

## Водна Ініціатива Плюс Європейського Союзу для країн Східного партнерства (EUWI+)

### РЕЗУЛЬТАТ 2

# СКРИНІНГОВИЙ МОНІТОРИНГ РІЧКОВОГО БАСЕЙНУ ДНІПРА



Версія 2; Лютий 2021

#### **Бенефіціари**

Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України;

Державне агентство водних ресурсів України

**Відповідальний від держав ЄС - членів консорціуму, проектний лідер**

Александр Цінке, Umweltbundesamt GmbH (Австрія)

**Представник EUWI+ в Україні**

Оксана Коноваленко

**Відповідальний міжнародний тематичний лідер експерт по лабораторіях**

Філіпп Хогенблум, Umweltbundesamt GmbH (АТ)

**Міжнародний тематичний провідний експерт з аналітичного обладнання**

Майкл Гобріал, Umweltbundesamt GmbH (АТ)

**Відповідальний від України тематичний лідер**

Михайло Хорев, Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України;

Марія Шпанчик, Державне агентство водних ресурсів України

**Автори**

Ярослав Слободник, Нікіфорос Алігізакіс, Петер Освальд, Інститут довкілля, Словаччина

***Письмова відмова від відповідальності:***

Проект, який фінансується Європейським Союзом «Водна ініціатива Плюс для країн Східного партнерства» (EUWI+ 4 EaP) впроваджується Європейською економічною комісією ООН, Організацією економічного співробітництва та розвитку, відповідальним за досягнення Результату 1, та консорціумом держав ЄС до складу якого входить Австрійське агентство з охорони навколишнього середовища (UBA, Австрія), провідний координатор, та Міжнародний офіс по воді (IOW, Франція), відповідальні за досягнення Результатів 2 та 3. Програма співфінансується Австрією та Францією через Австрійське агентство розвитку та французьке Агентство водних ресурсів Артуа-Пікардія.

Цей документ був розроблений за фінансової підтримки Європейського Союзу. Погляди, відображені тут, ні в якому разі не слід вважати як такі, які відображають офіційну думку Європейського Союзу чи урядів країн Східного Партнерства.

Цей документ та будь-яка карта, включена до цього документа, не завдають шкоди статусу чи суверенітету будь-якої території, делімітації міжнародних кордонів та назві будь-якої території, міста чи району.

**Imprint**

Owner and Editor: EU Member State Consortium

Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5  
1090 Vienna, Austria

Office International de l'Eau (IOW)  
21/23 rue de Madrid  
75008 Paris, France

Responsible IOW Communication officer:

Ms Chloé Déchelette c.dechelette@oieau.fr

February 2021

# ЗМІСТ

1 РЕЗЮМЕ.....	7
2 Вступ.....	8
3 Пункти пробовідбору.....	10
4 Забезпечення якості і аспекти контролю якості.....	12
5 Метали в пробах поверхневої води та біоти.....	13
6 Діоксини та сполуки, подібні до діоксину.....	16
7 Бромовані дифенілові ефіри (БДЕ).....	18
8 Цільовий скринінг, скринінг за припущенням та нецільовий скринінг проб поверхневої води та біоти методом LC-HRMS.....	19
8.1 Широкомасштабний цільовий скринінг.....	21
8.2 Скринінг за припущенням та нецільовий скринінг.....	23
9 Висновки.....	26
10 Перспективи та рекомендації.....	28
11 Перелік посилань.....	29
12 Додатки.....	30

## Список додатків

Додаток I – Аналіз на метали проб поверхневої води

Додаток II – Перелік сполук, включених в широкомасштабний цільовий скринінг

Додаток III - Результати аналізу широкомасштабного цільового скринінгу

Додаток \_IV - Результати аналізу діоксинів та сполук, подібних до діоксинів та БДЕ

Додаток \_V – Потенційні забруднюючі речовини, специфічні для річкового басейну (RBSPs)

Додаток \_VI – Аналіз поверхневої води, що використовується для виробництва питної води

## Список скорочень

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard	Річний середній екологічний стандарт якості
BDE	Brominated diphenylethers	Бромовані дифенілетери
DCT	Data Collection Template	Шаблон збору даних
DSFP	Digital Sample Freezing Platform	Платформа цифрової фіксації проби
d.w.	dry weight	Суха маса
EMBLAS	EU/UNDP project 'Improving Environmental Monitoring in the Black Sea' –	Проект EU/UNDP «Покращення екологічного моніторингу Чорного моря»
EQSD	Environmental Quality Standards Directive, 2013/39/EU	Директива щодо екологічних стандартів якості, 2013/39/EU
ESI-QToF-MS	Electrospray Ionization Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry -	Квадрупольна час-пролітна мас-спектрометрія з Електророзпилювальною іонізацією
FoA	Frequency of Appearance	Частота прояву
FoE	Frequency of Exceedance	Частота перевищення порогу
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою
LC/GC-HRMS	Liquid / Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry -	Рідинна/газова хроматографія – Мас-спектрометрія з високою роздільною здатністю
LOD	Limit of Detection	Поріг виявлення
LOQ	Limit of Quantification	Поріг кількісного визначення
MAC-EQS	Maximum Allowable Concentration Environmental Quality Standard	Екологічний стандарт якості щодо максимально допустимої концентрації
NORMAN	NORMAN Association, Network of Reference Laboratories, Research Centers and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances -	Асоціація, Мережа довідкових лабораторій, дослідницьких центрів та суміжних організацій для моніторингу речовин, що виникають в навколишньому середовищі
NTS	Non-target Screening	Нецільовий скринінг
PNEC	Predicted No Effect Concentration	ПБК Прогнозована безпечна концентрація
QS	Quality Standards for Groundwater Directive (2006/118/EC)	Стандарти якості для Директиви щодо підземних вод (2006/118/EC)
RBSPs	River Basin Specific Pollutants	Забруднюючі речовини, специфічні для річкового басейну
SDL	Screening Detection Limit	Поріг виявлення скринінгу
SOP	Standard Operating Procedure	Стандартна процедура
SS	Sampling site	Пункт пробовідбору
ToR	Terms of reference	Технічне завдання
TV	Threshold Value	Значення порогової величини
UkrSCES	Ukrainian Scientific Centre of Ecology of the Sea	Український науковий центр екології моря (укрнцем)
WFD PS	Water Framework Directive Priority Substances, 2013/39/EU	Водна рамкова Директива 2013/39/EU пріоритетні речовини
w.w.	wet weight	Сира маса
WWTP	Wastewater Treatment Plant	Очисні споруди





Action funded by the  
EUROPEAN UNION

# 1 РЕЗЮМЕ

Перший дослідницький скринінг хімічних забруднювачів широкого спектру в поверхневих водах та зразках біоти був проведений в рамках проекту EUWI + у жовтні 2020 року на 27 пробах у басейні річки Дніпро. Сучасні аналітичні методології застосовувались для цільового скринінгу > 2 200 речовин та скринінгу за припущенням (наявності/відсутності) >65 000 забрудників в кожній пробі. Результати були доповнені цільовим аналізом металів. У зразках біоти аналізували заста-рілі забруднювачі бромованих дифенілефірів (БДЕ) та діоксини та діоксиноподібні сполуки. Ре-зультати дали перший огляд структури і масштабу хімічного забруднення в басейні річки Дніпро, де було виявлено кілька «гарячих точок» забруднення. Отже, було рекомендовано подальше до-слідження, яке буде спрямоване на припинення забруднення.

З 45 попередніх пріоритетних речовин ВРД лише гербіцид атразин та метали кадмій та нікель перевищили значення EQS відповідно до Директиви 2013/39/ЄС в пробах поверхневих вод; а та-кож ртуть та BDE у зразках біоти. Широкомасштабний цільовий скринінг виявив присутність 161 сполуки, а скринінг за припущенням показав наявність 440 сполук в щонайменше одній пробі. За спрощеною схемою пріоритетності кожну виявлену речовину порівнювали з її пороговим значен-ням токсичності (екологічний стандарт якості (EQS) або без прогнозованої безпечної концентра-цією (ПБК)).

Для подальшого моніторингу та можливого включення до Плану управління басейном річки Дніпро пропонується перелік 21 кандидатів забруднюючих речовин, характерних для басейну річки Дніпро. Результати скринінгу були попередньо збережені в системі баз даних NORMAN (<https://www.norman-network.com/nds/>), що дозволяє провести їх ретроспективний аналіз.

## 2 ВСТУП

«Скринінговий моніторинг річкового басейну Дніпра» був організований в рамках Проекту Європейського Союзу Водна Ініціатива Плюс для країн Східного Партнерства (EUWI+ 4 EaP), головною метою якого є аналіз проб поверхневих вод та біоти річкового басейну Дніпра щодо присутності металів та органічних забруднюючих речовин широкого діапазону. Пробовідбір проводився з 7 до 16 жовтня 2020 року. Під час дослідження було відібрано 27 проб поверхневої води та п'ять проб біоти (риба) (Табл 2). Пробовідбір поверхневої води виконувався командою експертів Укр-НЦЕМ, Одеса. Проби біоти відбирались експертами Інституту гідробіології Академії наук України. Координація загальної логістики, транспортування проб та аналізу здійснювалась Інститутом довкілля (Environmental Institute) який був призначений для цього скринінгу проектом EUWI +. Аналізи проводили лабораторії, перелічені в таблиці 1.

Таблиця 1: Огляд лабораторій та аналітичних методів, що використовуються для аналізів.

Інститут / лабораторія	Параметри та матриці	Аналітична техніка
Інститут навколишнього середовища (EI) та Національний університет Каподістрія в Афінах (NKUA)	Широкомасштабний цільовий скринінг та нецільовий скринінг у поверхневих водах та біоті	LC-ESI-QTOF-HRMS
Національний університет Каподістрія в Афінах (NKUA)	Важкі метали в біоті та поверхневих водах	ICP-MS
Словацький національний центр діоксинів у Братиславі	Діоксини та діоксиноподібні сполуки та bromовані дифенілові ефіри (BDEs) у біоті	HRGC-EI-HRMS

Були застосовані новітні методології та інфраструктура для обробки даних, розроблені в рамках мережі NORMAN на підтримку Стратегії хімічних речовин ЄС (Dulio et al., 2020) та попередньо апробовані в Спільному Дунайському дослідженні 4 (Liska et al., 2020).

