моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі охоплюють правобережну та лівобережну частину

міста Дніпро, 70 % майданчиків зосереджена на правобережній частині міста. Територіально майданчики охоплюють понад 40 % території, на якій постійно перебувають (понад 8 годин) 70 % населення міста.

В рамках програми моніторингу основні майданчики виділено поблизу промислових підприємств, спальних житлових районів та торгово-розважальних центрів – 30 %, 30 % та 40 % майданчиків відповідно.

Для організації відбору проб повітря на вміст акролеїну та його похідних гомологічного ряду вибрано міжнародний метод EPA 8315a з використанням сорбційних трубок з реактивом Шиффа (фуксин-сірчистий реактив). Для відбору проб повітря використовували сорбційні трубки СТ-250 для визначення акролеїну з кремнієвим сорбентом DNFG. Сорбційні трубки підключається до портативного аспіратора, контроль витрати повітря під час відбору проби виконували з використанням ротаметру.

3.2 Аналіз результатів моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря міста Дніпро

Результати моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря, виконаних у різні періоди доби представлені у табл. А.2 (Додаток А). Результати первинного статистичного аналізу представлені у табл. А.3 (Додакто А).

Як видно з табл. А.2 вміст акролеїну у пробах атмосферного повітря змінюється в широких межах та залежить не тільки від токсичності відбору проби, та й від періоду вибору. Моніторинг вмісту акролеїну у атмосферному повітрі показали, що для різних районів міста Дніпро характерні різні рівні забруднення. Для усіх районів міста характерною є тенденція до накопичення акролеїну у повітря впродовж усього дня. У першій половині дня вміст акролеїну у середньому не перевищує значень ГДК майже для усіх районів. Проте у вечорі для більшості районів характерне перевищення ГДК акролеїну у 1,2...2,2 рази.

У табл. А.3 представлені результати статистичного аналізу моніторингу. Стандартне відхилення більше ніж розрахунковий рівень надійності. Це свідчить про значну неоднорідність забруднення повітря акролеїном у різних районах. Таким чином, забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном має не статистичний ахарктер, а безпосередньо залежить від шільності потенційних джерел викиду. Також – для міста Дніпро усереднене значення по місту є статистично ненадійним. Для оцінки екологічної безпеки краще проводити аналіз по окремим районам та частинам міста. На діаграмі рис. 3.1 наведений частотний розподіл концентрацій акролеїну з ранку та у вечорі.

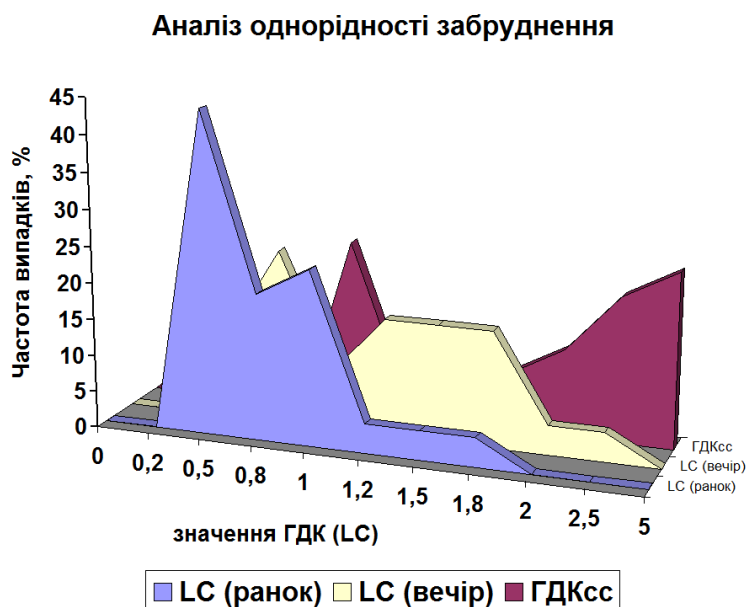


Рисунок 3.1 – Порівняльна діаграма стандартних індексів екологічної небезпеки вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря

