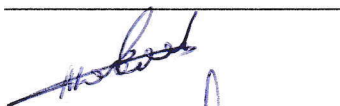


ЗАЯВА

Я, **Павлов Юрій Володимирович**, студент групи **ЕО 2021** спеціальності **101 «Екологія»** освітньої програми **«Екологія»** освітнього ступеня підготовки **магістр** заявляю, що моя випускна кваліфікаційна робота на тему **«Моніторинг та екологічна оцінка альдегідного забруднення атмосферного повітря міста Дніпро»** виконана самостійно і в ній не міститься елементів плагіату. Всі запозичення з друкованих та електронних джерел мають відповідні посилання. Прошу перевірити її на наявність академічного плагіату. Я ознайомлений(а) з чинним **«Порядком перевірки кваліфікаційних випускних робіт здобувачів вищої освіти на виявлення текстових та графічних запозичень засобами перевірки на плагіат»**, згідно з яким виявлення плагіату є підставою для відмови в допуску випускної кваліфікаційної роботи до захисту.

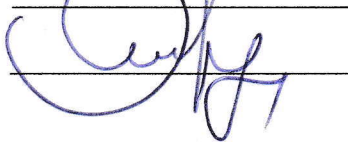
29.11.2021

Студент



Юрій ПАВЛОВ

Керівник магістерської роботи



Максим СОРОКА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Український державний університет науки і технологій

Кафедра «Хімія та інженерна екологія»

«ДО ЗАХИСТУ»

Завідувач кафедри

д-р техн. наук. професор

_____Юлія ЗЕЛЕНЬКО

_____ 2021 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Галузь знань **10 «Природничі науки»**

Спеціальність **101 «Екологія»**

Освітньо-професійна програма «Екологія»

Тема **Моніторинг та екологічна оцінка альдегідного забруднення атмосферного повітря міста Дніпро**

Theme **Monitoring and ecological assessment of aldehyde air pollution of the Dnipro city**

Керівник дипломної роботи

доцент

Максим СОРОКА

(підпис)

Студент групи

ЕО 2021

Юрій ПАВЛОВ

(підпис)

Student

Pavlov Yuri

Дніпро – 2021

Міністерство освіти і науки України
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

Факультет: «Промислове та цивільне будівництво»
Кафедра: «Хімія та інженерна екологія»
Спеціальність: 101 «Екологія»
ОП «Екологія»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Завідувач кафедри
«Хімія та інженерна екологія»
д-р техн. наук, професор
Юлія ЗЕЛЕНЬКО
_____ 2021 р.

ЗАВДАННЯ

до дипломної магістерської роботи студента
Павлов Юрій Володимирович

- 1 Тема роботи: «МОНІТОРИНГ ТА ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА АЛЬДЕГІДНОГО ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ МІСТА ДНІПРО» затверджена наказом по університету № 165-ст від «09» квітня 2021 р.
- 2 Термін подання студентом закінченої роботи - 30 листопада 2021 року.
- 3 Вихідні дані до роботи: Теоретичний та практичний досвід у галузі оцінки впливу на довкілля, результати огляду науково-технічної інформації за темою магістерської роботи, стандартизовані методики визначення вмісту акролеїну та похідних альдегідів у об'єктах довкілля, стандартизовані методики оцінювання неканцерогенних ризиків на здоров'я населення, результати інструментально-лабораторних вимірювань.
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань до розробки): Матеріали роботи мають розкривати перелік таких питань: загальні фізико-хімічні властивості акролеїну, джерела емісії та міграції акролеїну у навколишньому природньому середовищі, механізм впливу акролеїну на біологічні живі системи та здоров'я людини, національні та міжнародні стандарти екологічної безпеки акролеїну у об'єктах довкілля, результати моніторингу вмісту акролеїну в атмосферному повітрі міста Дніпро, оцінка неканцерогенних ризиків для здоров'я населення, спричинених забрудненням атмосферного повітря міста акролеїном та його похідними сполуками.
- 5 Перелік демонстраційного матеріалу: підготувати мультимедійну презентацію за результатами виконання дипломної роботи у обсязі до 15 слайдів, які повною мірою відображають актуальність поставленої мети та цилей дослідження, методологію та постановку експериментів, новизну отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

6. Консультанти:

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Не передбачено			

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва розділів магістерської роботи	Термін виконання розділів роботи	Примітка
1	ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОЇ ЕМІСІЇ АЛЬДЕГІДІВ У НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ МІСЬКОГО ПРОСТОРУ	01.11.2021	
2	ОЦІНКА ВПЛИВУ АКРОЛЕЇНОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ	01.11.2021	
3	МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ ВМІСТУ АКРОЛЕЇНУ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	15.11.2021	
4	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ МІСТА ДНІПРО АКРОЛЕЇНОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ	15.11.2021	
5	Висновки, вступ	30.11.21	
6	Рецензування магістерської роботи	07.12.21	

7. Дата видачі завдання: «09» квітня 2021 р.

Керівник магістерської роботи _____ Максим СОРОКА

Завдання прийняв до виконання _____ Юрій ПАВЛОВ

РЕФЕРАТ

Павлов Ю. В. Моніторинг та екологічна оцінка альдегідного забруднення атмосферного повітря міста Дніпро: дипломна робота на здобуття кваліфікаційного ступеня магістра : спец. 101 – екологія / наук. керівник М. Л. Сорока; Український державний університет науки і технологій. Дніпро, 2021. 66 с.

АКРОЛЕЇН, АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ, ВИКИДИ, ДНІПРО, ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА, КАНЦЕРОГЕННИЙ РИЗИК, МОНІТОРИНГ, ОЦІНКА ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ, УРБАНІЗОВАНІ ТЕРИТОРІЇ

Об'єкт дослідження – 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 – рівень екологічної та санітарної безпеки атмосферного повітря міста Дніпро, обумовлений токсичною дією підвищеного вмісту акролеїну та його похідних гомологічного ряду у атмосферному повітрі.

Мета дослідження – дослідити рівень екологічної безпеки міста Дніпро, пов'язаний з забрудненням атмосферного повітря акролеїном та його похідними.

У магістерській роботі 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. Проведений аналіз міжнародних та національних стандартів визначення акролеїну у компонентах довкілля. Досліджений вміст акролеїну у атмосферному повітрі різних районів міста Дніпро. Проведена

оцінка канцерогенного та неканцерогенного ризику для здоров'я населення міста Дніпро.

За результатами експериментального моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі встановлено, що для різних районів міста Дніпро характерні різні рівні забруднення. Для усіх районів міста характерною є тенденція до накопичення акролеїну у повітрі впродовж усього дня. У першій половині дня вміст акролеїну у середньому не перевищує значень ГДК майже для усіх районів. Ввечері для більшості районів характерне перевищення ГДК акролеїну у 1,2...2,2 рази.

Аналіз санітарно-екологічної безпеки показав, що атмосферне повітря міста Дніпро (демонструє прийнятний неканцерогенний ризик для здоров'я людини. Проте в районах скупчення промислових підприємств та закладів громадського харчування спостерігається підвищений та високий рівень неканцерогенного ризику.

Результати магістерської роботи рекомендовані для впровадження органами місцевого самоврядування, закладами громадського харчування, науковими установами та іншими суб'єктами, які здійснюють оцінку впливу на довкілля.

ABSTRACT

Pavlov Yu. V. MONITORING AND ECOLOGICAL ASSESSMENT OF ALDEHYDE AIR POLLUTION OF THE DNIPRO CITY: thesis for obtaining a master's degree: special. 101 - ecology / science leader M. L. Soroka; Ukrainian State University of Science and Technology. Dnipro, 2021. 66 c.

ACROLEINE, ATMOSPHERIC AIR, EMISSIONS, DNEPRO, ENVIRONMENTAL SAFETY, CARCINOGENIC RISK, MONITORING, EVALUATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT, URBAN

The object of the study is the assessment of the influence of the pollutant on the condition, quality and safety of the atmospheric air of the urban area, on the example of acrolein of man-made origin and its derivatives of homologous series.

The subject of the study is the level of environmental and sanitary safety of the atmospheric air of the city of Dnipro, caused by the toxic effect of high content of acrolein and its derivatives homologous series in the atmospheric air.

The purpose of the study is to investigate the environmental safety level of the city of Dnipro related to the air pollution by acrolein and its derivatives.

The master's thesis summarizes the experience of estimation and instrumental determination of the emissions of acrolein and its derivatives into the atmospheric air of inhabited cities. The impact of acrolein and its derivatives on the ecosystem and public health has been analyzed. An analysis of international and national standards for the determination of acrolein in environmental components. The content of acrolein in the atmospheric air of different regions of the city of Dnipro was investigated. Carcinogenic and non-carcinogenic risk to the health of the Dnipro population was evaluated.

According to the results of the experimental monitoring of the acrolein content in the atmospheric air, it was found that different levels of pollution are characteristic for different areas of the Dnipro city. All areas of the city tend to accumulate acrolein

in the air throughout the day. In the morning, acrolein content does not, on average, exceed MAC levels in almost all areas. In the evening, most areas are characterized by an excess of MPA of acrolein by 1.2... 2.2 times.

The analysis of sanitary and ecological safety showed that the atmosphere of the city of Dnipro (demonstrates acceptable non-carcinogenic risk to human health. However, in areas of industrial and public catering clusters there is an increased and high level of non-carcinogenic risk.

The results of the master's thesis are recommended for implementation by local self-government bodies, catering establishments, scientific institutions and other entities that carry out environmental impact assessment.

ЗМІСТ

Вступ.....	9
1.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОЇ ЕМІСІЇ АЛЬДЕГІДІВ У НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ МІСЬКОГО ПРОСТОРУ	12
1.1 Структура та типи альдегідів.....	12
1.2 Джерела емісії альдегідів в навколишнє природнє середовище.....	15
1.3 Трансформація та міграція альдегідів у навколишнє середовище	21
2. ОЦІНКА ВПЛИВУ АКРОЛЕЇНОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ.....	25
2.1 Джерела емісії акролеїну у навколишнє природнє середовищ.....	25
2.2 Міграція та трансформація акролеїну у навколишньому середовищі ...	26
2.4 Вплив забруднення акролеїном на стан населення та здоров'я.....	29
2.5 Стандарти екологічної безпеки акролеїну у довкіллі.....	31
3 МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ ВМІСТУ АКРОЛЕЇНУ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	34
3.1 Міжнародні лабораторні методи визначення акролеїну.....	34
3.2 Сучасні оптичні методи вимірювання акролеїну у пробах повітря	37
4 Експериментальна оцінка рівня забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними.....	42
4.1 Обґрунтування вибору досліджених майданчиків для моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі.....	42
4.2 Аналіз результатів моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря міста Дніпро.....	43
4.3 Аналіз неканцерогенного ризику забруднення атмосферного повітря міста Дніпро акролеїном та його похідними.....	45
Висновки	48
Список використаної літератури	50
Додаток А База даних результатів експериментального моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі міста Дніпро.....	62

ВСТУП

Контамінація повітряного середовища є одним з ключових факторів, що впливають на здоров'я населення, ще з початку так званої індустріалізації. Прикладів тому можна навести дуже багато (наприклад: великий лондонський смог, бохпальська катастрофа тощо). Оптимальний стан навколишнього середовища дуже залежить від характеру та ступеню впливу шкідливих речовин які виділяються під час роботи промислових підприємств, транспортних мереж та домогосподарств. Саме через це система хімічно-аналітичного моніторингу потребує серйозних змін та реконструювання.

На цей час найбільше на території нашої країни контролюють викиди в повітря металів з їх сполуками; органічних амінів таких як хлор, бром та їх сполуки та фреонів. Альдегіди ж проходять остронь контролюючих органів, під контролем знаходяться лише викиди формальдегіду, який виділяється при спалюванні твердих речовин. Альдегіди проходять остронь навіть після того як стало відомо, що більшість з них можуть викликати рак.