Головними цілями хімічного скринінгу були наступні:

- Аналіз пріоритетних речовин (ПР) ВРД в річковому басейні Дніпра;
- Ідентифікація потенційних Забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну Дніпра (RBSS) в матрицях води та біоти шляхом:
  - (i) масштабного цільового скринінгу специфічних сполук (>2200 сполук, Додаток II); та
  - (ii) скринінг за припущенням більше 65000 сполук, що стосуються екологічного стану;
- Визначення головної лінії хімічного забруднення щодо річкового басейну Дніпра як розширеної відправної точки для майбутнього моніторингу якості води, що відповідає ВРД.

Дані мас-спектрометрії з високою роздільною здатністю були отримані на Платформі фіксації цифрових проб (Digital Sample Freezing Platform (DSFP; <https://norman-data.net/Verification/>; Алігізакіс та інш., 2019)), розробленій асоціацією NORMAN (<https://www.norman-network.net/>), та вони можуть бути переглянуті для ретроспективного аналізу будь-якої хімічної речовини в межах сфери застосування використаної аналітичної методології.

Дослідницький моніторинг проводився з урахуванням результатів попередніх кампаній скринінгу в річковому басейні Дністра (що виконувався в рамках Екологічної та Безпекової Ініціативи (Environment and Security Initiative (ENVSEC)) під керівництвом Європейської економічної комісії ООН (UN Economic Commission for Europe (UNECE)), Організації з безпеки та співробітництва в Європі (Organization for Security and Co-operation in Europe (OSCE)), Екологічної програми ООН



(UN Environment Programme (UNEP)) та Програми розвитку ООН (UN Development Programme (ПРООН - UNDP)), на Сіверському Донці (ОБСЄ) та Спільних чорноморських спостережень (Joint Black Sea Surveys), що проводяться в рамках проектів EMBLAS ЄС/ПРООН (<http://emblasproject.org/>). Подібні сучасні аналітичні методології, застосовані в усіх цих проектах протягом двох років, дозволяють виконувати порівняння результатів та створюють можливість для формування цілісного уявлення про хімічне забруднення двох головних українських річкових басейнів та пов'язану з ними мілководну частину Чорного моря, куди вони впадають.

## 3 ПУНКТИ ПРОБОВІДБОРУ

Усі 27 пунктів пробовідбору були розташовані вздовж річкового басейну Дніпра (2201 км); їх GPS координати представлені в Таблиці 2; відповідне просторове розподілення представлено на Рис. 1. У таблиці 2 також викладено інформацію про місцезнаходження пунктів відбору проб біоти.

Вибрані пункти пробовідбору можна охарактеризувати різними перемінними навантаженнями, які можна розділити на декілька категорій:

- Безпосередній вплив джерел забруднення;
- Еталонний пункт (референційні умови);
- Вплив зі сторони Республіки Білорусь;
- Канал стічних вод від станції очищення стічних вод в річку Дніпро;
- Вода, що використовується для виробництва питної води;
- Чорнобильська зона.

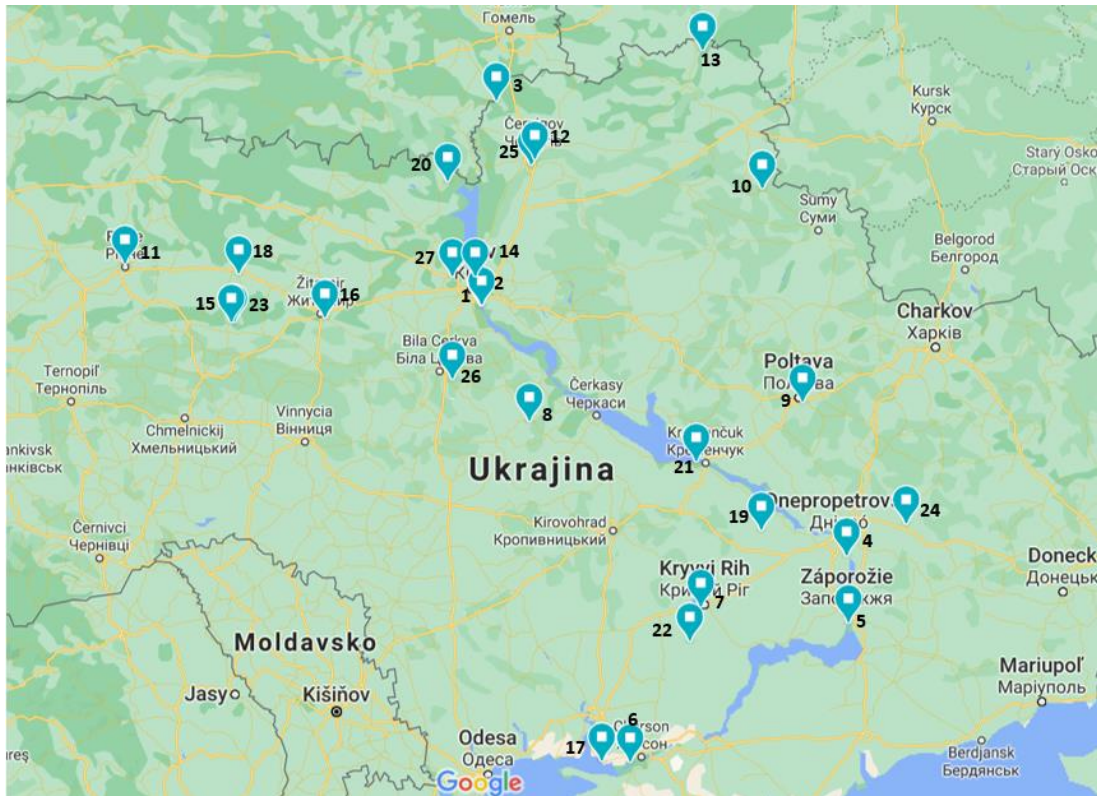


Рис. 1: Карта місць пробовідбору (джерело: Google maps).



Таблиця 2: Пункти пробовідбору в рамках дослідницького моніторингу річкового басейну Дніпра та їх GPS координати. Лише п'ять (з названих 10) проб біоти (виділені зеленим кольором) були відібрані з метою виконання контрольного аналізу.

№	Місце відбору проб води	Вода	Біота*	Метеорологічні умови	Дата пробовідбору	GPS	
						Довгота	Широта
1	р. Дніпро (Канівське водосховище) нижче скиду Київводоканалу (н.п. Вишенька)	+	+	Сонячно, +16° С	11.10.2020	30°38'0,09"E	50° 19'0,48"N
2	Магістральний канал, по якому відводяться стічні води (ШМПВ) – скид Київводоканалу (розсіювальний канал) - БСА	+		Сонячно, +16° С	11.10.2020	30°38'51,46"E	50° 19'32,6"N
3	р. Дніпро (кордон з Республікою Білорусь Чернігівська область, н.п. Кам'янка)	+		Хмарно, без вітру, +16° С	11.10.2020	30°49'17,8"E	51°54'41,03"N
4	Дніпровське водосховище, нижче м. Дніпро	+	+	Сонячно, +16° С	9.10.2020	35° 8'38.78"E	48°18'44.52"N
5	р. Дніпро, нижче м. Запоріжжя	+	+	Хмарно, без вітру, +17° С	8.10.2020	35° 9'57.84"E	47°45'32.53"N
6	р. Кошева, нижче скиду очисних споруд м. Херсон	+		Хмарно, без вітру, +22° С	7.10.2020	32° 28' 31,43"E	46° 35' 32,81"N
7	р. Ингулець, м. Кривий Ріг (після впадіння р. Саксагань), гідрологічний пост	+		Сонячно, 22° С	8.10.2020	33°20'31,17"E	47°53'2,95"N
8	р. Рось, м. Корсунь-Шевченківський	+	+	Сонячно, +18° С	12.10.2020	31°14'09.6"E	49°24'00.0"N
9	р. Ворскла (Нижньомлинське водосховище), 144 км, 1,5 км нижче м. Полтава, 0,7 км нижче впадіння р. Коломак, міст дороги Полтава-Харків (Гідромет)	+		Сонячно, +15° С	9.10.2020	34°35'38,4"E	49°33'36"N
10	р. Сейм, 230 км, с. Пески Путивльського району, кордон з РФ	+		Хмарно, без вітру, +19° С	10.10.2020	34°5'58.69"E	51°14'2.61"N
11	р. Устя, 24 км, нижче очисних споруд РОВКП ВКГ Рівнеоблводоканал м. Рівне	+	+	Хмарно, без вітру, +19° С	13.10.2020	26°14'46.05"E	50°39'04.56"N
12	р. Десна, нижче м. Чернігів	+	+	Сонячно, +12° С	11.10.2020	31°17'58,1"E	51°27'26,5"N
13	р. Десна, кордон з РФ, н.п. Мурав'ї	+		Хмарно, без вітру, +19° С	10.10.2020	33°22'4,63"E	52°17'12,01"N