Як видно з діаграм– в повітрі міста акролеїн накопичується упродовж доби, це пов'язано з діяльністю автотранспорту та закладів громадського харчування. Для першої половини доби для всіх спостережувальних майданчиків характерні низькі рівні концентрацій акролеїну у атмосферному повітрі (в межах LC ГДК). У продовж доби у атмосфрному повітрі міста відбувається накопичення акролеїну. Як видно на рис. 3.1 діаграма розподілу значень LC для вечірнього періоду відбору проб повітря сильно відрізняється

від раннього відбору проби. У вечорі найбільш поширеними є концентрації на рівні 1,2-1,8 значень ГДК, в той час як з ранку – 0,5-0,8 значень ГДК.

Аналіз діаграми розподілу середній значень (у порівнянні з ГДК середньо-добового) свідчить про непропорційний розподіл забруднення атмосферного повітря акролеїном. Можна дійти висновку, що для деяких територій міста - спостерігається низький та помірний рівень забруднення, а для більшості – середній та високий рівень забруднення. Моніторинг не показав небезпечного рівня забруднення в межах понад 5 значень ГДК.

3.3 Аналіз неканцерогенного ризику забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними

На підставі результатів моніторингу вмісту акролеїну в атмосферному повітря міста Дніпро (див. табл. А.1) у табл. 3.1 представлені результати обчислення неканцерогенного ризику. Розрахунок неканцерогенного ризику виконаний у програмі RISC ELCR з використанням моделі BOO3:

$$ELCR = SF \times E-08 \times e(CDI \cdot RfD)$$

SF – фактор канцерогенного потенціалу;

CDI – фактор довічної середньодобової дози;

RfD – референсна концентрація.

Як видно з табл. 3.4 – більшість території міста має прийнятний не канцерогенний ризик. Проте поблизу промислових підприємств (станція метро Заводська, вул. Столярова) та поблизу торгово-розважальних центрів цей ризик досягає високого значення.

Таблиця 3.1 – Результати обчислення не канцерогенного ризику для здоров'я населення, спричиненого забрудненням атмосферного повітря акролеїном та його похідними у місті Дніпро

№	Точка спостереження	RfD	SF	CDI	Неканцерогенний ризик	
1	2	3	4	5	6	
1	Тополя 3 (ТЦ ТЕРРА)	0,0325	4×10^{-8}	102,65	1,1244E-06	Прийнятний
2	Бульвар Слави 28	0,025	4×10^{-8}	102,65	5,20676E-07	Низький
3	Майдан Космічний	0,06	5×10^{-8}	102,65	1,89181E-05	Прийнятний
4	Проспект Героїв 46	0,04	5×10^{-8}	102,65	2,42813E-06	Прийнятний
5	Проспект Героїв 2	0,07	7×10^{-8}	105,22	5,28057E-05	Підвищений
6	Вул. Лазаряна 2	0,025	4×10^{-8}	102,65	5,20676E-07	Низький
7	ТРЦ Нагорний	0,0725	7×10^{-8}	105,22	6,82546E-05	Підвищений
8	Парк ім. Т. Шевченка	0,03	4×10^{-8}	102,65	8,69899E-07	Прийнятний
9	Площа Героїв Майдану	0,085	7×10^{-8}	105,22	0,000246255	Високий
10	ТРЦ Мост	0,06	5×10^{-8}	102,65	1,89181E-05	Прийнятний
11	Парк ім. Лазаря Глоби	0,03	4×10^{-8}	102,65	8,69899E-07	Прийнятний
12	ТРЦ Апполо	0,05	5×10^{-8}	102,65	6,77758E-06	Прийнятний
13	Проспект О. Поля 48	0,03	4×10^{-8}	102,65	8,69899E-07	Прийнятний
14	Вул. Столярова 6	0,115	4×10^{-8}	102,65	0,00535543	Високий
15	Ринок Озерка	0,095	4×10^{-8}	105,22	0,000687366	Високий
16	Площа Старомостова	0,09	4×10^{-8}	105,22	0,000411421	Високий
17	Сквер Металургів	0,06	4×10^{-8}	102,65	1,89181E-05	Прийнятний
18	Станція метро Заводська	0,135	4×10^{-8}	102,65	0,04172538	Високий
19	Парк Новокадацький	0,075	7×10^{-8}	105,22	8,82231E-05	Підвищений