Особливу увагу в цій роботі надано акролеїну як речовині яка виділяється при термічній обробці їжі. В цей момент на території міста налічується близько 300 ресторанів зі стаціонарними кухнями, а також понад 800 малих закладів громадського харчування (МАФи, малі піцерії тощо). Через спрощення системи оподаткування на такі суб'єкти господарювання на них не поширюються вимоги щодо інвентаризації та контролю викидів в атмосферу. Разом з тим обробка продуктів харчування за рахунок копчення, варіння або обсмажування несе за собою викиди токсичних та канцерогенних сполук. Які не розсіюються через значну щільність розташування таких закладів. Головною серед цих сполук є акролеїн.

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

Метою дослідження – дати оцінку альдегідному забрудненню на території міста та дослідити просторову та добову динаміку вмісту акролеїну в 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 повітрі 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 рівня 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 в пробах атмосферного повітря виконано за стандартизованими методиками.

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

Основні результати виконання магістерської роботи опрацьовані виступами на 2 конференціях:

- Регіональному науково-практичному форумі «Впровадження моделі «зеленої» економіки в Україні:інноваційні екологічні рішення для територіальних громад»

- Всеукраїнському конкурсі стуенських наукових робіт зі спеціальності «Екологія»

Магістерська робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних посилань. Робота викладена на 66 сторінках, містить 5 рисунків, 13 таблиці та 123 посилань на джерела інформації.

4.3 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОЇ ЕМІСІЇ АЛЬДЕГІДІВ У НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ МІСЬКОГО ПРОСТОРУ

1.1 Структура та типи альдегідів

Альдегіди – це великий клас електрофільних[1] карбонільних сполук, які мають хоча б один замісник атома водню на карбонільному атомі вуглецю (рис 1.1). Назва системи альдегід формується шляхом додавання до назви алканів відповідних суфіксів наприклад – ол, – ова, – ал[1]. Через те що, зазвичай альдегіди мають сильний аромат[2], багато парфумів, ароматизаторів містять альдегіди.

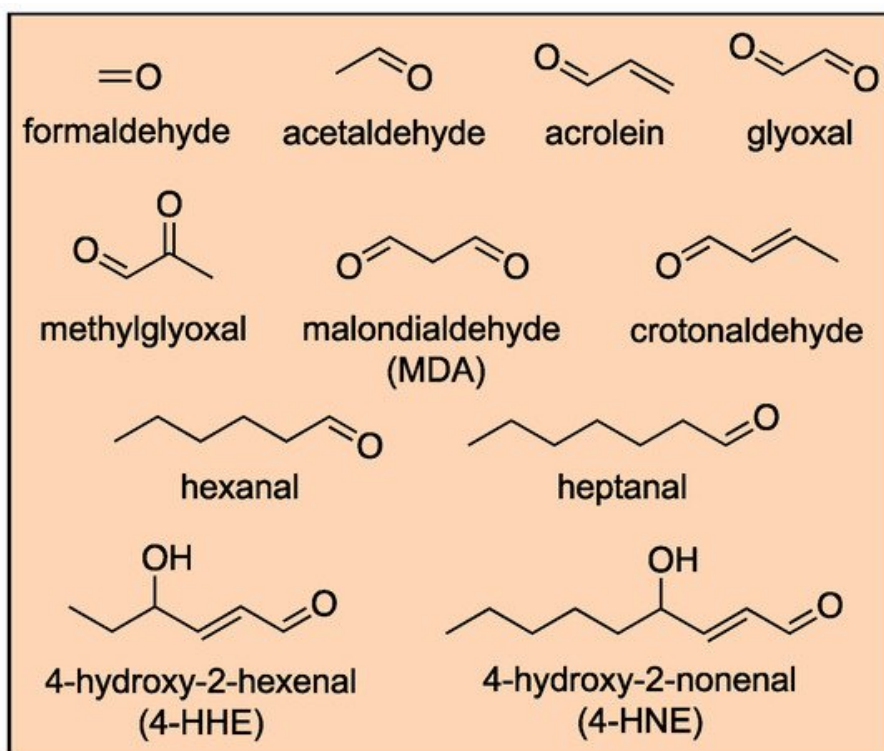


Рис.1.1 Скететні формули більшості відомих альдегідів [3].

Альдегідні сполуки, належать до карбонільних сполук (які ще називають карбонілами), являють собою летючі органічні сполуки, що містять кисень, які

зазвичай зустрічаються в атмосфері[1]. Джерела альдегідних та кетонівих сполук в атмосфері включають первинні викиди та вторинну генерацію. Первинні викиди включають антропогенні (переважно викиди автомобілів) і природні джерела які називають вторинною генерацією (переважно викиди рослинності) [4]. Вторинна генерація відноситься до фотохімічних реакцій летких органічних сполук, які викидаються в атмосферу з людських та природних джерел.

Через свою нестабільну карбонільну групу ці сполуки хімічно активні і відіграють важливу роль у процесі фотохімії. Фотоліз цих сполук, особливо формальдегіду, є одним із основних джерел радикалів OH у забрудненому повітрі, а їхня реакція з OH є важливим джерелом радикалів RO, HO₂ та RO₂ [5]. Отже, альдегідні та кетоніві сполуки є як джерелами, так і поглиначами вільних радикалів. Крім того, повідомлялося, що карбоніли є важливими прекурсорами озону, PM_{2,5} [6] і, таким чином, відіграють важливу роль у фотохімічному забрудненні та забрудненні серпанком.

Дослідження показали, що такі сполуки, як формальдегід, ацетальдегід і акролеїн, мають високу біологічну токсичність. У високих концентраціях можуть викликати дискомфорт у верхніх дихальних шляхах і навіть рак. У жовтні 2017 року[7], Міжнародне агентство з вивчення раку Всесвітньої організації охорони здоров'я оголосило, що формальдегід тепер класифікується як канцероген 1 ступеня, ацетальдегід, 2,4 – гексادیєналь та бензофенон є канцерогени 2 ступеня, а циклогексанон та пірувальдегід – канцерогени 3 ступеня

Альдегіди оснащені sp² – гібридизували, планерний центр вуглецю, який пов'язаний з подвійним зв'язком з киснем і одним зв'язком з воднем. Зв'язок C–H зазвичай не є кислим. Через резонансну стабілізацію кон'югованої основи α-водень в альдегіді (не показаний на малюнку вище) набагато кисліший, з pKa близько 17, порівняно з кислотністю типового алкану (pKa близько 50) [8].

Це підкислення уточняється електрон акцепторною властивістю формального центру та тим фактом, що кон'югат основи, енолятаніон, деколізує свій негативний заряд. Один формальний протон нелегко піддається депротонуванню. Аніонні частинки, за встановленою формою отримані в результаті депротонування протона альдегіду, відомі як ацильний аніон, дуже нестабільні та повинні зберігатися за низьких температур. Фактично, за винятком декількох ускладнених діалкіл формамідів, сполучення ацильних аніонів прямим депротонуванням не є можливим шляхом, тому що депротоновані частинки майже відразу додаються до високореакційноздатного карбонілу вихідного матеріалу з утворенням ацилоїнової сполуки. Тому кислотність формального протона важко виміряти. У [9]. Разі HCONiPr_2 кислотність формальної групи виявилася надзвичайно близькою до кислотності діізопропіламіну ($\text{pK}_a \sim 36$).

Було встановлено [10], що кислотність альдегіду в газовій фазі становить 1,640 кДж/моль (393 ккал/моль), що робить його більше кислим, ніж водень (1700 кДж/моль, 400 ккал/моль) та аміак (1680 кДж/моль, 402 ккал /моль), але менше кислий, ніж вода (1600 кДж/моль, 390 ккал/моль) у газовій фазі. Альдегіди (крім тих, які не містять альфа-вуглецю або протонів на альфа-вуглеці, як і формальдегід та бензальдегід) можуть бути або в кето, або в еноловому таутомері. Кето-енольна таутомерія каталізує кислоту або основу. Здебільшого енол є таутомером меншої кількості, але він переважно реакційноздатний. При рівні близько 360 кДж/моль (85 ккал/моль) формальний зв'язок C–H слабкий, ніж характерного типу зв'язок між воднем та sp^2 – гібридизованим вуглецем. Отже, альдегіди схильні до відщеплення атомів водню в присутності вільних радикалів, що пояснюється легкістю, з якою альдегіди піддаються автоокисленню.

Ациклічні аліфатичні альдегіди [11, 12] називаються похідними найдовшого вуглецевого ланцюга, що містить альдегідну групу. Таким чином, HCHO названий як похідне метану, а $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ названий як похідне

бутану. Назва утворена зміною суфікса -е вихідного алкану на -ал, так що HCHO називається метаналь (формальдегід), а $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ – бутаналь.

В інших випадках, наприклад, коли група $-\text{CHO}$ приєднана до кільця, можна використовувати суфікс-карбальдегід. Таким чином, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ відомий як циклогексанкарбальдегід. [11, 12]. Якщо присутність іншої функціональної групи вимагає використання суфікса, альдегідна група називається префіксом форміль-. Цей префікс краще метаноиль-. Якщо сполука являє собою природний продукт або карбонову кислоту, приставка оксо може використовуватися для позначення того, який атом вуглецю є частиною альдегідної групи; наприклад, $\text{CHOCH}_2\text{COOH}$ називається 3-оксопропанової кислоти. [11, 12].

Якщо заміна альдегідної групи карбоксильною групою ($-\text{COOH}$) призведе до отримання карбонової кислоти з тривіальною назвою, альдегід може бути названий шляхом заміни суфікса -інової кислоти або -ойної кислоти в цій тривіальній назві -альдегідом.

1.2 Джерела емісії альдегідів в навколишнє природне середовище

Альдегіди досить нерегульовані забруднювачі, на території України контролюють лише викиди формальдегідам (Індекс забруднення на території Дніпропетровської області представлений на табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Індекс забруднення атмосфери формальдегідом у містах Дніпропетровської області за 2016-2020 рік [13-17]

Рік	Місто		
	Дніпро	Кам'янське	Кривий ріг
2016	6,7	3,58	3,58
2017	6,7	4,8	4,17
2018	8,1	4,2	5,4

2019	10,27	5,4	7,41
------	-------	-----	------

Альдегіди можуть брати участь в утворенні таких складних речовин як озон [18], який в свою чергу може спричинити проблеми з дихання. Попри це проблема альдегідного забруднення залишається недооціненою та не піддається широкій гласності

Альдегіди є високо реакційними електрофілами, їх досить багато в навколишньому природному середовищі. Людина піддається впливу альдегідів в різноманітних місцях починаючи з робочих місць, закінчуючи житловими будинками та квартирами.

Вони включають забруднення повітря промисловими електростанціями та автомобілями, викиди від бродіння алкогольних напоїв, тютюнові вироби, (включаючи сигарети та електронні сигарети), смажені страви, косметику та лаки у фарбах джерела альдегідів в навколишньому середовищі представлені на рис 1.2.