14	р. Десна, 3 км, Деснянський питний в/з, м. Києва	+	+	Сонячно, +15° С	15.10.2020	30°34'8,4"E	50°33'3,6"N
15	р. Хомора, н.п. Понінка	+	+	Хмарно, без вітру, +15° С	13.10.2020	27°33'33,5"E	50°11'19,0"N
16	р. Тетерів, нижче м. Житомир	+	+	Хмарно, без вітру, +15° С	14.10.2020	28°42'48,4" E	50°13'28,1' N
17	Дніпровський лиман (перехідні води), н.п. Станіслав	+		Хмарно, без вітру, +21° С	7.10.2020	32°07'05,29"E	46°35'54,47"N
18	р. Случ, 203 км, питний в/з Новоград-Волинський	+		Хмарно, без вітру, +17° С	13.10.2020	27°39'2" E	50°34'28,42" N
19	р. Самоткань, м. Вільногірськ, нижче кар'єрів	+	+	Сонячно, без вітру, +22° С	9.10.2020	34°5'18,96"E	48°31'14,16"N
20	р. Прип'ять, кордон з Республікою Білорусь, Чорнобильська зона (н.п. Чорнобиль)	+		Хмарно, без вітру, +15° С	14.10.2020	30°13'30,0"E	51°17'29,0" N
21	р. Дніпро (Кременчуцьке водосховище), 580 км, м. Кременчук, Власівський водозабір КП "Кременчу-кводоканал" Кременчуцької міської ради	+		Хмарно, без вітру, +18° С	9.10.2020	33°17'9,6"E	49°4'51,6"N
22	р. Інгулець, 265 км, с. Андріївка	+		Хмарно, без вітру, +22° С	8.10.2020	33°12'43,23"E	47°36'11,71"N
23	р. Хомора, 52 км, питний в/з м. Полонне	+		Хмарно, без вітру, +15° С	13.10.2020	27°35'47,24"E	50°11'37,49"N
24	р. Самара, 139 км, гідрологічний пост р. Самара-м. Павлоград, на 40 м вище залізничного мосту Павлоград – Лозова	+		Сонячно, без вітру, +19° С	9.10.2020	35°52'14,73"E	48°34'20,99"N
25	р. Білоус, м. Чернігів	+		Хмарно, без вітру, +11° С	11.10.2020	31°15'12"E	51°25'6,2"N
26	р. Рось, нижче м. Біла Церква, вплив стічних вод ТОВ «Білоцерківвода»	+		Сонячно, +18° С	12.10.2020	30°16'40.0"E	49°44'32.3"N
27	р. Ірпінь, 28 км, смт. Гостомель, вплив р. Буча	+		Хмарно, без вітру, +12° С	11.10.2020	30° 17' 6,42"E	50° 33'5,76"N

\* Зразки риби: лящ (*Abramis brama*) для точок відбору 1, 5, 8, 14 та плотва (*Rutilus rutilus*) в точці відбору 4

## 4 ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ І АСПЕКТИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ

Усі зразки поверхневої води для аналізу органічних речовин відбирали у 5-літрові ємності з поліетилену високої щільності, попередньо очищені метанолом, і зберігалися в охолоджувальних контейнерах, заповнених охолоджувальними вставками, при температурі 4-8 °С під час транспортування. Для транспортування зразків з України до Словаччини при постійній температурі 4 °С використовувався спеціальний автомобіль, оснащений охолоджувальною установкою. 500 мл кожного зразка поверхневої води для визначення важких металів відбирали у дві попередньо очищені ємності з поліетилену високої щільності на 250 мл, фільтрували на місці через нейлоновий фільтр розміром пор 0,45 мкм і стабілізували 1 мл 1 М надчистої азотної кислоти.

Кожен зразок біоти (риби) загортали у попередньо очищену алюмінієву фольгу, клали у пластикові пакети на блискавці та глибоко заморозували після відбору зразків при -20 °С до транспортування до Словаччини.

Усі зразки зберігали при температурі 4 °С (поверхнева вода) та -20 °С (біота) до моменту обробки. Зразки аналізували протягом 30 днів з дати відбору проб.

Всі аналізи проводились у лабораторіях, акредитованих відповідно до EN ISO / IEC 17025: 2005 та дотримувалися внутрішніх стандартних процедур експлуатації. Для кожної партії зразків визначали «холосту» пробу. У разі виявлення сигналу «холостої» проби його віднімали від сигналу досліджуваних зразків. Для кількісного визначення потенціальної втрати речовин під час пробопідготовки вираховували шляхом використання стандартного методу добавок («холоста проба» – проходить всі стадії аналізу, але не містить визначуваного елементу). Методології, що застосовуються для зразків поверхневих вод басейну Дніпра та зразків біоти, були ідентичними методологіям, що застосовувались у Спільних Чорноморських дослідженнях (Slobodnik et al., 2016) та Спільній Дунайській експедиції 4 (Liska et al. 2020).

## 5 МЕТАЛИ В ПРОБАХ ПОВЕРХНЕВОЇ ВОДИ ТА БІОТИ

### Вступ

Одним із завдань дослідження було визначити присутність металів. Для того, щоб забезпечити порівняльний ряд даних щодо металів з попередніх досліджень (річки Дністер та Сіверський Донець), проби поверхневої води було перевірено на наявність восьми металів: кадмій (Cd), свинець (Pb), ртуть (Hg), нікель (Ni), миш'як (As), хром (Cr), мідь (Cu) та цинк (Zn). Крім того, п'ять проб біоти було перевірено на предмет чотирьох пріоритетних речовин ВРД - металів: Cd, Pb, Hg та Ni.

### Методи

Аналіз індуктивно-зв'язаної плазми - мас-спектрометрії (ICP-MS) проведено в Національному університеті Каподістрія в Афінах (NKUA) на Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS для визначення металів та миш'яку після підкислення (поверхневі води) або мікрохвильового перетравлення та розведення (біота). Дискримінація за кінетичною енергією (KED) виконувалась з використанням гелію для зменшення інтерференцій. Внутрішні стандарти, характерні для кожного елемента, постійно доповнювались швидкою системою автоматичного відбору проб в режимі реального часу. Метод ICP-MS для визначення поверхневих вод та біоти був акредитований відповідно до EN ISO / IEC 17025: 2005. Жорсткість води, яка використовується для підтвердження оцінки результатів кадмію, була визначена в кожній пробі води в межах 100-200 мг CaCO<sub>3</sub> / л. Для аналізу металів у біоти були використані сертифіковані еталонні матеріали.

### Результати

#### Проби поверхневої води

У зразках поверхневих вод було виявлено три з чотирьох металів з числа пріоритетних речовин ВРД (EQSD; ЄС, 2013). **Кадмій** перевищив свій AA-EQS 0,15 мкг/л **в семи пунктах**, при цьому найвища концентрація **2,66 мкг/л** виявлена в річці Дніпро, (№5) нижче м. Запоріжжя; **нікель** перевищив свій AA-EQS 4,0 мкг/л лише у пункті пробовідбору 26 на річці Рось біля Білої Церкви, що є впливом стічних вод ТОВ «Білоцерківвода» (**6,14 мкг/л**). Ртуть не перевищувала свій MAC-EQS 0,07 мкг/л на жодному пункті пробовідбору, лише в одному пункті пробовідбору 16 на річці Тетерів, нижче Житомира, було зареєстровано її наявність (0,04 мкг/л).

Профіль концентрацій інших металів не з ВРД (Zn, Cu, Cr) та миш'яку представлений на Рис. 2. Оцінка негативного впливу на довкілля таких речовин була здійснена шляхом порівняння показників їх концентрацій з екологічними стандартами якості (EQS), встановленими діючим законодавством Словаччини (національні забруднюючі речовини, специфічні для річкового басейну)

#### Миш'як:

Жодний рівень концентрацій в розчині, виявлений в пробах води, не перевищував EQS Словаччини (24 мкг/л), найвищий рівень концентрації був визначений у **пункті пробовідбору 27** (річка Ірпінь, 28 км, Гостомель, вплив річки Буча; **10,60 мкг/л**).

#### Цинк:

Концентрації в розчині в **16 пробах води** були вище показника EQS Словаччини (9,6 мкг/л); найбільше перевищення було визначено в **пункті пробовідбору 8** (річка Рось, Корсунь-Шевченківський; **61,7 мкг/л**) та в **пункті пробовідбору 7** (річка Інгулець, Кривий Ріг; нижче місця притоку річки Саксаган; **38,4 мкг/л**).

**Мідь:**

Концентрації в розчині в **11 пробах води** були вище показника EQS Словаччини (1,6 мкг/л); найбільше перебільшення було виявлено в **пункті пробовідбору 5** (річка Дніпро, нижче міста Запоріжжя; **9,39 мкг/л**) та в **пункті пробовідбору 7** (річка Інгулець, Кривий Ріг, нижче місця притоку річки Саксаган; **6,06 мкг/л**).

**Хром:**

Жодний з рівнів концентрації в розчині не перевищував показник EQS Словаччини (9,0 мкг/л); найвищий рівень концентрації був виявлений в **пункті пробовідбору 12** (річка Десна, нижче міста Чернігів; **3.89 мкг/л**).

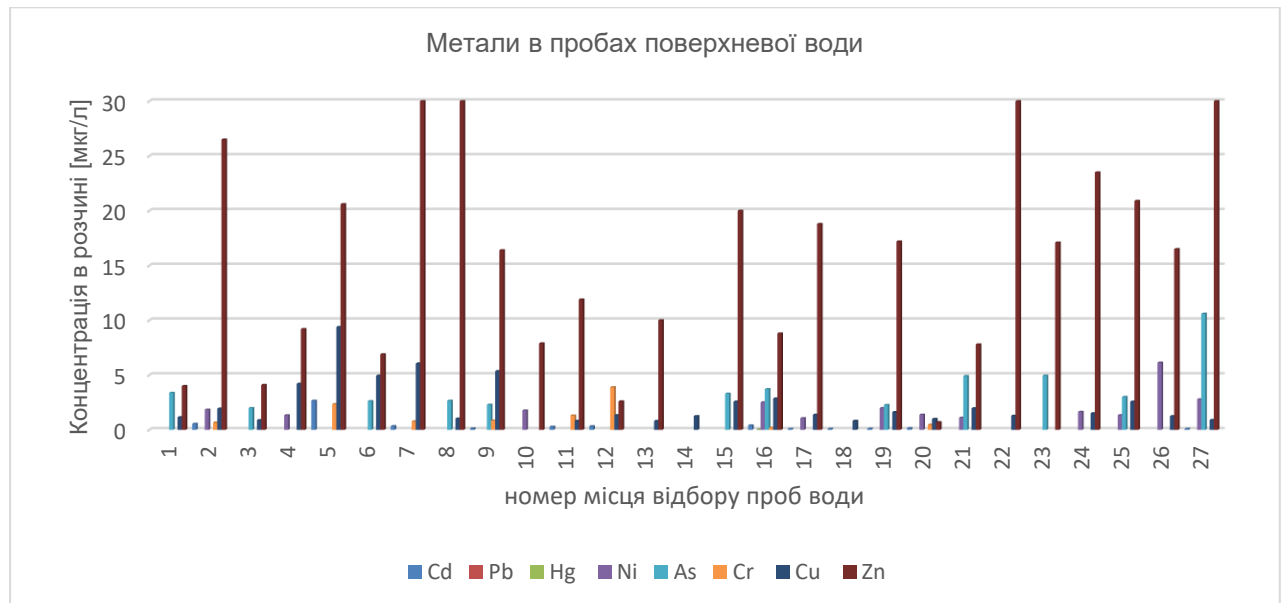


Рис. 2: Зведений огляд концентрацій металів в пробах води річки Дніпро. Детальну інформацію про пункти пробовідбору дивіться в Таблиці 2.