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6	
20	Станція метро Покровська	0,05	5×10^{-8}	102,65	6,77758E-06	Прийнятний
21	Ринок Сонячний	0,09	7×10^{-8}	105,22	0,000411421	Високий
22	Ринок Калинівський	0,065	5×10^{-8}	102,65	3,16067E-05	Прийнятний
23	ТРЦ Караван	0,03	4×10^{-8}	102,65	8,69899E-07	Прийнятний
24	вул. Сімафорна 24	0,06	5×10^{-8}	102,65	1,89181E-05	Прийнятний
25	вул. Космонафтів 5	0,04	5×10^{-8}	102,65	2,42813E-06	Прийнятний
	Середнє значення (м. Дніпро)				6,77758E-06	Прийнятний

На дослідних майданчиках (Площа Героїв Майдану, Вул. Столярова 6, Ринок Озерка, Площа Старомостова, Станція метро Заводська, Ринок Сонячний) спостерігається високий ризик для здоров'я населення. Такий показник пов'язаний з діяльністю промислових підприємств (металургійні комбінати та жиросило екстракційний завод) на вул. Столярова та станції метро Заводська. В інших випадках – високий не канцерогенний ризик пояснюється неконтрольованими викидами автотранспорту та закладами громадського харчування, особливо на дослідних майданчиках - Площа Героїв Майдан та Ринок Озерка.

Підвищений рівень не канцерогенного ризику характерний для усіх ділянок великих торгово-розважальних центрів міста Дніпро. Це пов'язано з локальним скупченням закладів громадського харчування та інтенсивним транспортним потоком на цих ділянках.

Загальний не канцерогенний ризик вмісту акролеїну у повітрі міста Дніпро знаходиться на прийнятному рівні.

ВИСНОВКИ

Акролеїн – надзвичайно токсична забруднююча речовина, яка входить до переліку 33 найбільш небезпечних речовин у повітрі, має доведену мутагенну дію на організм людини та токсичний потенціал для живих організмів екосистем.

Поріг не канцерогенного та канцерогенного ризику акролеїну нижчий ніж поріг розпізнавання людиною. Таким чином, акролеїн відноситься до групи забруднюючих речовин, безпечний рівень яких неможливо визначити органолептично.

Акролеїн має як природні, так і антропогенні джерела емісії у атмосферне повітря. До найбільших антропогенних джерел відноситься виробництво OSB, целюлозно-паперова промисловість, установки для виробництва електроенергії, які працюють на вугіллі, спалювання відходів та двигуни внутрішнього згорання. Термічна обробка олій та жирів входить до II потенціалу емісії на рівні з вугільними теплостанціями та установками спалювання відходів. При нагріванні рослинних олій виділяється від 50 до 400 мкг акролеїну на 1 л олії.

У світовій практиці застосовують різні підходи до оцінювання стандартів екологічної безпеки вміст акролеїну у атмосферному повітрі. Країни застосовують різні показники максимальних допустимих концентрацій, подекуди з різницею у декілька разів. Це свідчить про те, що санітарно-екологічні ризики акролеїну досі не вивчені, а в деяких країнах – недооцінені.

В Україні з 2015 року застосовують референтні значення та стандарти екологічної безпеки, рекомендовані Всесвітньою організацією охорони здоров'я. Незважаючи на це в Україні відсутні затверджені значення

неканцерогенного та канцерогенного ризику акролеїну, межа короткочасного впливу та безпечна щоденна маса споживання людиною.