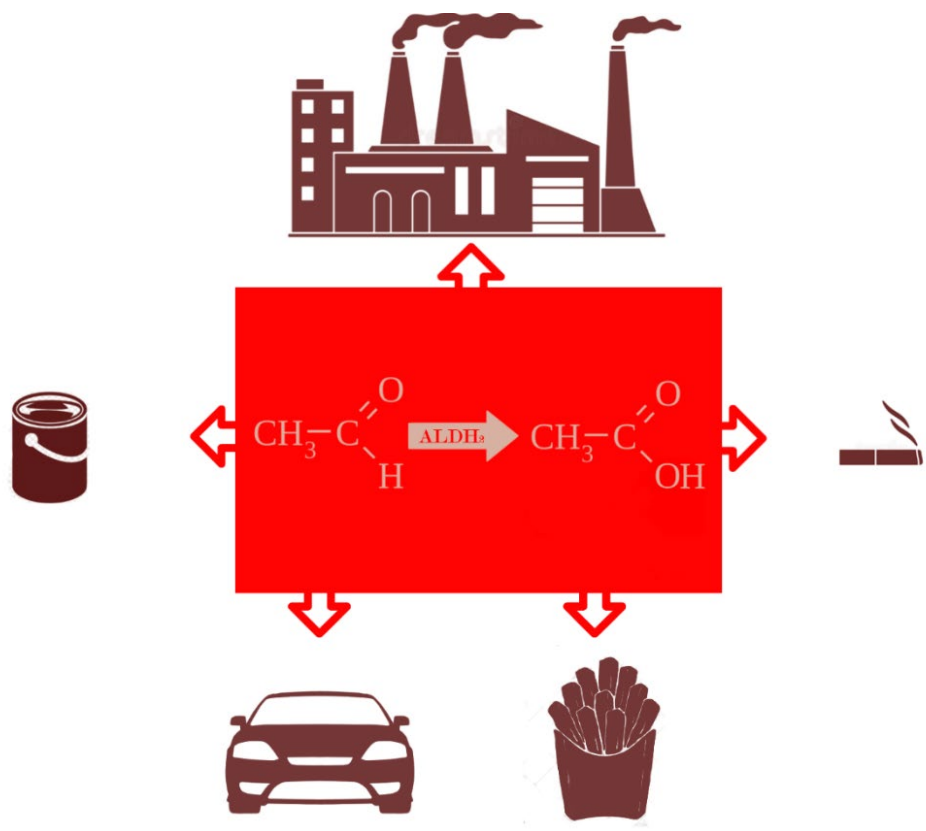


Рис 1.2 Джерела альдегідів в навколишньому середовищі

Шкідливі звички, такі як куріння (звичайних, електронних сигарет та вейпу), а також вживання алкоголю, тягне за собою негативний вплив зі сторони альдегідів та їх сполук. Низькомолекулярні альдегіди вважаються найбільшими токсичними складовими тютюнових виробів [19].

Три токсичні альдегіди – ацетальдегід, акролеїн та формальдегід – були оцінені Інститутом медицини як найбільш значущі серцево-судинні (CV) токсини в диму від тютюнових виробів. [20] Ці альдегіди присутні в димі таких виробів як сигарети (700-800 мкг/сигарета в основному диму) [21], а також присутні в аерозолі електронних сигарет [22]. Хоча рівні деяких альдегідів в аерозолях електронних сигарет менше, ніж в диму звичайного тютюну[23] «безпечний рівень» впливу не встановлено [24].

Багато досліджень показали, що гострий вплив навіть низьких рівнів акролеїну може викликати дисліпідемію[25], пошкодження судин[26], ендотеліальну дисфункцію[27], і активація тромбоцитів [28], тоді як хронічне опромінення прискорює серцево-судинні захворювання[29]. Дійсно, понад 92% з теоретичних ризиків серцево-легеневих захворювань (неракових) через куріння приписують лише трьом вищезгаданим альдегідам, таким як акролеїн, 88,5%; ацетальдегід 2,4%; і формальдегід 0,4%[29].

Досліди на тваринах показали, що акролеїн відіграє роль у канцерогенезі [19,20], макрофагів і накопиченні нейтрофілів з подальшою продукцією прозапальних цитокінів та протеазів [21], пригнічуючи ендотеліальні клітини-попередники та посилюючи ендотеліальну дисфункцію[22-24]. Таким чином, необхідно як виявити, так і точно виміряти альдегіди в аерозолі електронних сигарет, щоб оцінити їх шкоду користувачам електронних сигарет.

Таким чином, формальдегід з електронних сигарет викликав занепокоєння над ризиком для здоров'я активних і пасивних впливів[30]. Тому що електронні сигарети – це пристрої, що живляться від батарейок, які випаровують розчини, що містять нікотин, відомі як електронні рідини.

Вихідна потужність батареї визначає температуру котушки нагрівання атомайзер. Виробництво електронних сигарет на цей день почало виробництво електронні сигарети нового покоління з субором котушки опору атомайзерів, вихідна потужність акумулятора яких становить $\sim 0,5$ Ом набагато вище, ніж у електронних сигарет першого та другого покоління. Таким чином, викиди альдегідів з нового покоління електронних сигарет необхідно вивчати [31].

Крім того, існують сотні різних марок рідин для електронних сигарет [31], ці рідини являють собою суміш зволожувачів (пропіленгліколь і гліцерин) та харчові добавки, які викидають різні альдегіди при нагріванні (наприклад, гліцерин утворює акролеїн, тоді як пропіленгліколь утворює ацетальдегід і формальдегід).

Фермент ацетальдегіддегідрогеназа (далі скорочено ALDH₂) відновлює альдегід до менш шкідливої кислоти. Саме цей фермент [31], відповідає за окислення алкоголю та альдегідів до більш безпечних ацетатів. Однак для тих у кого виділяється варіант ALDH_{2:2} [33], тобто ацетадегідрогеназа з меншою ферментованою активністю, ефективність цього метаболізму знижується на > 60%

Акролеїн вважається канцерогенним для людини, і подразнює дихальні шляхи при вдиханні. Ацетальдегід та формальдегід також класифікуються як канцерогени групи 1 Міжнародним агентством досліджень раку (IARC) [34]. Ці токсичні властивості альдегідів обумовлені їх електрофільною природою, яка може спричинити мутацію ДНК та білків, отже, мітка «реакційноздатні» альдегіди [35-36].

Наприклад, акролеїн реагує з білками, зокрема на амінокислоти гістидину, цистеїну та лізину, шляхом додавання реагенту Шиффа, що призводить до реакції Маяра [37]. Акролеїн також може блокувати утворення білкової сульфгідрильної групи на залишках лізину і призводити до порушення функції білка [38]. В цілому ці ефекти від екзогенних джерел реактивних альдегідів можуть бути цитотоксичними, мутагенними та канцерогенними.

ALDH₂, насамперед відомий завдяки метаболізму ацетальдегіду (виробляється як проміжний продукт у метаболізмі алкоголю до оцтової кислоти), також важливий для детоксикації інших реакційноздатних альдегідів, таких як формальдегід та акролеїн [39]. Варіанти значно знизили ферментативну активність до метаболізму цих альдегідів. У гомозигот за варіантом ALDH₂ (ALDH_{2.2/2}) метаболізм альдегідів сильно обмежений (~ 96% втрати активності), тоді як у гетерозигот (ALDH_{2.1/2}) ферментативна активність знижується на 60–80% відносно тих осіб, які не мають варіанта (ALDH_{2.1/1}) [40-41].

З опроміненням обмежена здатність метаболізувати реактивні альдегіди для осіб з варіантом ALDH_{2.2} потенційно може становити підвищений ризик розвитку таких захворювань, як рак або серцево-судинні захворювання. Однак деякі з цих впливів на навколишнє середовище можна легко змінити. Тут ми обговорюємо джерела реактивних альдегідів у навколишньому середовищі та їх вплив на здоров'я людини, особливо для тих, хто має обмежену здатність метаболізувати реакційноздатні альдегіди.

Крім алкогольних напоїв [42], метанол і етанол є природними складовими фруктового соку, які ферментативно метаболізуються за допомогою ферменту алкогольдегідрогенази (АДГ) в формальдегід (діапазон від 3,7 до 60 частин на мільйон) і ацетальдегіду (у діапазоні від 0,0005 до 230 частин на мільйон), відповідно.

Альдегіди є природними компонентами фруктів, овочів, спецій і горіхів. Наприклад, горох містить сліди ацетальдегіду, тоді як кориця містить цинамальдегід. Мигдаль і вишні містять бензальдегід, тоді як анісовий альдегід і саліцилальдегід присутні в екстрактах анісу та ванілі [43]. Бродіння є широко відомим процесом, який використовується тисячоліттями для консервування їжі та напоїв. За даними ВООЗ, ферментовані та оброблені харчові продукти, включаючи сир, йогурт, м'ясо, кефір, кімчі та тофу, також містять відстежувану кількість формальдегіду (5,7–20 ppm) та ацетальдегіду (0,2–0,6 ppm)[44].

Жири також є значним джерелом альдегідів, і при термічній обробці утворюється понад 20 різних альдегідів. Альдегіди утворюються під час смаження їжі або нагрівання олії для приготування їжі. [37]

Ці альдегіди в основному утворюються в результаті термічного окислення полі ненасичених триацилгліцеринів[45].

Кулінарна олія [46], нагріта при температурі 180 °C, виробляє велику кількість аерозольованого акролеїну (олія канולי $53,5 \pm 3,9$ мг/год і сафлорова олія $57,3 \pm 6,7$ мг/год), яку зазвичай вдихають, стоячи над їжею. Коли соєва олія використовується для приготування смаженої картоплі, 4-гідроксиноненал є основною полярною ліпофільною сполукою в термічно окисленому маслі для смаження [47], додаткові дослідження підтверджують, що фритюрна їжа, особливо при високих температурах і протягом тривалого часу, утворює реакційноздатні альдегіди [48]. Наприклад, у вихлопних потоках ресторанів Тайваню було знайдено 18 видів карбонілів. Формальдегід, ацетальдегід, ацетон і масляний альдегід становили 55,01–94,52% загального вмісту карбонілів у обідніх зонах ресторанів, які були виміряні [49].

Косметична продукція, включаючи парфуми, дезодоранти, засоби по догляду за шкірою та рідини для зняття лаку, поширені в повсякденному житті. За даними Американського онкологічного товариства, професійні засоби для догляду за волоссям, такі як продукти для розгладжування кератину, містять формальдегід або агенти, що вивільняють формальдегід, які можуть підвищити концентрацію формальдегіду в приміщенні до небезпечного рівня (діапазон 0,33–1,88 ppm) у перукарнях[50], різні інші альдегіди що містяться в парфумах і дезодорантах є найпоширенішою причиною гіперчутливості до ароматизаторів і алергічних реакцій[51], наприклад, коричний альдегід, добре відомий хімічний подразник і сенсibiliзуючий агент, є основним компонентом «ароматної суміші» і часто зустрічається в дезодорантах [52]

У 1991 році, коли ЕРА протестувала 31 парфумерний продукт, серед 20 найпоширеніших токсичних хімічних речовин були пропіленгліколь, ацетон, бензальдегід, етанол і бензиловий спирт.

Альдегіди також присутні в дезінфікуючих засобах для рук, де антисептик для рук може містити 60–90% етанолу. Під час місцевого застосування етанолу та альдегідів шкіра є найбільш сприйнятливим органом до пошкоджень, спричинених етанолом та альдегідами. І етанол, і альдегіди дуже дифузійні через ліпофільний шар зовнішньої шкіри і можуть ковалентно модифікувати епідерміс, утворюючи імуногенний антиген. Клітина, що несе антиген, може мігрувати до лімфатичних вузлів, де антиген розпізнається специфічними Т-клітинами, які можуть проліферувати та поширюватися по всьому організму через кров, викликаючи запальну реакцію шкіри [53],

Хоча немає доказів, що пов'язують місцеве застосування етанолу з раком шкіри, кілька досліджень підтверджують [54], що при пероральному прийомі етанол підвищує ризик розвитку раку шкіри та інших видів раку.

Нарешті, враховуючи сприйнятливість варіанту $ALDH_{2,2}$ до етанолу та згодом спричинених ацетальдегідом розладів здоров'я, доцільно уникати використання косметичних продуктів на основі етанолу.

У сукупності ці дослідження показують, що споживання алкоголю, вживання тютюнових виробів, смаженої їжі та косметичних продуктів є джерелами реактивних альдегідів. Вплив реактивного альдегіду, пов'язаного з таким вибором способу життя, збільшує шанси розвитку раку та серцево-судинних захворювань [55], особливо для тих, хто має варіант $ALDH_{2,2}$

1.3 Трансформація та міграція альдегідів у навколишнє середовище

Автомобільні викиди включають в себе реакційноздатні альдегіди, формальдегід, ацетальдегід та акролеїн [56]. Ці альдегіди утворюються при спалюванні бензину та інших видів рідкого палива і становлять близько 1-2% летких органічних сполук, що утворюються у вихлопних газах автомобілів

[57]. Серед усіх видів дизельного палива найбільш поширеними реакційноздатними альдегідами є формальдегід, ацетальдегід та акролеїн, а їх вміст коливається від 1000 до 2000 ppb [58]. У порівнянні з червоним дизельним паливом (вид дизельного палива яка використовують для позашляхового використання) та газом, біопаливо має найвищий вміст ацетальдегіду[58].