**Проби біоти**

Було проведено аналіз чотирьох металів пріоритетних речовин ВРД: Cd, Pb, Ni, та Hg. За законом, ртуть – єдиний метал, моніторинг якого обов'язково здійснюється в біоті згідно до Директиви щодо EQS та, таким чином, має свій EQS, тоді як інші метали порівнювались з ПБК, які були визначені для біоти прісних вод в базі даних з екотоксикології NORMAN Ecotoxicology Database (<https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>).

**Hg:**

Ртуть було виявлено лише в одній з п'яти проб біоти з концентрацією **30,2 мкг/кг** в **пробі біоти №14** (річка Десна, 3 км, Деснянська водопровідна станція питної води, Київ), а тому перевищувала показник EQS 20 мкг/кг.

**Cd:**

Виявлений кадмій не перевищував свій LOD в жодній пробі біоти.

**Pb:**

Виявлений кадмій не перевищував свій LOD в жодній пробі біоти.



Ni:

Нікель було виявлено в **пробі біоти № 5** з рівнем концентрації 11,7 мкг/кг. В базі даних з екотоксикології NORMAN, найнижчий рівень ПБКВіо\_fw був запропонований на рівні 23,700 мкг/кг, а тому, здається, немає потреби розглядати його негативний екотоксикологічний вплив.

## 6 ДІОКСИНИ ТА СПОЛУКИ, ПОДІБНІ ДО ДІОКСИНУ

### Методи

Зразки м'язової тканини риб екстрагували прискороною екстракцією розчинника з використанням н-гексану та розчинника діетилового ефіру (9:1). Далі їх розділяли на фракції до поліхлорінованих дібенцо-п-діоксинів та дібензофуранів (PCDD/F), планарних поліхлордифенілів (planar PCB) та непланарних поліхлордифенілів (non-planar PCB) (така ж процедура, що й для полібромованих дифенілових ефірів (PBDE)); після чого було виконано аналіз пошуку в глибину (DFS) з використанням газового хроматографа високого розділення – масового спектрометра високого розділення (HRGC-HRMS DFS analysis). Підтвердження якості та кількісне визначення виконувалось із застосуванням аналізу методом ізотопного розведення. Вимірювання за застосуванням газової хроматографії разом з масовою спектрометрією високого розділення (GC-EI-HRMS) виконувались на системі Thermo Scientific DFS high resolution GC-MS - газової хроматографії-масової спектрометрії з високим розділенням з пошуком в глибину (DFS) в комбінації з газовим хроматографом (Thermo Scientific TRACE GC ULTRA gas chromatograph). Газовий хроматограф застосовувався в режимі пульсаційного вводу проби без ділення потоку. Об'єм вводу складав 1  $\mu$ л. Застосовувалась колонка 60 м Agilent J&W DB-5ms (0,25 мм внутр. діам. x 0,25  $\mu$  товщина плівки) з He в якості газу-носія. Калібрування мас-спектрометра з магнітним сектором виконувалось автоматично перфторотрібутиламіном до кожного вводу. У використаному методі LOQ встановлювали для кожного зразка окремо. Значення, визначені як „менше“ (<) у Додатку IV, відповідають значенню LOQ речовини для цього зразка твердих частинок. Всі аналізи проводились у Словацькому національному центрі діоксинів у Братиславі.

### Результати

Визначення наявності діоксинів та сполук, подібних до діоксинів, виконувалось для всіх проб біот.

Таким аналізом було охоплено три класи складних речовин: поліхлоровані дібензо—п-діоксини (ПХДД - PCDD), поліхлоровані дібензофурани (ПХДФ - PCDF) та поліхлоровані біфеніли, подібні до діоксинів (ПХБ-ПД – PCB-DL). Кожна категорія включає наступні забруднювальні речовини:

- ПХДД: 2,3,7,8-TeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD та OCDD.
- ПХДФ: 2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF та OCDF
- ПХБ-ПД: PCB 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189, 28, 52, 101, 138, 153 та 180 (підкреслені ПХБ – не подібні до діоксинів (НПД) не передбачені в Директиві 2013/39/EU).

Згідно з Директивою щодо EQS, EQS для діоксинів та сполук, подібних до діоксинів, в біоті є сумою ПХДД+ПХДФ+ПХБ-ПД (PCDD+PCDF+PCB-DL) (**6,5 нг/кг токсичного еквіваленту (TEQ)**). Діоксини та сполуки, подібні до діоксинів, визначались в усіх п'яти пробах риби в діапазоні концентрації від 0,02 до 0,11 нг/кг токсичного еквіваленту (TEQ). Найвищий рівень визначеної концентрації був виявлений у **зразку біоти №1** (0,11 нг/кг токсичного еквіваленту (TEQ), набагато нижче показника EQS. Найвищий показник суми (не подібні до діоксинів) НПД-ПХБ (NDL-PCB) (**1,66  $\mu$ г/кг**) був виявлений в **пробі біоти № 4**, тоді як в інших пробах НПД-ПХБ (NDL-PCB) показники були в діапазоні від 0,18 до 1,48 мкг/кг. Усі результати представлені в Додатку IV.

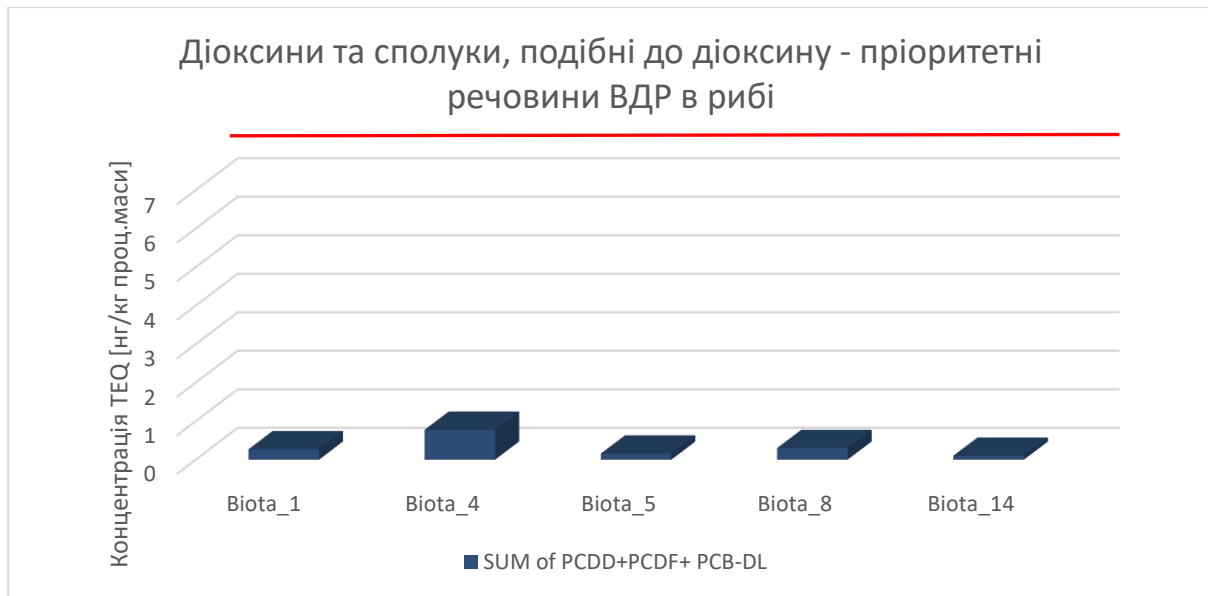


Рис 3: Профіль концентрації діоксинів та сполук, подібних до діоксинів, виражений як сума PCDD+PCDF+PCB-DL в нг/кг сир.маси токсичного еквіваленту (TEQ) в пробах біоти (риба). Червона лінія показує рівень EQS (6,5 нг/кг сир.маси токсичного еквіваленту (TEQ)) для біоти. Детальна інформація щодо проб представлена в Таблиці 2.

## 7 БРОМОВАНІ ДИФЕНІЛОВІ ЕФІРИ (БДЕ)

EQS для БДЕ в біоті (8,5 нг/кг сир.маси) стосується суми концентрацій номерів конгенерів 28, 47, 99, 100, 153 та 154. БДЕ визначались в усіх п'яти пробах риби з рівнем концентрації в діапазоні від 0,97 до 18,56 нг/кг. Найвищий рівень концентрації був виявлений в пробі біоти №4 (18,56 нг/кг); що перевищує EQS більш, ніж вдвічі. Другий за значенням рівень концентрації був виявлений в пробі біоти №8 (7,77 нг/кг). Усі результати представлені в Додатку IV.