Акролеїн складно піддається аналітичному вимірюванню. Це пов'язано з низьким порогом визначення цієї речовини. У міжнародній практиці використовують хроматографічні методи. В Україні досі користуються фотометричними методами, які не здатні оцінювати концентрації на рівні менше 20 мкг. При цьому похибка методик вимірювань у діапазоні до 200 мкг складає 25 %. Це робить неможливим якісний моніторинг забруднення акролеїном у атмосферному повітрі міст.

Моніторинг вмісту акролеїну у атмосферному повітрі показали, що для різних районів міста Дніпро характерні різні рівні забруднення. Для усіх районів міста характерною є тенденція до накопичення акролеїну у повітря впродовж усього дня. У першій половині дня вміст акролеїну у середньому не перевищує значень ГДК майже для усіх районів. Проте у вечорі для більшості районів характерне перевищення ГДК акролеїну у 1,2...2,2 рази.

Атмосферне повітря міста Дніпро (у середньому) демонструє прийнятний не канцерогенний ризик для здоров'я людини. Проте в районах скупчення промислових підприємств та закладів громадського харчування спостерігається підвищений та високий рівень не канцерогенного ризику.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Bein K, Leikauf G.D. Acrolein – a pulmonary hazard //Mol. Nutr. Food Res., 2011. – Vol. 55. – Iss. 9. – P. 1342-1360.
2. Slooff W, Bont PFH, Janus JA, Pronk MEJ, Ros JPM (1994) Update of the exploratory report: acrolein. Bilthoven, National Institute of Public Health and Environmental Protection (Report No. 601014001)
3. Lipari F, Dasch JM, Scruggs WF (1984) Aldehyde emission from wood-burning fireplaces. Environmental Science and Technology, 18:326–330
4. Ghilarducci DP, Tjeerdema RS (1995) Fate and effects of acrolein. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 144:95–146
5. ACROLEIN. Concise International Chemical Assessment Document 43. World Health Organization 2002. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad43.htm#5.2>
6. Maldotti A, Chiorboli C, Bignozzi CA, Bartocci C, Carassiti V (1980) Photooxidation of 1,3-butadiene containing systems: rate constant determination for the reaction of acrolein with hydroxyl radicals. International Journal of Chemical Kinetics, 12:905–913
7. Beauchamp R, Andjelkovich D, Klingerman A, Morgan K, Heck H (1985) A critical review of the literature on acrolein toxicity. CRC Critical Reviews in Toxicology, 14:309–380
8. Shields PG, Xu GX, Blot WJ, Trivers GE, Pellizzari ED, Qu YH, Gao YT, Harris CC (1995) Mutagens from heated Chinese and U.S. cooking oils. Journal of the National Cancer Institute, 87:836–841
9. Feron V, Til HP, de Vrijer F, Woutersen RA, Cassee FR, van Bladeren PJ (1991) Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. Mutation Research, 259:363–385
10. Zitting A, Heinonen T (1980) Decrease of reduced glutathione in isolated rat hepatocytes caused by acrolein, acrylonitrile and the thermal degradation products of styrene copolymers. Toxicology, 17:333–341