Залежно від того, чи додається до автомобільного палива етанол чи метанол, у вихлопних газах автомобілів виділяється підвищена кількість ацетальдегіду чи формальдегіду. У порівняльному дослідженні [59], вихлопів від етилового палива з бензиновим вихлопом, етилове випускає головним чином ацетальдегід (1.2-12 г/кВт·год), у той час як бензин випускає головним чином формальдегід (0.74-2.3г/кВт·год).

Зі збільшенням змішування етанолу викиди ацетальдегіду зросли, так що чистий етанол, що використовується як паливо, мав викиди ацетальдегіду в 35–44 рази вище, ніж бензин. Етанол також вплинув на викиди формальдегіду, тому додавання 50% етанолу до бензину призвело до збільшення викидів формальдегіду на 30–50%[60].

Зростання популярності бензиново-електричних, гібридних та чистих електромобілів сприяє зменшенню автомобільних викидів ацетальдегіду та формальдегіду, що потенційно може допомогти зменшити підвищені рівні, виміряні у великих містах, які описані вище. Для варіанту ALDH₂ вибір транспортного засобу також може потенційно зменшити реактивний вплив альдегідів під час керування автомобілем.

Особи, які працюють на підприємствах з виробництва альдегідовмісних виробів (такі як дизель пальне, пластмаси і т.д.), лаборантами, медичними працівниками або співробітниками похоронних бюро, можуть впливати на більш високі рівні альдегідів, особливо при роботі з формальдегідом, акролеїном і ацетальдегідом [61-62].

Вплив цих реактивних альдегідів на робочому місці може відбуватися при вдиханні парів від даних альдегідів або при прямому потраплянні на шкіру

та органи зору. Було виявлено [63], що для людей, які працюють безпосередньо з формальдегідом у промислових умовах, $\sim 3,5\%$ робітників піддавалися впливу формальдегіду в повітрі з концентрацією більше 3 частинок на мільйон, що значно перевищує межу впливу формальдегіду на робочому місці, встановлену OSHA яка дорівнює рівню $\sim 0,75$ частин на мільйон протягом 8 годин робочого дня. У цьому ж дослідженні менше 12% робітників піддавалися дії концентрацій, що перевищують 1 ppm; проте більше 88% робітників піддавалися дії концентрацій 0,5 ppm або вище, що наближається до межі OSHA.

Для медичних працівників додатковими джерелами впливу реактивного альдегіду є дим електрокоагуляції та дезінфікуючі засоби, що широко використовуються в лікарнях. Під час операції дим від електрокаутеризації містить формальдегід, ацетон, бензол та акриламід [64]. Лікарняні дезінфікуючі засоби також містять джерела реактивного альдегіду, включаючи формальдегід та орто-фталевий альдегід (OPA) [65]. Лабораторні дослідники можуть піддаватися впливу високих рівнів альдегідів. Наприклад, у дослідженні інституту раку, рівні впливу формальдегіду на лабораторних працівників варіювалися від 4,9 до 268,7 мкг/м^3 [33].

Дані свідчать про те [66], що при використанні фракцій мітохондрій печінки метаболізм формальдегіду приблизно в 3 рази повільніший у людей з варіантом ALDH_{2,2} порівняно з тими, у кого цей метаболізм дорівнює ALDH₂. Це передбачає, що вплив формальдегіду може бути більш токсичним і потенційно канцерогенним для тих, хто має варіант ALDH_{2,2}, оскільки формальдегід не може метаболізуватися так само ефективно до менш реактивної мурашиної кислоти. Крім того, вплив на мишей з введенням ALDH₂ 500 ppm інгаляційного ацетальдегіду призводить до більш високої ерозії та дегенерації респіраторного епітелію (55,6% проти 22,2%) та дорсальної шкіри (77,8% проти 0,0%) та крововиливу у носову порожнину порівняно з мишами у яких ALDH₂ знаходиться на природному рівні. Це говорить про те, що робітники з варіантом ферментом ALDH_{2,2} потенційно

більш сприйнятливі до шкоди інгаляційного впливу реактивних альдегідів на робочому місці [67]. Отже, стандартні межі впливу на робочому місці, скоріше за все доведеться переглянути з урахуванням генетичного варіанта ALDH_{2.2}.

Загалом оглянуті дослідження показують, що джерела реакційноздатних альдегідів на відкритому повітрі, у приміщенні та на робочому місці переважають та викликають потенційну заклопотаність в подальших дослідженнях. Підвищена джерел альдегідів може становити екологічний ризик для екологічних систем та здоров'я людського населення, особливо для людей у яких спотеріається варіант ацетальдегіддегідрогеназу ALDH_{2.2},

2. ОЦІНКА ВПЛИВУ АКРОЛЕЇНОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ

2.1 Джерела емісії акролеїну у навколишнє природне середовищ

Головними причинами виділення акролеїну в довкілля є дозрівання та бродіння. Також було ідентифіковано, як летючий компонент, ефірної олії дуба [68]. Утворюється акролеїн в якості продукту неповного згорання під час лісових пожеж [69], також при фотохімічному окисненні вуглеводів в атмосфері [70]. Наукова та нормативна література не оцінюють загальних числових даних про утворення акролеїну в різноманітних природних джерелах. Але середні оцінки про утворення акролеїну в різноманітних екологічних системах відомі (табл 2.1). Лідерами серед антропогенних джерел викидів акролеїну та його похідних є спалювання органічних речовин. В якості продукту неповного згорання органіки, цей альдегід виділяється в печах та камінах, електростанціях на твердому паливі, під час горіння рослинного покриву (як приклад лісова пожежа), спалюванні пластиків, варінні та смаженні їжі а також від сміттеспалювальних приладів.

Основні джерела техногенного утворення акролеїну є вихлопні гази дизельних двигунів. Нема об'єктованих даних про викиди від повтряних, дизельних і судових спалюючих пристроїв, але попри це, ці джерела викидів слід віднести до джерел вищої енергії, ніж інші можливі джерела [71].

Акролеїн можна охарактеризувати як продукт реакції та фотосинтезу інших забруднюючих речовин атмосферного повітря (наприклад, 1,3-бутадієну та алілхлориду) [72]. А також акролеїн виділяється в якості забруднювача при виробництві в якому використовують вінілацетат.

Акролеїн виділяється при варінні та переробці жировмісних продуктів [73], концентрація його становить від 11,9 до 38,1 мкг/г (середнє значення 28,5 мкг/г), при нагріванні 5 зразків різних сортів олії до 80°C і карбонізувався протягом 20 годин. Утворення акролеїну в пробах п'яти сортів олії є типовим забруднювачем у викидах нагрітої харчової олії [74], і його концентрація

коливається від 49 мкг/л (арахісова олія) до 392 мкг/л (ріпакова олія). Також Акриловий альдегід може утворюватись в деяких видів сиру в концентрації від $<0,01$ до $0,05$ мкг/г і при дозрівання фруктових плодів. Також можливе утворення акрелоїну в якості небажаного побічного продукту під час дозрівання та бородіння спиртовмісної продукції [76] із середньою концентрацією $3,8$ мкг/г.

Таблиця 2.1 – Оцінені та розрахункові джерела викиду акрелоїну [73]

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

Термопласти з целофану та полістиролу, які використовуються для пакування харчових продуктів, також виділяють акрелоїн під час термічної деградації [76].

2.2 Міграція та трансформація акрелоїну у навколишньому середовищі

При виділенні в атмосферу, в основному акрелоїн вступає в реакцію з фотохімічними утвореннями в нижньому шарі атмосфери. До вторинних процесів належать прямий фотоліз, реакція з нітратними радикалами та реакція з озоном [77]. Оскільки акрелоїн міститься в дощовій воді, це вказує на те, що його можна видалити вологим осадженням. Згідно з розрахунком

константи швидкості реакції гідроксильних радикалів, період напіврозпаду акролеїну в атмосфері становить від 3,4 до 33,7 год [78]. Загальний період напіввиведення акролеїну в повітрі становить менше 10 годин.

Видаляється акролеїн з поверхневих вод проходить через шляхи гідратації, біологічне розпадання та випаровування завдяки мікроорганізмам адаптованих до навколишнього природного середовища [79].

Виділення з підземних вод в свою чергу проходить шляхом гідролізу та аеробного біологічного розпаду. Період напіврозпаду поліакрилового альдегіду дорівнює діапазону приблизно в 30-100 годин, з огляду на реакційну здатність акролеїну в поверхневих водах. [80]. Щодо підземних вод, то напіврозпад під час аеробної та анаеробної деградації відбувається відповідно за 264 години (11 діб) та 336-1344 години (14-56 діб) [81].

Акролеїн піддається автоокисленню, гідролізу та біодеградації в очисних системах стічних вод. Експериментальний період напіввиведення в анаеробних та аеробних умовах становить 10 днів і 7,6 годин відповідно [82-16]. Завдяки високій розчинності акролеїну у воді, а також низькому коефіцієнту розподілу води та органічного вуглецю, напрошується висновок, що акролеїн отримує малу адсорбційну здатність для зважених твердих речовин, і очікується, що ці зважені речовини або їх осади не достатньо адсорбують акролеїн з води [83-17]. Акролеїн зазнає необоротної адсорбції в ґрунті, та біодеградації, випаровування та гідролізу у наземному середовищі [83-17]. Загальний період напіврозпаду акролеїну в ґрунті оцінюється в 30-100 годин, виходячи з реакційної здатності [84-19].

2.3 Механізм впливу акролеїну на біологічні системи

Акролеїн був внесений до списку 33 небезпечних забруднювачів повітря агентством з охорони навколишнього середовища США (EPA), бо за висновками агентства є надзвичайно токсичним для людини [68-2]. Незначна кількість акролеїну ендогенно виділяється при нормальному катаболізмі різних амінокислот і поліамінів [21-86]. Саме тому, після інгаляції акролеїну

людиною, значний ефект обмежується початковою точкою контакту, а саме дихальними шляхами. Потрапляння акролеїну в системний кровообіг не є значним. На малюнку. 2.1 показано загальний принцип обміну акролеїну в живих системах. Основний метаболіт акролеїну найчастіше з'являється в сечі людини.

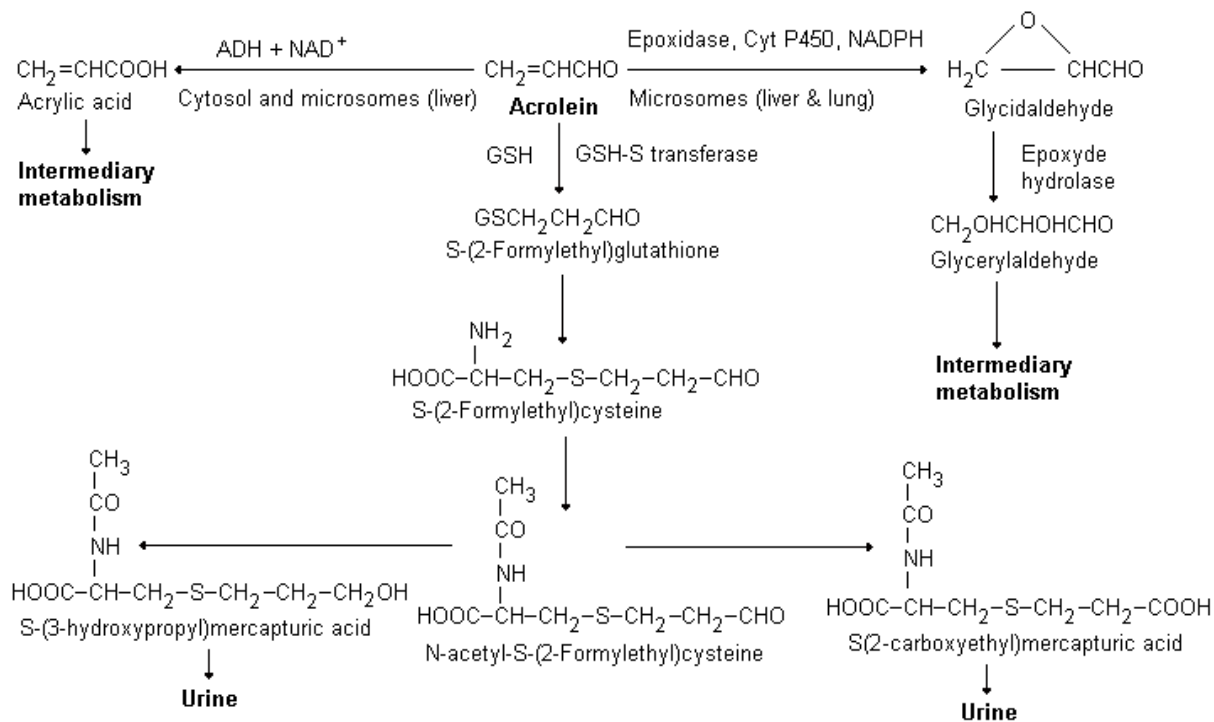


Рис.2.1 – Модифікований метаболізм акролеїну IARC [71]

Токсичні ефекти акролеїну в більшості обмежуються тканинами, з якими контактують вперше (з шлунково-кишковим трактом після ковтання та дихальними шляхами після вдихання відповідно). Завдяки цьому фактору, акролеїн розглядається за стандартами екологічної безпеки окремо, як при ковтанні, так і при вдиханні. Висока реакційна здатність акролеїну сприяє швидкому (ферментативному і неферментативному) зв'язку з клітинними компонентами. Насичення клітинних захисних механізмів (особливо глутатіоном) може спричиняти багато токсикологічних ефектів акролеїну і подальші реакції в пептидах та білках з ключовими сульфгідрильними групами [22-88].