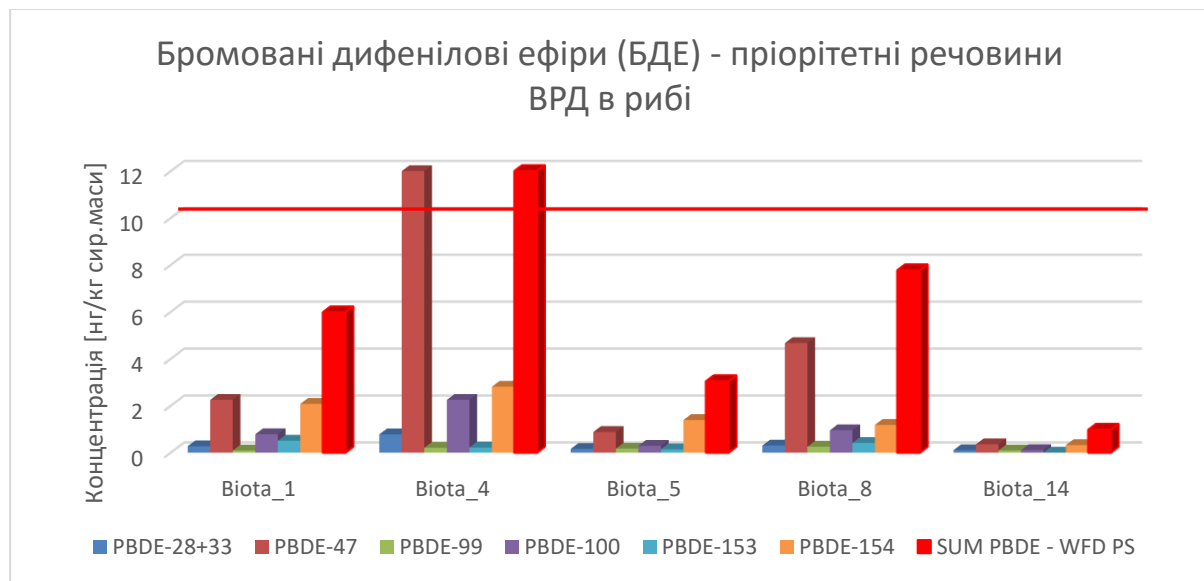


Рис.4: Профіль концентрації бромованих дифенілових ефірів в пробах біоти (риба). EQS для біоти розрахований як сума всіх вибраних конгенерів (колонка червоного кольору). Червоний колір представляє EQS (8,5 нг/кг сир.маси) для біоти. Детальна інформація про проби представлена в Таблиці 2 .

## 8 ЦІЛЬОВИЙ СКРИНІНГ, СКРИНІНГ ЗА ПРИПУЩЕННЯМ ТА НЕЦІЛЬОВИЙ СКРИНІНГ ПРОБ ПОВЕРХНЕВОЇ ВОДИ ТА БІОТИ МЕТОДОМ LC-HRMS

### Вступ

Усі зібрані 27 проб поверхневої води та п'ять проб біоти пройшли масштабний цільовий скринінг (2232 речовини; дивіться Додаток II) та скринінг за припущенням (>65000 речовин; дивіться бази даних речовин NORMAN, <https://www.norman-network.com/nds/susdat/>). Отримані результати сформували основу для розробки переліку забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну Дніпра.

### Методи

Зразки поверхневої води відбирали за допомогою пристрою HORIZON SPE-DEX 4790 (США). Зразки концентрували на диску Atlantic HLB-M з 47-мм дискотримачем згідно автоматизованої програми вилучення (Alygizakis et al., 2020). Екстракти випаровували за допомогою плавного потоку азоту і розчиняли у суміші 50:50 метанол: вода (500 мкл загального обсягу екстракту). Потім екстракти піддавали аналізу за допомогою LC-HRMS.

Вилучення біоти (м'язів риби) проводили за допомогою оптимізованого багатозалишкового методу для тканин риби (Dasenaki and Thomaidis, 2015). Коротко, 0,2 г ліофілізованої проби біоти помістили в 15 мл центрифужну пробірку і екстрагували 2 мл води Milli-Q, що містить 0,1% мурашиної кислоти (об. / об.) і 0,1% ЕДТА (мас. / об.), 2 мл метанолу та 2 мл ацетонітрилу послідовно, використовуючи вихровий змішувач (30 сек) та ультразвукову ванну при 60 °C протягом 20 хв. Зразки центрифугували і супернатанти переносили в нові пластикові пробірки для центрифугування, щоб осаджувати ліпіди та залишки білків при -20 °C протягом 12 год. Після додаткової стадії знежирення екстракцією рідина-рідина гексаном (5 мл) екстракт збирали у скляну пробірку, випарювали насухо під тихим водяним паром азоту при 40 °C і реконструювали в 0,2 мл метанолу / мілілітрат. Q-вода, 50:50 (об / об). Екстракт фільтрували через шприцевий фільтр 0,22 мкм RC діаметром 4 мм (Phenomenex, США) і переносили у скляну флакон для аналізу LC-HRMS.

Аналізи LC-ESI-QTOF-MS були проведені з використанням системи рідинного хроматографа з високим розділенням (UHPLC) з насосом HPG-3400 (Dionex Ultimate 3000 RSLC, Thermo Fischer Scientific, Драйайх, Німеччина) спільно з мас-спектрометром QTOF (Maxis Impact, Bruker Daltonics, Бремен, Німеччина) у NKUA та оцінено в Інституті довкілля, Словаччина.

Хроматографічне розділення виконувалось з застосуванням колонки Acclaim RSLC C18 (2,1 x 100 мм, 2,2 μm) від Thermo Fischer Scientific (Драйайх, Німеччина) з попереднім використанням предколонки з таким самим пакувальним матеріалом, термостатованим при 30°C. Для режиму позитивної іонізації (PI), мобільні фази складались з води/метанолу 90/10 (розчинник А) та метанолу (розчинник В), обидва вміщували 5 мМ форміат амонію та 0,01% мурашину кислоту. Для режиму негативної іонізації (NI), мобільні фази складались з води/метанолу (розчинник А) та метанолу (розчинник В), обидва окислені 5 мМ ацетатом амонію. Прийнята програма градієнтного вимивання була однаковою для обох режимів іонізації, починаючи з 1% В з лінійною швидкістю потоку 0,2 мл хв.<sup>-1</sup> для 1 хв. та збільшувалась до 39% за 2 хв. (лінійна швидкість потоку 0,2 мл хв.<sup>-1</sup>), та потім до 99.9% (лінійна швидкість потоку 0,4 мл хв.<sup>-1</sup>) за наступні 11 хв. Потім вона підтримувалась постійною протягом 2 хв. (лінійна швидкість потоку 0,48 мл хв.<sup>-1</sup>), потім початкові умови відновлювались протягом 0,1 хв., підтримувались протягом 3 хв. та потім лінійна швидкість потоку зменшувалась до 0,2 мл хв.<sup>-1</sup>. Обсяг введення складав 5 μл.

Система QTOF-MS була обладнана іонізацією розпиленням в електричному полі (ESI), що працює в позитивному та негативному режимі, з наступними експлуатаційними параметрами: капілярна напруга 2500 В (PI) та 3500 В (NI); офсет кінцевої пластинки, 500 В; тиск розпилювача 2 бар; сушильний газ 8 л хв.<sup>-1</sup> та температура газу 200°C. Система QTOF-MS працювала в режимі отримання даних незалежно від даних (широкополосна індукована зіткненнями дисоціація (bbCID)), а також в режимі набуття даних в залежності від даних (Auto MS/MS) та записані спектри в діапазоні м/заряд 50–1200, з частотою сканування 2 Гц. Зовнішнє калібрування QTOF-MS виконувалось щоденно з рішенням виробника. Пристрій забезпечив типова роздільна здатність (FWHM) між 36000-40000 при м/заряд 226.1593, 430.9137 та 702.8636.

Широкомасштабний метод скринінгу був повністю перевірений на предмет його лінійності, вірності шляхом вилучення, відтворюваності та ефекту матриці за допомогою набору репрезентативних речовин. Для отримання більш детальної інформації можна звернутися до посилання Gago-Ferrero et al. (2020). Кількісно визначали сполуки за допомогою стандартної калібрувальної кривої додавання (мінімум 5-точкових калібрувальних кривих стрибків) та розведення ізотопу для конкретних речовин Флуніксін -d3, ВРА-d16 (БФА Бісфенол - d16), ранітидин -d6, Діурон-d6, SDZ-d4 (Сульфадіазин), фенбендазол d3, сульфадиметоксин -d4, SDD-d4, Цетиризин-d3, Атразин-d5, Мєфєнамі-нова кислота-d3, Амісульпрід-d5). Перевірки контролю якості виконувались без послідовності, включаючи використання внутрішніх стандартів для перевірки чутливості та вливання еталонних калібратів на початку кожного хроматографічного циклу. Обладнання HRMS завжди калібрували перед аналізом.

Поріг виявлення скринінгу (SDL) був визначений для забруднюючих речовин, що були виявлені методом широкомасштабного скринінгу LC-QToF-MS. SDL встановлений як найнижчий рівень концентрації при тестуванні, для якого виявлено сполуку в усіх пробах з додаванням речовини, що визначається, при очікуваному часі утримання та конкретною похибкою питомої маси іону прекурсор. За методом, розробленим співробітниками, SDL був визначений як рівень концентрації, при якому порогові значення (i) часу утримання та (ii) масової точності (mass accuracy) іону прекурсор були дотримані. SDL не є характерним для сполуки, але характерним звітним показником, що отримується в результаті валідації методу. Таким чином, SDL для сполук, включених у базу даних цього методу скринінгу, складає 0,63 нг/л для поверхневої води та 1,25 мкг/кг для біоти, відповідно. Для сполук, виявлених методом скринінгу, було виконано подальшу ретельну валідацію для конкретної сполуки з метою кількісного визначення. Проби з додаванням речовини, що визначається, з виявленими сполуками та сполуками, міченими ізотопами (IS), що відносяться до структури, оброблялись таким самим методом та аналізувались. LOD, характерні для сполуки, та значення LOQ та відновлення розраховувались, та всі виявлені забруднюючі речовини були визначені кількісно шляхом застосування методу стандартних додавань з IS.

Для оцінки ризику сполуки в місці забруднення або для визначення загального пріоритету в контексті інших забруднюючих речовин, застосовувались цілі якості, що часто йменуються як Розрахована недіюча концентрація (Прогнозована безпечна концентрація (ПБК)). Для того, щоб оцінити потенційну екотоксикологічну загрозу виявлених забруднюючих речовин, їх експериментальні рівні концентрації було порівняно з їх приблизними прогнозованими безпечними концентраціями, знайденими в базі даних екотоксикології NORMAN Ecotoxicology database (<https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>, що востаннє визначалась в грудні 2020 року) (Дуліо та інші, 2020). Екотоксикологічна база даних включає ПБК для прісної води, морської води, відкладень (морських, прісноводних) та біоти (морської, прісноводної). Знаходження забруднюючих речовин з рівнями концентрації вище ПБК представляє потенційний ризик для екосистеми. У випадках, коли експериментальні дані щодо токсичності виявлених речовин були відсутні, розраховані ПБК (Р-ПБК) були виведені з моделей Кількісного відношення структура-токсичність (Quantitative Structure Toxicity Relationship (QSTR)) (Аалізаде та інші, 2017). З метою оцінки ризиків, якщо було в наявності більше показників ПБК, вибирався найнижчий ПБК для (а) попереднього екологічного стандарту якості (EQS); (б) перевіреного експериментального ПБК; (с) комп'ютерного моделювання розрахованого ПБК.

## 8.1 ШИРОКОМАСШТАБНИЙ ЦІЛЬОВИЙ СКРИНІНГ

### Проби поверхневих вод

Вибірki поверхневої води аналізувались методом масштабного цільового LC-HR-MS скринінгу, який дозволяє виконувати скринінг 2232 еталонних сполук з різних груп, таких як фармацевтичні речовини, пестициди, біоциди, продукти особистого догляду та гігієни, промислові забруднюючі речовини, адиктогенні препарати, інгібітори горіння, тощо. Сполуки, виявлені щонайменше в одній пробі, вказані в Додатку III; ті що перевищують свої показники ПБК або EQS, виділені червоним кольором. Усі результати можна побачити в *Додаткових матеріалах SM\_Широкомасштабного цільового скринінгу річкової води та біоти*.

Загалом, було виявлено **161** сполуку принаймні в одній пробі поверхневої води. Найбільша кількість виявлених сполук (**95** та **87**) спостерігалась в пробах, які мали вплив стічних вод: **пункт пробовідбору 2** (Головний канал стічних вод - скидання Київводоканалу – Бортницька станція аерації) та **пункт пробовідбору 26** (річка Рось, нижче Білої Церкви, вплив стічної води ТОВ «Білоцерківвода»), відповідно. За ними йде **пункт пробовідбору 8 (66 сполук)** та **пункт пробовідбору 25 (56 сполук)**.

Вплив на довкілля виявлених сполук оцінювався шляхом:

1. Порівняння отриманих вимірюванням концентрацій з їх пороговими значеннями токсичності в прісній воді (ПБК\_fw).
2. Частоти прояву (FoA) – % пунктів, де така речовина була виявлена.
3. Частоти перевищення порогу (FoE) показника ПБК для конкретної сполуки (кількість пунктів з розміром перевищення в дужках).

При використанні відсікаючого фільтру для розгляду сполук, присутніх мінімум в 10% (3) пунктів пробовідбору та перевищуючих їх порогове значення токсичності мінімум в одному пункті, було складено перелік з **19 потенційних забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну (RBSP)** (див. Додаток V). Більшість позицій переліку склали пестициди та фармацевтичні речовини, включали один продукт особистого догляду (галаксолідон).

Надзвичайно завищені рівні ПБК\_fw спостерігались щодо

**тербутилазіна** (гербицид, ПБК 60 нг/л, **40 589 нг/л – пункт відбору 26, FoA 19% (3)**),

**нікосульфрона** (гербицид, ПБК 9 нг/л, **3 242 нг/л - пункт відбору 8, FoA 7%, (2)**),

**фіпроніла** (інсектицид, ПБК 0,77 нг/л, **190 нг/л - пункт пробовідбору 2, FoA 22% (6)**),

**карбендазіма** (фунгіцид, ПБК 150 нг/л, **32 793 нг/л - пункт пробовідбору 26, FoA 52% (4)**).

Сполуки, визначені з найвищим показником FoA, належать до групи фармацевтичних речовин: **карбамазепін** (антидепресант; FoA 63%), **лопінавір** (антиретровірусний препарат; FoA 56%), **флуконазол** (антифунгіцидний загальний препарат; FoA 30%), та **діклофенак** (протизапальний препарат; FoA 26%). Тут цікаво відмітити, що лопінавір (а також атазанавір) був запропонований як лікувальний препарат від COVID-19. Ефавіренц також є ретровірусним медичним препаратом, який спочатку застосовувався для лікування та попередження ВІЧ/СНІД.

З числа пріоритетних речовин згідно з ВРД лише **атрацин** перевищив свій рівень EQS, в пунктах відбору **8 та 26**. У Списку особливого контролю ЕС для поверхневих вод (EU Surface Water Watch List) (2015, 2018) сполуки **флуконазол, діклофенак та** неонікотіноїдні інсектициди **імідаклопрід та тіаклопрід** також були виявлені в концентраціях вище їх значень ПБК.

Загалом, **усі речовини, виявлені в концентраціях, що перевищують їх показники EQS/ПБК, складають потенційну загрозу для екосистеми річкового басейну Дніпра** та потребують подальшого моніторингу. Враховуючи невелику кількість вимірювань та те, що дослідницький моніторинг проводився лише один раз, доволіно обране порогове значення FoE 0,1 (перевищення ПБК при 10% пунктів пробовідбору) могло також бути запропоноване для того, щоб вибрати краще відібраний перелік потенційних забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну Дніпра.

При порівнянні результатів широкомасштабного цільового скринінгу, отриманих при аналізі проб Чорного моря (проект EMBLAS, Слободнік та інші, 2016, <http://emblasproject.org/>), 40 з 161 речовин були виявлені як в морській воді (Спільні дослідження Чорного моря 2016, 2017, 2019 років), так і в поверхневій воді Дніпра. Це свідчить про прямий вплив хімічного забруднення Дніпра на екосистему Чорного моря.

#### *Проби риби*

П'ять рибних екстрактів було проаналізовано широкомасштабним цільовим LC-HR-MS методом. Речовини, виявлені щонайменше в одній пробі, вказані в Додатку III.

Лише **шість** з 2 232 перевірених сполук було виявлено. Найбільша кількість сполук (**3**) спостерігалась в пункті відбору проби біоти **№5** (річка Дніпро, нижче міста Запоріжжя). В Пункті відбору **№14** (річка Десна, 3 км, Деснянська водопровідна станція питної води, Київ) є присутність **4-форміл-антипірину на рівні 59,3 мкг/кг сир.маси. (ПБК 42.4 мкг/кг сир.маси). 4-форміл-антипірин**, метаболіт, що широко використовується в амінопірині з анальгетичними та протизапальними властивостями, **був виявлений в усіх п'яти пробах риби з концентраціями вище їх ПБК<sub>bio\_fw</sub>.**

Подібно до поверхневої води, усі сполуки, виявлені з рівнями концентрації вище або близькими до їх ПБК, повинні братись до уваги для подальшого моніторингу та включення в перелік забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну Дніпра.

#### *Поверхневі води, що використовуються для виробництва питної води*

Чотири пункти пробовідбору (14, 18, 21, 23) знаходились на водосховищах, що використовуються для виробництва питної води. Директива ЄС щодо підземних вод (EU Ground Water Directive), а також Директива щодо питної води (Drinking Water Directive), мають доволіно вибраний показник 100 нг/л для пестицидів та їх продуктів перетворення, які не можна перевищувати як порогові значення безпеки, вище яких можна очікувати негативні наслідки для здоров'я людини. Це може відбуватись навіть, коли випадки токсичного впливу на здоров'я людини не зафіксовані. Таке порогове значення часто використовується експертами з підземних вод для оцінки будь-якої речовини антропогенного походження. З речовин, виявлених в результаті широкомасштабного цільового скринінгу, лише фунгіцид **карбеназім (пункт відбору 23)**, засіб проти москітів та інших комах **DEET (пункт відбору 18)**, продукт розпаду гербіциду пропазіну: **2-гідроксі пропазін (пункт відбору 18 та 23)** та пластифікатор **бісфенол S (пункт відбору 23)** перевищували таке порогове значення. Усі результати можна побачити у Додатку VI.

Загалом, присутність будь-якої хімічної речовини в водних ресурсах для потреб питного водопостачання є предметом занепокоєння, а їх присутність вимагає детального моніторингу.



## 8.2 СКРИНІНГ ЗА ПРИПУЩЕННЯМ ТА НЕЦІЛЬОВИЙ СКРИНІНГ

### Методи

Усереднені максимуми калібрувальної речовини використовувались для повторного калібрування всієї хроматограми з використанням алгоритму підбору (HPC fitting algorithm), який закладений в Аналізі даних (DataAnalysis) 4.3. (Bruker Daltonics, Бремен, Німеччина). Такий метод калібрування забезпечує масову точність (mass accuracy) менше 2 mDa за весь час хроматографічного аналізу для маса/заряд від 50-1200. Для експортування файлів у форматі mzML, використовувався CompassXport 3.0.9.2. (Bruker Daltonics, Бремен, Німеччина). Хроматограми, отримані при зборі та отриманні даних незалежно від даних (що позначається терміном «bbCID» в приладі Bruker), були розділені в хроматограмах з шарами високо та низько енергетичного співзв'язування. Усі файли mzML та їх мета-дані (приладні, мета-дані проби, мета-дані, характерні матриці та час утримання калібрувальних речовин RTI) були завантажені на Платформу фіксації цифрових проб (Digital Sample Freezing Platform) (DSFP; <http://www.norman-data.eu/>). DSFP має вбудовану стандартизовану технологічну операцію (SOP) для обробки файлів mzML та всіх мета-даних для генерування шаблонів збирання даних (Data Collection Templates (DCTs)). Така методика зменшення даних привела до автоматичної генерації шаблонів збирання даних (DCT), що включає ущільнену інформацію з інформації файлів LC-HR-MS.

Два канали співзв'язування (4 та 25 eV) отриманих файлах незалежно від даних були відокремлені з використанням «Модуля внесення» (“Contribution module”) платформи DSFP. Файли з даними разом з мета-даними (детальна інформація про особу, що здійснює внесення, інформація про прилад, пробу та пробопідготовку) завантажувались на платформу DSFP. Це дозволяло забезпечувати послідовність операцій, що давали можливість генерувати шаблони збору даних (Data Collection Templates – DCT). DCT були встановлені для всіх типів екологічних проб експертами NORMAN та підтримують охоплення всіх нецільових (NTS) даних.

Вибір максимуму у файлах виконувався з використанням алгоритму centwave (пакет MassSpecWavelet) з оптимізованими параметрами. Для кожної проби максимуми, отримані від однієї сполуки (ізотопи та адитивні сполуки) були об'єднані в групи для утворення сполук.  $[M+H]^+$ ,  $[M+NH_4]^+$ ,  $[M+Na]^+$  були вибрані для позитивного ESI, а  $[M-H]^-$ ,  $[M+Na-2H]^-$ ,  $[M+K-2H]^-$ ,  $[M+Cl]^-$ ,  $[M+Br]^-$  були вибрані для негативного ESI. Молекулярні іони сполуки та сполуки з одним максимумом порівнювались з NORMAN SusDat (<https://www.norman-network.com/nds/susdat/susdatSearchShow.php>, 65 691 речовин станом на 21 січня 2021 року).

Застосовувалась повністю автоматизована схема скринінгу ідентифікації. Було створено карту SusDat порівняно з переліком компонентів проб з використанням наступних налаштувань; масової точності (mass accuracy) нижче 3 mDa, порівняння індексу часу утримання (retention time index (RTI)) та розрахованого RTI (отриманого з моделей розрахунку відношення кількісного утримання структури (QSRR) та комплекту калібрувальних речовин) менше ніж 30% для сполук в межах сфери застосування моделі та порівняння щонайменше 3 експериментальних або 6 модельованих комп'ютерних фрагментів, як у шарі більш високої енергії співзв'язування, так і у шарі менш високої енергії співзв'язування (фрагменти в джерелі). Критерій 3 експериментальних або 6 модельованих комп'ютерних фрагментів не жорстко застосовувався до речовин з поганою фрагментацією. Співпадіння, які відповідали таким трьом критеріям, отримали назву «можливе посилання (possible annotation)». «Можливі посилання» пізніше досліджувались на основі ізотопного розподілення та спектрального співпадіння HRMS/MS. Для того, щоб відобразити впевненість в отриманих резуль-

татах, виявлені речовини були розташовані по рівнях ідентифікації, де рівень 1 відповідає підтвердженим структурам (еталонний стандарт існує), рівень 2 – вірогідним структурам, рівень 3 – для ймовірного(их) кандидата(ів), рівень 4 – для визначених молекулярних формул та рівень 5 – для точної(их) маси(мас), які уявляють інтерес (Schymanski et al., 2014). Під час дослідження у ручному режимі “можливих посилань”, сполуки, що виникають природним шляхом, такі як амінокислоти, нуклеозиди, вітаміни та інші, виявлені у пробах, не враховувались, оскільки їх присутність не становить загрозу для екосистеми. Попередньо ідентифіковані сполуки були наполовину визначені кількісно на основі калібрувального графіку стандарту додавання найбільш подібної міченої еталонної сполуки. Для того, щоб знайти найбільш подібну мічену еталонну сполуку, було розраховано 2D-лінійні фрагментні дескриптори атомних пар та атомних послідовностей та було виконано порівняння з використанням коефіцієнту Tanimoto як функція відстані подібності. Рівні напівкількісної концентрації порівнювались з показниками ПБК, отриманими з Бази даних екотоксичності NORMAN (<https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>).

## Результати

Проби річкової води та біоти, отримані під час проведення кампанії моніторингу Дніпра, були проаналізовані на наявність 65 691 органічних речовин з бази даних NORMAN SusDat database. Скринінг за припущенням показав наявність **440 сполук** в щонайменше одній пробі після видалення широкомасштабних цільових речовин скринінгу (див. *«Додатковий матеріал SM\_скринінгу за припущенням»*). У біоті було виявлено вміст деяких речовин, що утворюються природним шляхом, які на цьому етапі не видалялись, щоб не пропустити важливу сполуку. Виявлені ймовірні речовини супроводжувались оцінкою їх приблизної кількісної концентрації, що розраховувалась на базі калібрувального графіку стандарту додавання хімічної подібності. Усі початкові мас-хроматограми, що дозволяли відтворити такі результати або навіть шукати конкретні сполуки, які представляють інтерес, ретроспективно, зберігались на Платформі фіксації цифрових проб NORMAN (Digital Sample Freezing Platform) (DSFP; Alygizakis et al, 2019).

Визначення пріоритетності даних скринінгу за підозрою виконувалось для зведення кількості виявлених сполук до декількох конкретних сполук, які можуть потенційно впливати на екосистему. Більш конкретно, виявлені сполуки були розділені на категорії в залежності від ступені ризику, що є лінійною комбінацією трьох показників: (i) Частота прояву (FoA), що показує, у скількох пунктах сполука була виявлена як така, що перевищує границю виявлення (limit of detection (LOD)), (ii) Частота перевищення порогу ПБК (FoE), що враховує частоту пунктів моніторингу зі спостереженням сполуки, що перевищує конкретне порогове значення впливу (найнижчий ПБК), та (iii) обсяг ПБК (EoE), що класифікує сполуки в залежності від обсягу очікуваного впливу (перевищення ПБК, скореговане з перевищенням для всіх виявлених сполук). Ступінь ризику, яка отримується в результаті, оцінювалась за шкалою від 0 до 1 (Dulio et al., 2013). Сполуки зі ступенем ризику більше 0,5 перелічені в Таблиці 3.

Розділення сполук на категорії підтримувалось також Індексом впливу (Exposure Index), розробленим КЕМІ, Швеція, який базується на стандартизованих показниках (між 0-1), що відображає (i) ступінь неконтрольованого викиду під час користування, (ii) річний тоннаж та (iii) сферу застосування на ринку. Базові дані є конфіденційними, але індекс дозволяє використовувати таку інформацію з метою визначення пріоритетів та як включені в систему бази даних NORMAN (<https://www.norman-network.com/nds/susdat/>).

У верхній частині переліку пріоритетних речовин розмістились промислові хімічні речовини, які зареєстровані також і в базі даних Європейського агентства з хімічних речовин (European Chemicals Agency (ECHA)). Індекс впливу КЕМІ (>0,5) вказує, що ізодецил дифеніл фосфат та біс(2-пропилгептил) фталат виробляються в великих річних обсягах та мають широке застосування. Джерела останніх **трьох речовин**, що призводить до їх широкої присутності в річковому басейні Дніпра, **потребують подальшого дослідження**.

Таблиця 3. Сполуки з Рівнем ризику (Risk score) > 0.5. Рівень ризику враховує Частоту прояву (FoA), Частоту перевищення ПБК (FoE) та Обсяг перевищення ПБК (EoE) у річковій воді та біоті; Індекс впливу (EI KEMI) вказує на вироблені обсяги та поширення таких хімічних речовин. Усі показники стандартизовані у діапазоні від 0 до 1.

Сполука	Річкова вода				Біота				EI KEMI
	Ступінь ризику	FoA	FoE	EoE	Ступінь ризику	FoA	FoE	EoE	
Ізоцедил дифеніл фосфат	0,80	0,70	0,70	1,00	0	0	0	0	0,62
Пентилфеніл октилоксибензоат	0,72	0,93	0,93	0,30	0,27	0,80	0	0	0,13
6-гептадецил-1,3,5-триазин-2,4-діамін	0,54	0,41	0,41	0,82	0	0	0	0	0,13
Біс(2-пропилгептил) фталат	0,50	0,70	0,70	0,10	0,13	0,40	0	0	0,79
Пероксид, 1-метил-1-[4-метил-2(або 3)-(1-метилетил)феніл]етил 1-метил-1-фенилетил	0,50	0,40	0,40	0,70	1,00	1,00	1,00	1,00	0,17

## 9 ВИСНОВКИ

Дослідницький скринінг 27 проб поверхневої води та п'яти проб біоти дав перший огляд розподілу та обсягу хімічного забруднення в річковому басейні Дніпра. Сучасні аналітичні методології застосовувались для цільового скринінгу >2 200 речовин та скринінгу за припущенням (наявності/відсутності) >65 000 речовин в кожній пробі. Речовини, виявлені шляхом проведення скринінгу за припущенням, пізніше були виражені у приблизній кількісній формі. Крім того, було виконано класичний цільовий аналіз на метали, бромовані дифенілові ефіри (БДЕ) та діоксини та сполуки, подібні до діоксинів.

З 45 попередніх пріоритетних речовин ВРД лише гербіцид **атразин**, виробництво якого вже заборонено в ЄС з 2004 року, та метали **кадмій та нікель** перевищили значення EQS в пробах поверхневої води. Доволі дивно, що пріоритетна речовина ВРД **ртуть** перевищила значення EQS лише в одній пробі біоти, тоді як, як очікувалось, інгібітори горіння, **БДЕ** були присутні в усіх пробах біоти у високих концентраціях. Під час майбутніх кампаній моніторингу особливу увагу потрібно приділити моніторингу цих пріоритетних речовин за ВРД. Аналіз «коштовних» діоксинів та сполук, подібних до діоксинів, в біоті показав їх присутність у кількості набагато нижче значення EQS, і отже, відсутність постійного моніторингу таких речовин не вважається таким, що уявляє безпосередню високу загрозу довкіллю.

Аналізи на додаткові метали вказали на те, що **мідь та цинк** мають широке розповсюдження в басейні та присутні у відповідних рівнях концентрації; що перетворює їх на забруднюючі речовини, специфічні для річкового басейну Дніпра. Широкомасштабний цільовий скринінг виявив присутність **161 сполуки**, виявлених щонайменше в одній пробі поверхневої води, **19** з яких було виявлено в більш, ніж 10% пунктів пробовідбору з мінімум одним вимірюванням, що перевищує порогове значення екотоксичності, а тому дає підстави поширити перелік забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну Дніпра (Dnieper RBSPs). Такі речовини у більшості випадків належали до групи пестицидів та фармацевтичних речовин. У такому випадку може бути цікавим, що антиретровірусний препарат **лопінавір**, широко присутній в пробах, був запропонований як лікувальний засіб проти COVID-19. Високі концентрації деяких пестицидів в пунктах пробовідбору 26, 8 та 2 представляють серйозну екологічну загрозу.

Найбільша кількість виявлених сполук (**95 та 87**) спостерігалась в пробах, на які впливають стічні води: **пункт пробовідбору 2** (Головний канал каналізаційних вод - скидання Київводоканалу – Бортницька станція аерації) та **пункт пробовідбору 26** (Річка Рось, нижче Білої Церкви, вплив стічних вод ТОВ «Білоцерківвода»), відповідно.

Чотири пункти пробовідбору (14, 18, 21, 23) розміщувались на водосховищах, що використовуються для виробництва питної води. Фунгіцид **карбендазим (пункт пробовідбору 23)**, засіб проти москітів та інших комах **ДЕЕТ (пункт пробовідбору 18)**, продукт розпаду гербіциду пропазіну: **2-гідроксі пропазіну (пункт пробовідбору 18 та 23)** та пластифікатор **бісфенол S (пункт пробовідбору 23)** перевищували довільне порогове значення 100 нг/л.

У пробах біоти були виявлені лише **шість** з 2 232 проаналізованих на сполуки. **4- форміл-антипирин**, метаболіт, що широко використовується в амінопірині з анальгетичними та протизапальними властивостями, **був виявлений в усіх п'яти пробах риби з концентраціями вище їх порогового значення токсичності** і його наявність слід додатково контролювати.

Скринінг за припущенням показав наявність **440 сполук** в щонайменше одній пробі; додатково до тих, що були виявлені в результаті широкомасштабного цільового скринінгу. Концентрації **п'яти промислових хімічних речовин** були оцінені на рівні вище їх значень ПБК у більш, ніж 50% пунктів пробовідбору, а їх присутність у басейні вимагає здійснення моніторингу. Мас-хроматограми високого розділення з «відбитками» (мас-спектр) тисяч речовин, виявлених в кожній пробі, були збережені на Платформі фіксації цифрових проб NORMAN (Digital Sample Freezing Platform) та дозволяє виконати ретроспективний аналіз будь-якої речовини, навіть такої, що не входить в перелік ймовірних та невідома на цей момент, як така, що виявлена під час цього дослідницького скринінгу.

Перелік потенційних забруднюючих речовин, специфічних для річкового басейну, пропонується як частина ПУРБ Дніпра, розробка якого здійснюється. Це зобов'яже органи з охорони довкілля

погодити стандарти екологічної якості для кожної речовини, що буде остаточно вибрана як забруднююча речовина, специфічна для річкового басейну (RBSP), включити їх офіційну програму моніторингу та схеми підготовки звітів та запропонувати Програму заходів для їх виведення з довілля (припинення в навколишньому середовищі) протягом визначеного часу.

Існує чіткий зв'язок між хімічним забрудненням річки Дніпро та прибережними зонами Чорного моря (масивами вод), які знаходяться під його впливом; 40 з 161 речовин були виявлені як в морській воді, так і в річковій воді. Дніпро як джерело забруднення Чорного моря потребує подальшого дослідження, а зв'язані Програми заходів, розроблені для річкового басейну Дніпра та української частини Чорного моря, потребують узгодження.

## 10 ПЕРСПЕКТИВИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Для отримання більш детальної картини масштабів хімічного забруднення в басейні річки Дніпро з метою зниження рівня забруднення та прийняття рішень чітко рекомендуються **наступні дії**, такі як:

• **Подальші хімічні та біологічні дослідження, зокрема на найбільш забруднених ділянках в різні періоди року.** Особливу увагу слід приділити параметрам, які були виявлені під час цього скринінгу забруднюючих речовин:

1. Моніторинг важких металів, особливо кадмію, нікелю, міді та цинку в поверхневих водах;
2. Моніторинг БДЕ та формил-антипірину в біоті;
3. Моніторинг виявлених забруднень карбендазиму (пункт пробовідбору 23), DEET (пункт пробовідбору 18), 2-гідроксипропазину (пункт пробовідбору 18 і 23) та бісфенолу S (пункт пробовідбору 23) у водосховищах, що використовуються для питних потреб;
4. Моніторинг атразину та додаткових 19 речовин (пестицидів та фармацевтичних препаратів), виявлених під час широкомасштабного скринінгу в поверхневих водах;
5. Моніторинг п'яти додаткових промислових хімічних речовин, виявлених під підозрою на скринінг у поверхневих водах.

• Аналіз інших екологічних матриць, таких як донні відклади (які не були проаналізовані в рамках цього скринінгу забруднюючих речовин).

• **цілеспрямоване дослідження щодо джерел забруднення та можливого більш широкого впливу виявлених забруднювачів на екосистему та здоров'я людей;** це, наприклад, включає аналіз зразків стічних вод, а також зразків стічних вод та шламу та компосту, що застосовуються на сільськогосподарських полях.

• Конкретні плани щодо того, як **зменшити та припинити забруднення** в амбітні терміни, тісно залучаючи відповідальні державні установи, визначених забруднювачів, споживачів води та інших зацікавлених сторін. Ці плани припинення забруднення повинні стати частиною Дніпровського ПУРБ.

• Негайно рекомендується провести додатковий моніторинг на місцях відбору проб 18 та 23, розташованих у дніпровських водосховищах, що використовуються для питних потреб, з метою оцінки масштабу, походження та впливу надмірного забруднення пестицидами та продуктами їх перетворення. Ця інформація дозволить органам охорони здоров'я приймати рішення щодо будь-яких необхідних запобіжних заходів.

## 11 ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- Aalizadeh R. Von der Ohe P.C., Thomaidis N.S., 2017, Prediction of acute toxicity of emerging contaminants on the water flea *Daphnia magna* by Ant Colony Optimization-Support Vector Machine QSTR models. *Environ. Sci. Processes Impacts* 19, 438–448.
- Alygizakis NA, Oswald P, Thomaidis NS, Schymanski EL, Aalizadeh R, Schulze T, Oswaldova M, Slobodnik J., 2019, NORMAN digital sample freezing platform: a European virtual platform to exchange liquid chromatography high resolution-mass spectrometry data and screen suspects in “digitally frozen” environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 115:129–137, DOI: 10.1016/j.trac.2019.04.008
- Alygizakis N.A., Urik J, Beretsou V.G., Kampouris I, Galani A, Oswaldova M, et al., 2020, Evaluation of chemical and biological contaminants of emerging concern in treated wastewater intended for agricultural reuse. *Environ Int*; 138: 105597.
- Dulio V. et al., 2020, The NORMAN Association and the European Partnership for Chemicals Risk Assessment (PARC): let’s cooperate!, *Environ Sci Eur*, 32:100, <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00375-w>.
- Dulio V., von der Ohe P.C. at al., 2013, NORMAN Framework for prioritisation of emerging substances, ISBN: 978-2-9545254-0-2, [http://www.norman-network.net/sites/default/files/files/Publications/NORMAN\\_prioritisation\\_Manual\\_15%20April2013\\_final%20for%20website-f.pdf](http://www.norman-network.net/sites/default/files/files/Publications/NORMAN_prioritisation_Manual_15%20April2013_final%20for%20website-f.pdf).
- EU, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* L226, 1–17.
- Dasenaki M.E., Thomaidis N.S., Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 880 (2015) 103–121.
- Gago-Ferrero P., Bletsou A., Damalasa D.E., Aalizadeh R., Alygizakis N.A., Singer H. P., Hollender J., Nikolaos S.Thomaidis N.S., 2020, Wide-scope target screening of >2000 emerging contaminants in wastewater samples with UPLC-Q-ToF-HRMS/MS and smart evaluation of its performance through the validation of 195 selected representative analytes, *Journal of Hazardous Materials*, 387, 5, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121712>.
- Liška, I., Wagner, F., Sengl, M., Deutsch, K., Slobodník, J., Paunovic, M. (eds.) (2021). Joint Danube Survey 4 Scientific Report: A Shared Analysis of the Danube River. International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna. ISBN: 978-3-200-07450-7.
- Schymanski E.L., Jeon J., Gulde R., Fenner K., Ruff M., Singer H.P., et al., 2014, Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: communicating confidence. *Environ Sci Technol*, 48: 2097-8.
- Slobodnik J., Alexandrov B., Komorin V., Mikaelyan A., Guchmanidze A., Arabidze M., Korshenko A., Moncheva S. (eds.) 2016. National Pilot Monitoring Studies and Joint Open Sea Surveys in Georgia, Russian Federation and Ukraine, EU/UNDP Project: Improving Environmental Monitoring in the Black Sea – Phase II (EMBLAS-II) ENPI/2013/313-169.

## 12 ДОДАТКИ







Action funded by the  
EUROPEAN UNION



**UNECE**



**OECD**

BETTER POLICIES FOR BETTER LIVES

**umweltbundesamt<sup>U</sup>**

ENVIRONMENT AGENCY AUSTRIA



**OiEau**

International Office  
for Water

[www.euwipluseast.eu](http://www.euwipluseast.eu)