11. Atkinson R, Aschmann SM, Goodman MA (1987) Kinetics of gas-phase reactions of nitrate radicals with a series of alkynes, haloalkenes, and alpha, beta-unsaturated aldehydes. *International Journal of Chemical Kinetics*, 19:299–308
12. Atkinson R (1985) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews*, 85:69–201
13. ATSDR (1990) Toxicological profile for acrolein. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 145 pp. (ATSDR/TP-90/01)
14. Mackay D, Shiu WY, Ma KC (1995) Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume IV. Boca Raton, FL, Lewis Publishers
15. Howard P, Boethling R, Jarvis W, Meylan W, Michalenko E (1991) Handbook of environmental degradation rates. Boca Raton, FL, Lewis Publishers
16. Smith AM, Mao J, Doane RA, Kovacs MF Jr (1995) Metabolic fate of (14C) acrolein under aerobic and anaerobic aquatic conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43:2497–2503
17. Irwin K (1988) Soil adsorption coefficient for acrolein (Magnacide® H Herbicide and Magnacide® B Microbiocide). Prepared by SRI International for Baker Performance Chemicals, Inc., Houston, TX, 24 pp.
18. Irwin K (1988) Soil adsorption coefficient for acrolein (Magnacide® H Herbicide and Magnacide® B Microbiocide). Prepared by SRI International for Baker Performance Chemicals, Inc., Houston, TX, 24 pp.
19. Mackay D, Shiu WY, Ma KC (1995) Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume IV. Boca Raton, FL, Lewis Publishers
20. Ultrasensitive Acrolein Sensor for Environmental Monitoring. Final Report
EPA Contract Number: EPD06023.

https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/7943/report/F

21. Alarcon R (1970) Acrolein: Evidence for the formation of the cytotoxic aldehyde acrolein from enzymatically oxidized spermine or spermidine. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 137:365–372
22. Gurtoo H, Marinello A, Struck R (1981) Studies on the mechanism of denaturation of cytochrome P-450 by cyclophosphamide and its metabolites. *Journal of Biological Chemistry*, 256:11691–11701.
23. Cassee F, Groten J, Feron V (1996) Changes in the nasal epithelium of rats exposed by inhalation to mixtures of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein. *Fundamental and Applied Toxicology*, 29:208–218
24. Lipari F., Swarin S.J. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4- dinitrophenylhydrazine method // *J. Chromatogr.* – 1982. – № 247. – P. 297–306
25. Toxicological Review of Acrolein, Integrated Risk Information System, May 2003
26. Prioritization of Toxic Air Contaminants - Acrolein, Children's Environmental Health Protection Act, October 2001
27. Sinkuvene D (1970) [Hygienic evaluation of acrolein as an air pollutant.] *Gigiena i Sanitariya*, 35:6–10 (in Russian) [cited in IPCS, 1992]
28. Kirk R, Othmer D, Grayson M, Eckroth D (1991) *Encyclopedia of chemical technology*, 4th ed. Volume 1. New York, NY, Wiley, pp. 232–251
29. Acrolein Results - AEGL Program. <https://www.epa.gov/aegl/acrolein-results-aegl-program>
30. Регіональних рівнів скринінгу для хімічних забруднюючих речовин у США, зареєстрованих у EPA
31. Acrolein/ Health and safety guide. World Health Organization 1991. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg067.htm>
32. USEPA; Ambient Water Quality Criteria Doc: Acrolein p.C-53 (1980) EPA 440/5-80-016

33. USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present
34. Mackay D, Paterson S (1991) Оцінювання мультимедійної долі органічних хімічних речовин: модель нерівномірності рівня III. Наука про навколишнє середовище та технології, 25: 427
35. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) <https://www.cdc.gov/niosh/>
36. CDC; NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Acrolein (107-02-8). Available from, as of September 9, 2016: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
37. Occupational Safety and Health Administration, USD of Labor <https://www.osha.gov/>
38. Mine Safety and Health Administration, USD of Labor <https://www.msha.gov/>
39. U.S. Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/>
40. ASTM International, <https://www.astm.org>
41. International Organization for Standardization, <https://www.iso.org>
42. National Environmental Methods Index; Analytical, Test and Sampling Methods. Acrolein (107-02-8). Available from, as of September 6, 2016
43. IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972 p. V19 483 (1979)
44. Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Пшеничникова Е.О. Аналитический обзор методов определения микроколичеств акролеина в воздухе // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 5-2. – С. 456-462
45. Hurley G.F., Ketcham N.H. A solid sorbent personal sampling method for the determination of acrolein in air // J. Am. Ind. Hyg. Assoc. – 1978. – № 39. – P. 615–619