Реакція, викликана акролеїном, схожа на реакцію інших альдегідів. Акролеїн може реагувати з ДНК і білками безпосередньо завдяки утворенню стабільних аддуктів – що нагадує реакцію до інших альдегідів (таких як формальдегід), і в чутливих біопробах є канцерогенним для дихальної системи. Навіть при тому що детальний механізм дії нам невідомий, ці альдегіди (насамперед формальдегід) вважаються сприятливими до виникнення пухлин у точці контакту. У випадку з ацетальдегідом, при концентраціях в 1350 мг/м³ [750 ppm], під час яких спостерігаються пухлини, спостерігалось збільшення перехресного зшивання ДНК-білок у слизовій оболонці органів нюху та дихання у щурів при концентрації пухлини [23-89]. При цьому передбачається, що акролеїн взаємодіє з ДНК у місці контакту після вдихання безпосередньо, але наявних даних на жаль мало для об'єктивної оцінки канцерогенності акролеїну.

2.4 Вплив забруднення акролеїном на стан населення та здоров'я

Акролеїн має здатність пригнічувати імунні реакції, та характеризується мутагенністю, сенсibiliзацією, цитотоксичністю та подразненням, спричиняючи загальнотоксичну дію (рівень ризику 2) [24-90]. Вдихання 90 ppb (часток на мільярд) акролеїну протягом 5 хвилин найчастіше викликати підвищення дихальної концентрації та подразнення очей, і цілком здатне призвести до ще більш серйозної симптоматики [25-91]. У немовлят, дітей, а також хворих на астму симптоми можуть посилитися [26-92]. Згідно зі свідченнями, при концентрації більш ніж 150 ppm вдихання акролеїну протягом 10 хвилин є смертельним. У такому випадку, вкрай важливо, щоб діти мали тривалий вплив акролеїну в концентрації 1 ppbv. Період напіввиведення акролеїну відносно короткий і впливає найсильніше на верхні та нижні дихальні шляхи. Крім цього, нам відомо що поліакриловий альдегід здатен бути легким сенсibiliком, що викликати в деяких людей реакцію, найбільш схожу на задуху при астмі.

Органи носоглотки найчастіше підпадають під дію акролеїну, другим найбільш відомим ефектом є подразнення очей. Поріг розпізнавання запаху відповідає 0,48 мг/м³., а от порогова концентрація при цьому перебуває на рівні 0,07 мг/м³[93]. Подразнення зорових органів почне відбуватися при 0,13 мг/м³. Вдихання акролеїну в концентрації до 0,6 мг/м³ має здатність викликати респіраторні реакції, які включають в себе подразнення носа, біль у грудях, кашель та проблеми з диханням. Вплив концентрації акролеїну в повітрі 5 мг/м³ протягом більш ніж 2 хвилин можуть переносити лише одиниці людей, а його концентрація більш ніж 20 мг/м³ найчастіше за все є смертельною [94].

Найбільш розповсюджені симптоми акролеїнового отруєння це – сильне подразнення очей та органів дихання, слабкість, задишка, набряк легенів, бронхіт, та в рідких випадках смерть. Прямий контакт рідкого акролеїну на шкіру або в очі може викликати дерматит, некроз і фолікулярний фарингіт. У таблиці 1.2 наведено індекс екологічного ризику системи життєдіяльності, пов'язаний з компонентами навколишнього середовища акролеїну.

Таблиця 2.2 – Екологічні ризики забруднення акролеїном для навколишнього середовища [97].

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

2.5 Стандарти екологічної безпеки акролеїну у навколишньому середовищі

У акролеїна досить складна структура з токсичною дією і хімічними властивостями. Це призвело до великої кількості різних оцінок еталонних і максимальних концентрацій акролеїну в усіх середовищах. У таблиці 2.3 Рекомендована доза акролеїну для людини. У таблиці 2.4 Наведено рівень безпечного скринінгу акролеїну ЕРА. Через високу реакційну здатність акролеїн зазвичай не зберігається в навколишньому середовищі, а його рухливість у різних середовищах дуже низька. Акролеїн, що виділяється в повітря, в основному реагує з гідроксильними групами, що утворюються фотохімічно в тропосфері.

Таблиця 2.3 – Рівні безпеки концентрації акролеїну при різному часі впливу [87,96]

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

Видалення акролеїну з поверхневих вод відбувається головне через зворотню гідратацію води, біологічний розпад та випаровування

мікроорганізмів, адаптованих до навколишнього середовища. У ґрунтовому покриві акролеїн піддається біологічний розпаду, розкладається під час гідролізу, випаровуванню та необротно погнається під час адсорбції в ґрунті. Все це пояснює різні методи оцінки токсичності акролеїну для біологічних систем і компонентів навколишнього середовища.

Таблиця 2.4 – Безпечна концентрація акролеїну в об'єктах навколишнього середовища, рекомендована ЕРА США [96].

Система вимірювання	Рекомендована безпечна концентрація
Ґрунт-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 таблиці 2.5 Введено вичерпні дані щодо різноманітних стандартів екологічної безпеки акролеїну, що забруднює навколишнє середовище. Токсикологічні дослідження сьогодення показують те що, рівень міграції акролеїну дуже залежить від навколишнього середовища в якому він на цей момент знаходиться. Як правило, більшість викидів акролеїну залишається в навколишньому середовищі. Наприклад, якщо акролеїн випустити в повітря,

то майже весь він залишиться в атмосфері, а зовсім невелика кількість потрапить у ґрунт і воду. Те ж саме стосується виділення акролеїну у воду та ґрунт [100]. Ці характеристики розподілу акролеїну вказують на те, що акролеїн нелегко мігрує з одного компонента середовища в інший.

Таблиця 3.5 – Міжнародні стандарти екологічної безпеки забруднення акролеїном [97]

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 [98]
11	Гранично допустима концентрація у воді	320 мкг/л 110 мкг/л	США [99]

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

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

3.1 Міжнародні лабораторні методи визначення акролеїну

У міжнародній практиці для аналізу та визначення забруднюючих речовин у навколишньому середовищі людини використовується спеціальний каталог NMAM, розроблений або адаптований та оцінений Національним інститутом охорони праці США (NIOSH) [101] або його партнерами. До встановленої експериментальної програми та нормативів ефективності. Каталог аналітичних методів NMAM NIOSH [102] – це комплекс методів для відбору та аналізу забруднення повітря на робочих місцях, поверхнях, в крові та сечі працівників, які зазнали професійного впливу. Ці методи також включають спеціальні розділи щодо забезпечення якості, відбору проб, портативного обладнання тощо.

В світовій практиці за рекомендаціями NIOSH використовується найкращий з доступних в даний момент метод для кожного методу вимірювання, та враховувати такі стандартні системи як OSHA [103], MSHA [104], EPA [105], ASTM [106], ISO [107], чи частні методи від постачальників зразків та аналітичного устаткування. На сьогодні використовують 4 і 5 редакції рекомендованих методів від Національного інституту охорони праці США.

Головним методом визначення акролеїну в навколишньому середовищі є метод під номером 2501 хроматографічний метод NIOSH-2 [102]. Ця методика включає в себе газову хроматографію з використанням спеціального детектора азоту для аналізу акролового альдегіду в атмосфері. Метод має високу чутливість і межа виявлення становить 2 мкг/м³. Також схожим методом є газова хроматографія NIOSH-2 № 2539 з полум'яно-іонізаційним детектором і подальшою мас-спектрометрією.

Серія стандартів OSHA 52 забезпечує метод газової хроматографії з використанням селективного детектора азоту. Цей метод більш практичний і легший у виконанні, але чутливість нижча – від 6,1 мкг/м³

Агентство з охорони навколишнього середовища США рекомендує наступні стандартні методи аналізу вмісту акролеїну [108]:

- EPA-EAD 603, метод газової хроматографії для аналізу акролеїну в міських та промислових стічних водах на рівні 0,7 мкг/дм³;

- EPA-EAD 624, метод мас-спектрометрії для визначення рівня акролеїну 5 мкг/дм³ у природній воді;

- EPA-RCA 8015C, газова хроматографія з іонізаційним детектором полум'я, що використовується для аналізу акролеїну в поверхневих водах, підземних водах і ґрунті, з концентрацією 15 мкг/дм³;

- EPA-RCA 8316, високоефективна рідинна хроматографія з мас-спектрометрією термічного розпилення та ультрафіолетовим світлом УФ-детектор використовується для аналізу акролеїну у воді на рівні 0,550 мкг/дм³.

Для аналізу акролеїну у вихлопних газах двигунів внутрішнього згоряння використовується спеціальний метод газової хроматографії – полум'яної іонізації [110]. Цей метод використовує його похідне 2,4-динітрофенілгідразон для визначення якості акролеїну. Ця методика аналізу рекомендована для виявлення акролеїну в середовищах з високим вмістом летких ароматичних сполук – вихлопні гази локомотивів, стічні води та місця обробки відходів мають рівень чутливості 0,5 мг/дм³. З метою підвищення чутливості цих методів використовують мікрохвильову спектрофотометрію або диференціальну імпульсну поляографію зі спеціальною пробопідготовкою в буферному розчині фосфорної кислоти та етилендіамінтетраоцтової кислоти. Це дозволяє вимірювати акролеїн на межі чутливості 0,05-0,5 мг/дм³ [110].

Для аналізу акролеїну в повітрі широко використовується інший метод [110], в якому акролеїн аналізують і реагують з 2-(гідроксиметил) піперидином. На поверхні адсорбенту ХАД-2 отримують біциклічний оксазолідин і 9-вініл-1-аза-8-оксабициклононан. Десорбцію адсорбованого акролеїну проводять

розчином толуолу і визначають за допомогою простої газової хроматографії з азотоспецифічним детектором. Цей метод дозволяє визначати концентрацію акролеїну 0,13...1,5 мкг/м³.

Велика кількість методів аналізу чутливості та селективності, заснованих на взаємодії альдегідів і кетонів з 2,4-динітрофенілгідразином [112] з утворенням 2,4-динітрофенілгідразону (2,4-ДНФГ) в діапазоні довжин хвиль 350-380 нм виміряно за допомогою хроматографії під ультрафіолетовим світлом [112-113]. Цей метод ефективний для багатьох альдегідів і кетонів. Однак при визначенні акролеїну та інших ненасичених карбонільних сполук виникнуть проблеми, включаючи нестабільність акролеїну 2,4-ДНФГ під час відбору проб і зберігання [115-116], а також хроматографію складних сумішей карбонільних сполук, зазвичай присутніх у повітрі [111-115]. Неповний розподіл, довгий час відбору проб, низька швидкість потоку від 0,1 до 1,0 л на хвилину (зазвичай 4-12 годин) для досягнення необхідної чутливості. Таким чином, після 24 годин зберігання при кімнатній температурі втрата 2,4-ДНФГ акролеїну в зразку становить 32%. У таблиці 2.1 наведено загальні вимірювальні характеристики акролеїну в пробах повітря, визначені різними хроматографічними методами.

При використанні 2,4-ДНФГ (рідинної хроматографії) хроматографічного методу для визначення вмісту акролеїну та формальдегіду в повітрі робочої зони відбір проб повітря проводять на пробірку, оснащену тонкоплівковим адсорбентом зі швидкістю 0,5-1,0 л/хв. протягом 5...30 хвилин. Межа виявлення альдегіди в повітрі 0,015 мг/м³, а похибка вимірювання не більше 15% [111]. Цей метод відбору проб акролеїну не є селективним, оскільки насичені альдегіди та ненасичені альдегіди вступають у реакцію. У цих методах вплив пропіональдегіду та ацетону перешкоджає визначенню акролеїну.

3.2 Сучасні оптичні методи вимірювання акролеїну у пробах повітря

Акролеїн характеризується коротким періодом напіврозпаду та високою реакційною здатністю.

Прилади для вимірювання акролеїну повинні бути досить точними та простими для кращого розуміння хронічного та гострого впливу акролеїну на населення в реальному часі.

Для досягнення цієї мети можна використовувати резонаторну спектроскопію (технологія CRDS), яка показала високу чутливість і вибірковість методик вимірювання концентрації газу в останні десятиліття. Систему CRDS можна налаштувати на спектр поглинання акролеїну при 1623 нм з чутливістю 1 ppm у присутності H_2O , CO_2 , CO та інших потенціалів, джерел забруднення повітря та вихлопних газів [121]. Крім того, спектр поглинання акролеїну 1623 нм нетиповий для більшості інших газів і вихлопних газів в атмосфері.

CRDS – це метод введення зразка газу в оптичну порожнину, де аналізатор CRDS безперервно генерує спектри газового потоку з високою роздільною здатністю, де кожен спектр складається з оптичних втрат на поглинання як функції оптичної частоти. У міру отримання даних проводиться безперервний аналіз спектру поглинання світла, і результати показують рівень концентрації акролеїну. Аналізатор CRDS вимірює спектри поглинання акролеїну та можливих типів атмосферних газів, які створюють додатковий шум у сигналі аналізу: CO_2 , CO , H_2O , CH_4 та C_2H_4 [121].

Аналізатор LaserWarn™ Block Engineering (рис 3.1) використовує подібну технологію — інфрачервоний хімічний аналізатор використовується на квантовому каскадному лазері [121]. Ці лазерні системи підтримують лазерну технологію QCL і можуть сканувати середню інфрачервону область. Цей аналітичний інструмент можна використовувати в суворих погодних умовах. Використання корпусу, що відповідає вимогам NEMA, дозволяє вимірювати вміст акролеїну при температурах від мінус 40 °C до 50 °C.

Таблиця 3.1 – Хроматографічні методи визначення акролеїну у пробах повітря (за похідними формами) [110]

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 [116]
Повітря робочої зони	2,4-дінітро-фенілгідразин	Скляні гранули, силікагель, оброблені р-ном 2,4-ДНФГ	0,015 мг/м ³	ВЭЖХб ВЭЖХ/Уфв ГХ/МСг [117, 116]
Атмосферне повітря	2-(гідроксиметил) піперидін	Картридж з сорбентом XAD-2 з напленням 2-(гідроксиметил)-піперидіном	0,13–1,5 мг/м ³ 3 ppb	ГХд с нітроген-селективним детектором ГХ [118, 116]

Атмосферне повітря	о-(2,3,4,5,6-пента- фторбензил)гідроксиамін (ПФБГА)	0,1 М р-н бісульфіту натрія	5 ppb	Капілярна ГХ/МС [119, 116]
-----------------------	---	-----------------------------	-------	-------------------------------



Рис 3.1 Аналізатор LaserWarn™ Block Engineering [121].

Для вимірювання сумарної дози акролеїну в умовах виробництва також використовується спеціальний селективний датчик-монітор парів акролеїну (OV-055) [122]. Можна носити ці монітори носити в якості детектора біля зони дихання для замірювання особистого впливу або розміщувати в приміщенні для вимірювання концентрації. Основою цієї технології є стандартний метод вимірювання EPA 8315-а і застосовує в якості адсорбційних компонентів частинки з покриттям ДНФГ.

Для контролю опромінення на робочому місці широко використовуються паромонітори. За принципом роботи цей тип монітора є періодичним пасивним пробовідбірником, в якому повітря дифундує через мікропористу мембрану і збирає пари на спеціально підготовленому адсорбенті всередині монітора. Відбувається процес десорбції та аналізу у лабораторії. Межі вимірювання монітора [122]: 0,002 ppm протягом 8 годин; 0,05 ppm протягом 15 хвилин; 0,001 ppm протягом 24 годин. Точність вимірювання відповідає вимогам OSHA 25%.



Рис.3.2 Індикаторні трубки для виявлення акролеїну[123]

Індикаторні трубки широко використовуються для виявлення акролеїну (на рис 3.2) в повітрі робочого місця або інших технічних (парових) газах — з точки зору тканин це один з найпростіших методів. Типові технічні характеристики даного типу індикаторної трубки наведені в таблиці 3.2

Таблиці 3.2 – Технічні параметри індикаторних трубок акролеїну [123]

Параметр	Значення
Діапазон вимірювання	0,2....10 ppm
Аналітичний об'єм повітря	2...20 мЗ
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 %

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

4.1 Обґрунтування вибору досліджених майданчиків для моніторингу вмісту акролеїну у атмосферному повітрі.

При розробці плану спостереження вмісту акролеїну в атмосферному повітрі міста Дніпро було взято до уваги такі фактори як:

- розміщення можливих джерел викидів;
- щільність можливих джерел викидів;
- щільність населення в залежності від регіону.

Вибір місця для випробування враховує тип промисловості, в якій може випускатися акролеїн та його похідні гомологічних рядів. Більш детально це обговорюється в Розділі 2. Потенційні джерела викидів акролеїну за планом моніторингу:

- коксохімічні та металургійні підприємства;
- опалювальне обладнання на вугіллі (або іншому твердому паливі);
- металообробні виробничі дільниці, в технології яких використовують змащувально-охолоджувальні рідини;
- компанії, що займаються виробництвом тваринних і рослинних олій;
- підприємства з технологією розігріву рослинних олій;
- транспортний потік (місця тимчасового скупчення автотранспорту).

Детальну інформацію про місця моніторингу див. у Таблиці А.1 (Додаток А). З таблиці А.1 видно, що станції моніторингу вмісту акролеїну в повітрі охоплюють як правобережжя так лівий берег міста Дніпро, а також те, що 70% станцій зосереджено в окремих містах правобережжя. Географічно ці об'єкти охоплюють понад 40% (більше 8 годин) постійної території і приблизно 70% населення міста.

У межах плану моніторингу були визначені основні об'єкти поблизу промислових підприємств, торгово-розважальних центрів та житлових – на них припадає 30%, 30% та 40% об'єктів відповідно.

Для аналізу вмісту акролеїну та його гомологічних похідних у відборі повітря було обрано міжнародний метод EPA 8315a з використанням адсорбційних труб з хімреактивом Шиффа (пурпурно-сірчаний реагент). Для підбору проб повітря адсорбційна трубка ST-250 використовується для вимірювання акролеїну з кремнієвим адсорбентом DNFG. Адсорбційна трубка з'єднана з переносним аспіратором, а контроль потоку повітря під час процесу відбору проб здійснюється за допомогою ротаметра.

4.2 Аналіз результатів моніторингу вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря міста Дніпро.

У таблиці А.2 (Додаток А) наведено результати проведеного моніторингу акрилового альдегіду в пробах атмосферного повітря в різний час доби. Результати попереднього статистичного аналізу наведені в Таблиці А.3 (Додаток А).

З таблиці А.2 видно, що вміст акролеїну в атмосферних пробах сильно варіюється не тільки в залежності від відібраних токсинів, а й від періоду відбору проб. Моніторинг вмісту акролеїну в повітрі показує, що різні райони Дніпра мають різний рівень забруднення. Усі райони міста характеризуються накопиченням полі-акрилового альдегіду в повітрі протягом доби. У першій половині доби майже на всіх ділянках вміст акролеїну в середньому не перевищував допустимий ГДК. Проте більшість ділянок характеризуються збільшенням дози вечірній час доби, деє приблизно в 1,2...2,2 рази більше ніж максимально допустима концентрація акролеїну.

У таблиці А.3 наведено результати статистичного моніторингу та аналізу. Як видно стандартне відхилення більше, ніж розрахований рівень надійності. Це свідчить про те, що забруднення повітря акролеїном у різних

районах міста має значну неоднорідність. Тому забруднення повітря акролеїном у Дніпрі не носить статистичний характер, а безпосередньо залежить від щільності потенційних джерел викидів. Крім того, для міста Дніпро середній показник по місту є статистично недостовірним. Для оцінки екологічної безпеки найкраще аналізувати окремі райони та частини міста. На малюнку. 3.1 наведено частотний розподіл концентрації акролеїну вранці та ввечері.

Аналіз однорідності забруднення

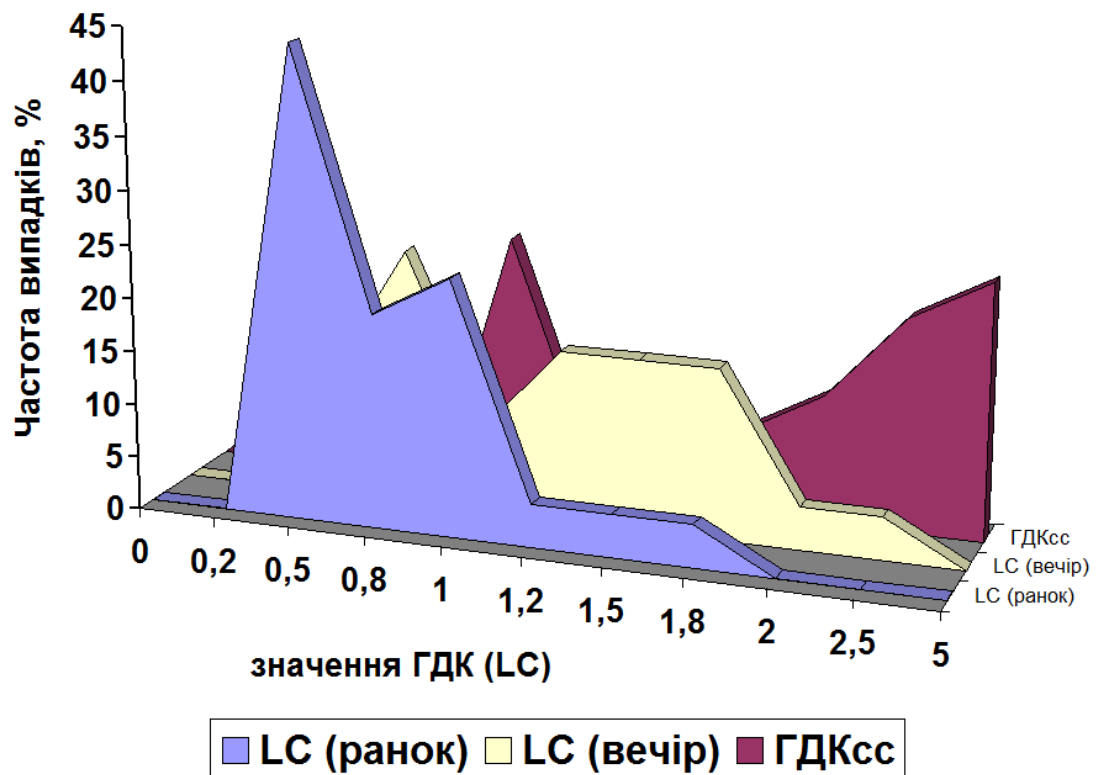


Рис. 3.1 – Порівняльна діаграма стандартних індексів екологічної небезпеки вмісту акролеїну у пробах атмосферного повітря

З малюнка видно, що в повітрі міста протягом доби накопичується акролеїн, що викликано діяльністю транспорту та закладів громадського харчування. Перша половина доби на всіх пунктах спостережень характеризується низькою концентрацією акролеїну в повітрі (у межах LC

ГДК). Протягом дня в міському повітрі накопичується акролеїн. Як показано на малюнку. 3.1 карта розподілу значень LC протягом вечірнього періоду відбору проб повітря дуже відрізняється від раннього періоду відбору проб. У вечірній час найчастіше зустрічається концентрація 1,2-1,8 ГДК, а вранці 0,5-0,8 ГДК.

Аналіз карти розподілу середнього значення (порівняно з максимальною добовою нормою) показує, що розподіл акролеїну до забруднення повітря є непропорційним. Можна зробити висновок, що для окремих районів міста – спостерігається низька та помірна забрудненість, а для більшості – помірна та висока. Моніторинг не показав небезпечних рівнів забруднення, що перевищують 5 ГДК.

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

За результатами моніторингу вмісту акролеїну в повітрі м. Дніпро (див. Таблицю А.1)

У таблиці 3.1 наведено результати розрахунку неканцерогенного ризику. Розрахунок неканцерогенного ризику виконується в програмі RISC ELCR за моделлю BOOЗ:

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

SF — канцерогенний потенціальний фактор;

CDI — коефіцієнт середньої добової дози протягом усього життя;

RfD — еталонна концентрація.

З Таблиці 3.4 видно, що більшість міст мають прийнятний неканцерогенний ризик. Проте поблизу промислових підприємств (станція метро «Заводська», вул. Столярова) та поблизу торгово-розважальних центрів цей ризик високий.

Таблиця 4.1 – Результати обчислення неканцерогенного 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

Мешканці міста Дніпро в таких точках як: пл. Героїв Майдану, вул. Столярова № 6, ринок Озерка, площа Старомостова, станція метро «Заводська», Сонячний ринок знаходяться у групі високого ризику для здоров'я. Це пов'язано з показниками, пов'язаними з діяльністю промислових підприємств (металургійних та комбінатів по виробництву олії) на вулицях. Станції метро «Столярова» та «Заводська».

В інших випадках високий неканцерогенний ризик пов'язаний з неконтрольованими викидами від транспортних засобів та закладів харчування, особливо на дослідницьких ділянках – площі Героїв та ринку Озерка. В усіх зонах навколо центру міста де велике скупчення ТРЦ рівень неканцерогенного ризику підвищений. Це пов'язано з концентрацією місцевих закладів харчування та великим транспортним потоком у цих районах. Загальний неканцерогенний ризик акролеїну в повітрі Дніпра знаходиться на прийнятному рівні.

ВИСНОВКИ

Альдегідне забруднення є великою, та нажаль мало обговорюваною проблемою, на сьогоднішній день як на території України так і усього світу в цілому. Саме через, ця тема потребує більшої уваги до себе.

В ході цієї роботи була надана характеристика альдегідного забруднення, та представлення джерела їх емісії в навколишнє середовище. Особливу увагу (3 із 4-х розділів) в цій роботі, було приділено альдегіду який занесено до 33- найнебезпечніших речовин які можуть бути в атмосферному повітрі та який є доведеним мутагеном для людини – акролеїну, який на сьогодні не відстежується на законодавчому рівні в межах території України. Поріг ризику від неканцерогенного та канцерогенного набагато нижче ніж поріг розпізнавання його людиною. Це свідчить про те, що акролеїн належить, до забруднюючих речовин, та присутність його в атмосферному повітрі неможливо відчуту органами чуттів людини.

Акролеїн, як і всі альдегіди, має первинні викиди від антропогенних чинників і вторинну генерацію від природних джерел. Більше всього цей альдегід виділяється від таких антропогенних джерел як: виробництво паперово-целюлозної продукції, твердопаливні електростанції, двигуни та від спалювання відходів.

Обсмаження олій та жирів при приготування їжі мають 2-й потенціал викидів, що дорівнює тому ж потенціалу, що й твердопаливні електростанції та сміттєспалювальні заводи. Від термічної обробки рослинної олії, на літр олії виділяється 50-400 мікрограмів акрилового альдегіду.

В міжнародній практиці, нема єдиного методу оцінювання нормативів екологічної безпеки акролеїну в повітряному середовищі атмосфери, у більшості країн свої параметри щодо ГДК акролеїну, які інколи відрізняються в декілька разів. Це свідчить про те, що ризик дії акролеїну для здоров'я людини та безпеки навколишнього природного середовища не вивчений та недооцінений в деяких країнах.

В Україні з 2015 року діють стандарти рекомендовані ВООЗ, але попри те в нашій країні немає затверджених значень для канцерогенного та неканцерогенного ризику, обмежень щодо короткочасного впливу та обмежень щодо щоденного впливу на людину.

Акриловий альдегід проблематично аналізувати через низький поріг виявлення. У світовій практиці найчастіше використовують хроматографічні методи. На території України, нажаль, досі використовують фотометричні методи, які хоч і дешевші але дають менш точні результати. В фотометричних методах неможлива оцінка менше 20 мкг, а також цей метод має похибку 25% в діапазоні до 200 мкг. Через це якісний моніторинг забруднення повітря міста акролеїном практично неможливий.

За даних отриманих під час моніторингу видно, що у всіх районах міста в різний час доби, різний рівень забруднення, але в той же час для всіх районів характере накопичення акролеїну протягом доби. В першій половині дня рівень акролеїну в більшості контрольних точок не перевищував допустимий рівень ГДК. Проте нічний час характеризується підвищенням забруднення акролеїном в 1.2-2.2 рази.

В цілому рівень неканцерогенного ризику в місті знаходиться на прийнятному рівні, однак в промислових районах та біля ТРЦ, цей ризик на досить високому рівні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Альдегіди. Фармацевтична енциклопедія
<https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2717/aldegidi>
2. Tajemnice zapachow co wyroznia perfumy aldehydowe
<https://blog.tagomago.pl/tajemnice-zapachow-co-wyroznia-perfumy-aldehydowe/>
3. Bioanalytical and Mass Spectrometric Methods for Aldehyde Profiling in Biological Fluids
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6630274/>
4. Tan, P.-G.; Yu, Y.B.; Jiang, H.W.; Liu, Z. Analysis and concentration variability of carbonyl compounds in Qingdao atmosphere. *China Environ. Sci.* 2002, 22, 451–455.
5. Xue, Y. Characteristics and Source of Carbonyls and Effects on Photochemistry Pollution in North China Plain; Shandong University: Jinan, China, 2018
6. Xu, J.-Y.; Gao, Y. Seasonal Variations of Carbonyl Compounds in Urban Atmosphere of Beijing. *Environ. Sci.* 2009, 30, 625–630
7. Lv, W. The Study on the Spatial-Temporal Distribution of Volatile Carbonyls in Atmosphere of the Pearl River Delta; Jinan University: Guangzhou, China, 2007
8. Chemistry of Enolates and Enols – Acidity of Alpha-Hydrogens
<https://pharmaxchange.info/2011/02/chemistry-of-enolates-and-enols-acidity-of-alpha-hydrogens/>
9. Fraser, Robert R.; Hubert, Patrick R. (January 1974). "Direct Formation of the Carbonyl Anion of Diisopropyl Formamide". *Canadian Journal of Chemistry*. 52 (1): 185–187. doi:10.1139/v74-029. ISSN 0008-404
10. Ervin, Kent M.; DeTuri, Vincent F. (October 2002). "Anchoring the Gas-Phase Acidity Scale". *The Journal of Physical Chemistry A*. 106 (42): 9947–9956. doi:10.1021/jp020594n

11. §R-5.6.1, Aldehydes, thioaldehydes, and their analogues, A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: recommendations 1993, IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Blackwell Scientific, 1993.
12. §R-5.7.1, Carboxylic acids, A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: recommendations 1993, IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Blackwell Scientific, 1993.
13. Vorhees D. J.; Herger-Bernays W.; McClean M. D.. Human Health Risk Associated with Cigarette Smoke: The Link between Smoke Constituents and Additives; Menzie Inc.: Boston, MA, 1997.
14. Secondhand Smoke Exposure and Cardiovascular Effects; The National Academies: Washington, DC, 2010; p 228.
15. O'Toole T. E.; Zheng Y.-T.; Hellmann J.; Conklin D. J.; Barski O.; Bhatnagar A. Acrolein activates matrix metalloproteinases by increasing reactive oxygen species in macrophages. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2009, 236, 194–201. 10.1016/j.taap.2009.01.024.
16. Bertholon J. F.; Becquemin M. H.; Annesi-Maesano I.; Dautzenberg B. Electronic cigarettes: A short review. *Respiration* 2013, 86, 433–438. 10.1159/000353253
17. Kosmider L.; Sobczak A.; Fik M.; Knysak J.; Zaciera M.; Kurek J.; Goniewicz M. L. Carbonyl Compounds in Electronic Cigarette Vapors: Effects of Nicotine Solvent and Battery Output Voltage. *Nicotine Tob. Res.* 2014, 16, 1319–1326. 10.1093/ntr/ntu078.
18. Farsalinos K. E.; Polosa R. Safety evaluation and risk assessment of electronic cigarettes as tobacco cigarette substitutes: A systematic review. *Ther. Adv. Drug Saf.* 2014, 5, 67–86. 10.1177/2042098614524430.
19. Conklin D. J.; Barski O. A.; Lesgards J.-F.; Juvan P.; Rezen T.; Rozman D.; Prough R. A.; Vladykovskaya E.; Liu S.; Srivastava S.; Bhatnagar A. Acrolein consumption induces systemic dyslipidemia and lipoprotein

- modification. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2010, 243, 1–12. 10.1016/j.taap.2009.12.010.
20. Conklin D. J.; Bhatnagar A.; Cowley H. R.; Johnson G. H.; Wiechmann R. J.; Sayre L. M.; Trent M. B.; Boor P. J. Acrolein generation stimulates hypercontraction in isolated human blood vessels. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2006, 217, 277–288. 10.1016/j.taap.2006.09.009.
21. Conklin D. J.; Haberzettl P.; Prough R. A.; Bhatnagar A. Glutathione-S-transferase P protects against endothelial dysfunction induced by exposure to tobacco smoke. *Am. J. Physiol.: Heart Circ. Physiol.* 2009, 296, H1586–H1597. 10.1152/ajpheart.00867.2008.
22. Sithu S. D.; Srivastava S.; Siddiqui M. A.; Vladyskovskaya E.; Riggs D. W.; Conklin D. J.; Haberzettl P.; O'Toole T. E.; Bhatnagar A.; D'Souza S. E. Exposure to acrolein by inhalation causes platelet activation. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2010, 248, 100–110. 10.1016/j.taap.2010.07.013.
23. Srivastava S.; Sithu S. D.; Vladyskovskaya E.; Haberzettl P.; Hoetker D. J.; Siddiqui M. A.; Conklin D. J.; D'Souza S. E.; Bhatnagar A. Oral exposure to acrolein exacerbates atherosclerosis in apoE-null mice. *Atherosclerosis* 2011, 215, 301–308. 10.1016/j.atherosclerosis.2011.01.001
24. Bhatnagar A.; Whitsel L. P.; Ribisl K. M.; Bullen C.; Chaloupka F.; Piano M. R.; Robertson R. M.; McAuley T.; Goff D.; Benowitz N. Electronic cigarettes: A policy statement from the American Heart Association. *Circulation* 2014, 130, 1418–1436. 10.1161/cir.0000000000000107.
25. Erickson B. E. Boom in E-Cigarettes Sparks Debate. *Chem. Eng. News* 2015, 93, 10–13. 10.1021/cen-09307-cover.
26. Edenberg H.J., McClintick J.N. Alcohol dehydrogenases, aldehyde dehydrogenases, and alcohol use disorders: A critical review. *Alcohol. Clin. Exp. Res.* 2018;42:2281–2297. doi: 10.1111/acer.13904.

- 27.Eng M.Y., Luczak S.E., Wall T.L. ALDH2, ADH1B, and ADH1C genotypes in Asians: A literature review. *Alcohol Res. Health.* 2007;30:22.
- 28.O'Brien PJ, Siraki AG, Shangari N (2005) Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Crit Rev Toxicol* 35(7):609–662
- 29.Chen CH, Ferreira JC, Gross ER, Mochly-Rosen D (2014) Targeting aldehyde dehydrogenase 2: new therapeutic opportunities. *Physiol Rev* 94(1): 1–34
- 30.Matsuda T, Yabushita H, Kanaly RA, Shibutani S, Yokoyama A (2006) Increased DNA damage in ALDH2-deficient alcoholics. *Chem Res Toxicol* 19(10): 1374–1378
- 31.Cai J, Bhatnagar A, Pierce WM Jr (2009) Protein modification by acrolein: formation and stability of cysteine adducts. *Chem Res Toxicol* 22(4):708–716
- 32.Stevens JF, Maier CS (2008) Acrolein: sources, metabolism, and biomolecular interactions relevant to human health and disease. *Mol Nutr Food Res* 52(1):7–25
- 33.Perez-Miller S, Younus H, Vanam R, Chen CH, Mochly-Rosen D, Hurley TD (2010) Alda-1 is an agonist and chemical chaperone for the common human aldehyde dehydrogenase 2 variant. *Nat Struct Mol Biol* 17(2): 159–164
- 34.Yoshida A I Iuang IY, Ikawa M (1984) Molecular abnormality of an inactive aldehyde dehydrogenase variant commonly found in Orientals. *Proc Natl Acad Sei U S A* 81(1):258–261
- 35.Franz AW, Kronemayer H, Pfeiffer D, Pilz RD, Reuss G, Disteldorf W, Gamer AO, Hilt A (2016) Formaldehyde In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag: GmbH & Co. KGaA
- 36.Feron VJ, Til HP, de Vrijer F, Woutersen RA, Cassee FR, van Bladeren PJ (1991) Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutat Res* 259(3–4):363–385

37. Guillen-Sans R, Guzman-Chozas M (1995) Aldehydes in food and its relation with the TBA test for rancidity. *Lipid/Fett* 97(7–8):285–286
38. Feron VJ, Til HP, de Vrijer F, Woutersen RA, Cassee FR, van Bladeren PJ (1991) Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutat Res* 259(3–4):363–385
39. Ramirez MR, Estevez M, Morcuende D, Cava R (2004) Effect of the type of frying culinary fat on volatile compounds isolated in fried pork loin chops by using SPME-GC-MS. *J Agric Food Chem* 52(25):7637–7643
40. Katragadda HR, Fullana A, Sidhu S, Carbonell-Barrachina AA (2010) Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. *Food Chem* 120(1):59–65
41. Seppanen CM, Csallany AS (2004) Incorporation of the toxic aldehyde 4-hydroxy-2-trans-nonenal into food fried in thermally oxidized soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 81(12): 1137–1141
42. Guilldn MD, Uriarte PS (2012) Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: presence of toxic oxygenated α,β unsaturated aldehydes. *Food Chem* 131(3):915–926
43. Cheng J-H, Lee Y-S, Chen K-S (2016) Carbonyl compounds in dining areas, kitchens and exhaust streams in restaurants with varying cooking methods in Kaohsiung, Taiwan. *J Environ Sci* 41:218–226
44. Golden R, Valentini M (2014) Formaldehyde and methylene glycol equivalence: critical assessment of chemical and toxicological aspects. *Regul Toxicol Pharmacol* 69(2):178–180
45. Patlewicz GY, Wright ZM, Basketter DA, Pease CK, Lepoittevin JP, Amau EG (2002) Structure-activity relationships for selected fragrance allergens. *Contact Dermatitis* 47(4):219–226
46. Smith CK, Moore CA, Elahi EN, Smart AT, Hotchkiss SA (2000) Human skin absorption and metabolism of the contact allergens, cinnamic aldehyde, and cinnamic alcohol. *Toxicol Appl Pharmacol*

47. Johansen JD (2003) Fragrance contact allergy: a clinical review. *Am J Clin Dermatol* 4(11):789–798
48. Yen H, Dhana A, Okhovat J- P, Qureshi A, Keum N, Cho E (2017) Alcohol intake and risk of nonmelanoma skin cancer: a systematic review and dose-response meta-analysis. *Br J Dermatol* 177(3):696–707
49. CDC (2010) How tobacco smoke causes disease: the biology and behavioral basis for smoking-attributable disease: a report of the surgeon general. Centers for Disease Control and Prevention; (US), Atlanta
50. Zhang J, Liou PJ, He Q (1994) Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments. *Environ Sci Technol* 28(1):146–152
51. Magnusson R, Nilsson C, Andersson B (2002) Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel. *Environ Sci Technol* 36(8):1656–1664
52. Smith D, Spanel P, Dabill D, Cocker J, Rajan B (2004) On-line analysis of diesel engine exhaust gases by selected ion flow tube mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 18(23):2830–2838
53. Magnusson R, Nilsson C, Andersson B (2002) Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel. *Environ Sci Technol* 36(8):1656–1664
54. Franz AW, Kronemayer H, Pfeiffer D, Pilz RD, Reuss G, Disteldorf W, Gamer AO, Hilt A (2016) Formaldehyde In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag: GmbH & Co. KGaA
55. Ho SS, Ip HS, Ho KF, Ng LP, Chan CS, Dai WT et al. (2013) Hazardous airborne carbonyls emissions in industrial workplaces in China. *J Air Waste Manag Assoc* 63(7):864–877
56. Hodgkin JH, Galbraith MN, Chong YK (1982) Combustion products from burning polyethylene. *J Macromol Sci Part A Chem* 17(1):35–44

57. Jonsson A, Persson KA, Grigoriadis V (1985) Measurements of some low molecular-weight oxygenated, aromatic, and chlorinated hydrocarbons in ambient air and in vehicle emissions. *Environ Int* 11(2):383–392
58. Crump DR, Gardiner D (1989) Sources and concentrations of aldehydes and ketones in indoor environments in the UK. *Environ Int* 15(1):455–462
59. Illich D, Nagel R, Seifert B (1982) The effect of lacquer coatings on indoor air quality using as example radiator lacquers. *Schriftenr Ver Wasser Boden Lufthyg* 53:283–298
60. Zhang J, Smith KR (1999) Emissions of carbonyl compounds from various cookstoves in China. *Environ Sci Technol* 33(14):2311–2320
61. Pala M, Ugolini D, Ceppi M, Rizzo F, Maiorana L, Bolognesi C et al. (2008) Occupational exposure to formaldehyde and biological monitoring of Research Institute workers. *Cancer Detect Prev* 32(2): 121–126
62. Scarselli A, Corfiati M, Di Marzio D, Iavicoli S (2017) National estimates of exposure to formaldehyde in Italian workplaces. *Ann Work Expo Health* 61(1):33–43
63. Siegel DM, Frankos VH, Schneiderman MA (1983) Formaldehyde risk assessment for occupationally exposed workers. *RTP* 3(4):355–371
64. Krones CJ, Conze J, Hoelzl F, Stumpf M, Klinge U, Möller M et al. (2007) Chemical composition of surgical smoke produced by electrocautery, harmonic scalpel and argon beaming - a short study. *Eur Surg* 39(2):118–121
- 65.1 Mwanga HH, Baatjies R, Jeebhay MF (2018) 646 exposure to aldehydes among health care workers in a large tertiary hospital in Cape Town, South Africa. *Occup Environ Med* 75(Suppl 2):A337 [Google Scholar]
66. Wang RS, Nakajima T, Kawamoto T, Honma T (2002) Effects of aldehyde dehydrogenase-2 genetic polymorphisms on metabolism of structurally different aldehydes in human liver. *Drug Metab Dispos* 30(1):69–73
67. Oyama T, Isse T, Ogawa M, Muto M, Uchiyama I, Kawamoto T (2007) Susceptibility to inhalation toxicity of acetaldehyde in Aldh2 knockout mice. *Front Biosci* 12:1927–1934 Bein K, Leikauf G.D. Acrolein – a

- pulmonary hazard //Mol. Nutr. Food Res., 2011. – Vol. 55. – Iss. 9. – P. 1342-1360.
- 68.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)
 - 69.Lipari F, Dasch JM, Scruggs WF (1984) Aldehyde emission from wood-burning fireplaces. *Environmental Science and Technology*, 18:326–330
 - 70.Ghilarducci DP, Tjeerdema RS (1995) Fate and effects of acrolein. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 144:95–146
 - 71.ACROLEIN. Concise International Chemical Assessment Document 43. World Health Organization 2002. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad43.htm#5.2>
 - 72.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
 - 73.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
 - 74.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
 - 75.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
 - 76.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
 - 77.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
78. 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
 79. 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)
 80. 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
 81. Howard P, Boethling R, Jarvis W, Meylan W, Michalenko E (1991) Handbook of environmental degradation rates. Boca Raton, FL, Lewis Publishers
 82. 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
 83. 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.
 84. 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.
 85. 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
 86. 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

87. 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
88. 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.
89. 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
90. 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
91. Toxicological Review of Acrolein, Integrated Risk Information System, May 2003
92. Prioritization of Toxic Air Contaminants - Acrolein, Children's Environmental Health Protection Act, October 2001
93. Sinkuvane D (1970) [Hygienic evaluation of acrolein as an air pollutant.] *Gigiena i Sanitariya*, 35:6–10 (in Russian) [cited in IPCS, 1992]
94. Kirk R, Othmer D, Grayson M, Eckroth D (1991) *Encyclopedia of chemical technology*, 4th ed. Volume 1. New York, NY, Wiley, pp. 232–251
95. Acrolein Results - AEGL Program. <https://www.epa.gov/aegl/acrolein-results-aegl-program>
96. Регіональних рівнів скринінгу для хімічних забруднюючих речовин у США, зареєстрованих у EPA
97. Acrolein/ Health and safety guide. World Health Organization 1991. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg067.htm>
98. USEPA; Ambient Water Quality Criteria Doc: Acrolein p.C-53 (1980) EPA 440/5-80-016

99. 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
100. Mackay D, Paterson S (1991) Оцінювання мультимедійної долі органічних хімічних речовин: модель нерівномірності рівня III. Наука про навколишнє середовище та технології, 25: 427
101. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) <https://www.cdc.gov/niosh/>
102. 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/>
103. Occupational Safety and Health Administration, USD of Labor <https://www.osha.gov/>
104. Mine Safety and Health Administration, USD of Labor <https://www.msha.gov/>
105. U.S. Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/>
106. ASTM International, <https://www.astm.org>
107. International Organization for Standardization, <https://www.iso.org>
108. National Environmental Methods Index; Analytical, Test and Sampling Methods. Acrolein (107-02-8). Available from, as of September 6, 2016
109. 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)
110. 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
111. 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

112. 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
113. 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
114. Goelen E., Lambrechts M., Geyskens F. Sampling Intercomparisons for Aldehydes in Simulated Workplace Air // Analyst. – 1997. – № 122. – P. 411–419
115. 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
116. МУ № 4162-86. Методические указания по измерению акролеина в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии. – М.: Минздрав СССР, 1986
117. Федорова Н.Е., Орлова Т.В. Определение акролеина и формальдегида в воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Гигиена и санитария. – 1993. – № 9. – С. 70–72
118. 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
119. 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
120. 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

121. Application Note AN-N07-01: Open Path Detection of Acrolein Leaks.
Block Engineering (2019)
<https://www.blockeng.com/about/management.html>
122. Acrolein Vapor Monitor (OV-055). Advanced Chemical Sensors
(2018). <https://acsbadge.com/product/acrolein-vapor-monitor-ov-055/>
123. 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			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
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