46. Liu S., Dills R., Paulsen M., Kalman D. Evaluation of Media and Derivatization Chemistry for Six Aldehydes in a Passive Sampler // Environ. Sci. Technol. – 2001. – № 35 (11). – P. 2301–2308
47. Schulte-Ladbeck R., Lindahl R., Levin J.O., Karst U.J. Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography // Environ. Monit. – 2001. – № 3. – P. 306–310
48. Goelen E., Lambrechts M., Geyskens F. Sampling Intercomparisons for Aldehydes in Simulated Workplace Air // Analyst. – 1997. – № 122. – P. 411–419
49. Tejada S.B. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air // J. Environ. Anal. Chem. – 1986. – № 26. – P. 167–185
50. МУ № 4162-86. Методические указания по измерению акролеина в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии. – М.: Минздрав СССР, 1986
51. Федорова Н.Е., Орлова Т.В. Определение акролеина и формальдегида в воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Гигиена и санитария. – 1993. – № 9. – С. 70–72
52. Vincent Y. Seaman, M. Judith Charles, Thomas M. Cahill A Sensitive Method for the Quantification of Acrolein and Other Volatile Carbonyls in Ambient Air // Anal. Chem. – 2006. – № 78. – P. 2405–2412
53. Yasuhara A., Shibamoto T. Gas chromatographic determination of trace amounts of aldehydes in automobile exhaust by a cysteamine derivatization methods // J. Chromatogr. A. – 1994. – № 672. – P. 261–266
54. Ultrasensitive Acrolein Sensor for Environmental Monitoring: Final Report. EPA Contract Number: EPD06023.
https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.researchCategory/rc_id/955

55. Application Note AN-N07-01: Open Path Detection of Acrolein Leaks.
Block Engineering (2019)
<https://www.blockeng.com/about/management.html>
56. Acrolein Vapor Monitor (OV-055). Advanced Chemical Sensors (2018).
<https://acsbadge.com/product/acrolein-vapor-monitor-ov-055/>
57. Acrolein Gas Detector Tubes. GasAlarm Technologies Copyright (2015)
<http://www.gasalarm.com.au/products/gas-detection-tubes/acrolein-gas-detector-tubes/>

ДОДАТОК А
БАЗА ДАНИХ
РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОНІТОРИНГУ
ВМІСТУ АКРОЛЕЇНУ У АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ
МІСТА ДНІПРО

Таблиця А.1 – Дослідні майданчики моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі міста Дніпро

№	Адреса	Координати (N:E)
1	2	3
1	Тополя 3 (ТЦ ТЕРРА)	48.401361, 35.032273
2	Бульвар Слави 28	48.407826, 35.050759
3	Майдан Космічний	48.425090, 35.024137
4	Проспект Героїв 46	48.408332, 35.076114
5	Проспект Героїв 2	48.422695, 35.062558
6	Вул. Лазаряна 2	48.435369, 35.048140
7	ТРЦ Нагорний	48.449868, 35.059366
8	Парк ім. Т. Шевченка	48.464880, 35.069465
9	Площа Героїв Майдану	48.464141, 35.045646
10	ТРЦ Мост	48.466225, 35.049788
11	Парк ім. Лазаря Глоби	48.469353, 35.032297
12	ТРЦ Апполо	48.432650, 35.000818
13	Проспект О. Поля 48	48.452524, 35.021842
14	Вул. Столярова 6	48.476402, 35.033752
15	Ринок Озерка	48.472361, 35.023188
16	Площа Старомостова	48.477342, 35.019436
17	Сквер Металургів	48.472924, 34.989283
18	Станція метро Заводська	48.475586, 34.960047
19	Парк Новокадацький	48.487622, 34.941326
20	Станція метро Покровська	48.478937, 34.928116
21	Ринок Сонячний	48.488252, 35.063352
22	Ринок Калинівський	48.511203, 35.076326
23	ТРЦ Караван	48.527278, 35.032088
24	вул. Сімафорна 24	48.488087, 35.134127
25	вул. Космонафтів 5	48.413338, 35.130954

Таблиця А.2 – Результати моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря міста Дніпро

Номер дослідного майданчика	ГДК с.д., мг/м ³	LC (WHO), мг/м ³	Результат моніторингу, мг/м ³			Доля ГДК с.д	LC (Ранок)	LC (Вечір)	
			Ранок (9-11)	Вечір (18-20)	Зміна				RfD
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,03	0,07	0,025	0,04	1,6	0,0325	1,1	0,4	0,6
2	0,03	0,07	0,02	0,03	1,5	0,025	0,8	0,3	0,4
3	0,03	0,07	0,035	0,085	2,4	0,06	2,0	0,5	1,2
4	0,03	0,07	0,03	0,05	1,7	0,04	1,3	0,4	0,7
5	0,03	0,07	0,06	0,08	1,3	0,07	2,3	0,9	1,1
6	0,03	0,07	0,02	0,03	1,5	0,025	0,8	0,3	0,4
7	0,03	0,07	0,06	0,085	1,4	0,0725	2,4	0,9	1,2
8	0,03	0,07	0,02	0,04	2,0	0,03	1,0	0,3	0,6
9	0,03	0,07	0,06	0,11	1,8	0,085	2,8	0,9	1,6
10	0,03	0,07	0,04	0,08	2,0	0,06	2,0	0,6	1,1
11	0,03	0,07	0,02	0,04	2,0	0,03	1,0	0,3	0,6
12	0,03	0,07	0,03	0,07	2,3	0,05	1,7	0,4	1,0
13	0,03	0,07	0,03	0,03	1,0	0,03	1,0	0,4	0,4
14	0,03	0,07	0,1	0,13	1,3	0,115	3,8	1,4	1,9
15	0,03	0,07	0,08	0,11	1,4	0,095	3,2	1,1	1,6
16	0,03	0,07	0,06	0,12	2,0	0,09	3,0	0,9	1,7
17	0,03	0,07	0,04	0,08	2,0	0,06	2,0	0,6	1,1
18	0,03	0,07	0,11	0,16	1,5	0,135	4,5	1,6	2,3
19	0,03	0,07	0,06	0,09	1,5	0,075	2,5	0,9	1,3
20	0,03	0,07	0,04	0,06	1,5	0,05	1,7	0,6	0,9
21	0,03	0,07	0,07	0,11	1,6	0,09	3,0	1,0	1,6
22	0,03	0,07	0,04	0,09	2,3	0,065	2,2	0,6	1,3
23	0,03	0,07	0,02	0,04	2,0	0,03	1,0	0,3	0,6
24	0,03	0,07	0,04	0,08	2,0	0,06	2,0	0,6	1,1
25	0,03	0,07	0,03	0,05	1,7	0,04	1,3	0,4	0,7

Таблиця А.3 – Описова статистика результатів моніторингу

Параметр	Ранок (9-11)	Вечір (18-20)	RfD
Математичне очікування	0,046	0,076	0,061
Стандартна похибка	0,005	0,007	0,006
Медіана розподілу	0,04	0,08	0,06
Мода розподілу	0,02	0,04	0,03
Стандартне відхилення	0,025	0,035	0,029
Дисперсія вибірки генеральної сукупності	0,00062	0,00122	0,00086
Екセス розподілу	0,84	-0,23	0,25
Ассиметричність розподілу	1,14	0,51	0,79
Інтервал	0,09	0,13	0,11
Мінімум	0,02	0,03	0,025
Максимум	0,11	0,16	0,135
Рівень надійності (95,0%)	0,010	0,014	0,012

ДОДАТОК Б
ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ
РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ

