

Є.П. Белобров¹, Д.В. Большой¹, О.В. Рангаєв², О.Г. Пихтєєва¹, В.В. Андрєєв³

¹Державне підприємство «Український науково-дослідний інститут медицини транспорту Міністерства охорони здоров'я України», м. Одеса, Україна

²Товариство з обмеженою відповідальністю «Скаллопс-Україна», м. Чорноморськ, Україна

³Товариство з обмеженою відповідальністю «УКРТРАНСЕРВІС», м. Чорноморськ, Україна

ПЕРСПЕКТИВА ЗАСТОСУВАННЯ ХІМІЧНИХ ОКИСЛЮВАЧІВ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ТА ДЕГАЗАЦІЇ ФОСФІНУ В МОРСЬКІЙ ФУМІГАЦІЇ ВАНТАЖІВ

РЕЗЮМЕ. Перевезення зернових, зернобобових та інших рослинних підкарантинних вантажів потребує обов'язкової фумігації. Токсикологічна безпека фумігаторників та членів екіпажів морського торговельного флоту – обов'язкова умова проведення фумігації. На борту судна під час роботи фумігаційної команди утворюються небезпечні відходи. Розробка методики дегазації залишків фосфіну в тарі, фумізливах тощо на борту судна є важливим науково-прикладним завданням.

Мета. Вивчення можливості застосування відомих окислювачів (перекису водню, хлораміну, озону, перманганату калію) для знешкодження, нейтралізації й дегазації фосфіну та фосфінвмісних отрутофумігантів у морській фумігації вантажів, проведення аналізу окисно-відновних реакцій дегазаторів із фосфіном і оцінка токсичності продуктів хімічних реакцій.

Матеріали та методи. Аналіз вмісту фосфіну, проведений методом стаціонарної газової хроматографії на хроматографі «Цвет-160», а також методом електрохімічного аналізу за допомогою переносних приладів «Pac III – PH3», «Accuro» (Німеччина) та «Toxy-Pro» (США). Проведено аналітичний огляд літератури та лабораторно-експериментальні й натурні дослідження на суднах балкерного флоту та в морських портах Одеси, Чорноморська, Южного дегазації від фосфіну та отрутофумігантів при морській фумігації зернових та кормових вантажів.

Результати. Показано, що всупереч існуючим методикам вода та її мильні розчини не мають деструктивних та нейтралізуючих властивостей щодо фосфіну та фосфінвмісних препаратів. Їхнє використання для дегазації фосфіну недоцільне та небезпечне.

Висновки. Використання водних розчинів типових окислювачів (хлору, перекису водню, озону та перманганату калію) для дегазації використаної тари від фосфінвмісних препаратів та фумізливів на борту судна можна рекомендувати для застосування в національній та міжнародній практиці морської фумігації вантажів.

Ключові слова: морська фумігація, отруто-фуміганти, фосфін, хімічні окислювачі, дегазація, тара.

Y. Bielobrov¹, D. Bolshoi¹, O. Ranhaiev², O. Pykhtieieva¹, V. Andrieiev³

¹State Enterprise Ukrainian Research Institute of Transport Medicine of the Ministry of Health of Ukraine, Odesa, Ukraine

²Scallops-Ukraine Limited Liability Company, Chornomorsk, Ukraine

³UKRTRANSERVIS Limited Liability Company, Chornomorsk, Ukraine

PROSPECTS FOR THE USE OF CHEMICAL OXIDIZERS FOR PHOSPHINE NEUTRALIZATION AND DEGASSING IN MARITIME CARGO FUMIGATION

ABSTRACT. The transportation of grains, legumes and other regulated articles requires mandatory fumigation. Toxicological safety of fumigation team and crewmembers of the sea merchant fleet is a mandatory condition for fumigation. Hazardous waste is generated on board the ship during the work of the fumigation team. The development of a technique for phosphine residues degassing in containers, fumi-sleeves, etc. on board of a ship is an important scientific and applied task.

Aim of the research. Study the possibility of application of well-known oxidizers (hydrogen peroxide, chloramine, ozone, potassium permanganate) for neutralizing and degassing of phosphine and phosphine-containing poison fumigants in marine cargo fumigation, conduct an analysis of redox reactions of degassers with phosphine and assess the toxicity of chemical reaction products.

Materials and Methods. The analysis of phosphine content was carried out by the method of stationary gas chromatography on the Tsvet-160 chromatograph, as well as by the method of electrochemical analysis using the Pac III – PH₃, Accuro (Germany) and Toxy-Pro (USA) portable devices. An analytical review of the literature was performed, laboratory-experimental and field studies for degassing of phosphine and poisonous fumigants during marine fumigation of grain and fodder cargoes were conducted on ships of the bulk fleet and in the seaports of Odesa, Chornomorsk, and Yuzhne.

The results. It is shown that, contrary to existing methods, water and its soap solutions do not have destructive and neutralizing properties in relation to phosphine and phosphine-containing preparations. Their use for phosphine degassing is impractical and dangerous.

Conclusions. The application of aqueous solutions of typical oxidizers (chlorine, hydrogen peroxide, ozone, and potassium permanganate) for degassing used containers from phosphine-containing preparations and fumigants on board ships can be recommended for use in national and international practice of maritime fumigation of cargo.

Keywords: maritime fumigation, poison fumigants, phosphine, chemical oxidizers, degassing of containers from fumigants, simultaneous extinguishing and degassing of fumi-sleeves from phosphine fumigants

Вступ. Вирощування, збір врожаю та морський експорт зернових, зернобобових та інших рослинних підкарантинних вантажів є одним з основних зовнішньоекономічних напрямків економіки України. Збереження вантажів та безпечне їхнє перевезення – найважливіший показник якості роботи, токсичної безпеки фумігаторників та членів екіпажів морського торговельного флоту. Перевезення таких вантажів потребує обов'язкової фумігації для запобігання поширенню сільськогосподарських шкідників. На міжнародному рівні правове регулювання фумігації вантажів на борту суден здійснюється за допомогою ряду правових актів, зокрема: Конвенції SOLAS-74; Міжнародного кодексу морських перевезень твердих морських вантажів (IMSBC) ІМО; Рекомендації ІМО про безпечне використання пестицидів на суднах (MSC.1/Circ.1358, 30.06.2010); Рекомендації ІМО про безпечне використання пестицидів на суднах, застосованих для фумігації вантажних трюмів (MSC.1/Circ.1264, 27.05.2008 з урахуванням змін до нього, внесених MSC.1/Circ.1396, 16.11.2011); переглянуті Рекомендації щодо безпечного використання пестицидів (отрутохімікатів) на суднах, що застосовуються для фумігації вантажних транспортних одиниць ІМО (MSC.1/Circ.1361, 27.05.2010); Кодексу практики безпеки та ефективності морської фумігації Міжнародної морської організації фумігації (IMFO); а також інших документів, виданих міжнародними організаціями (ІМО, BIMCO, GAFTA).

Протягом останніх десятиліть найчастіше при морському перевезенні сільськогосподарських вантажів використовують фумігацію фосфіном. Фосфін (фосфористий водень) почали застосовувати ще з 1934 р. Пожежонебезпечність отрутохімікату обмежувала популярність речовини до 1953 р., коли в Німеччині винайшли його таблетовані форми – фосфід алюмінію (AlP) та фосфід магнію (Mg_2P_3). Технологія проведення фумігації вимагає ретельної підготовки та постійного контролю: трюми, в яких зберіга-

Introduction. Cultivation, harvesting and maritime export of grain, legumes and other regulated articles are one of the main foreign economic vectors of the economy of Ukraine. Preservation of cargoes and their safe transportation are the most important indicators of toxic safety and the quality of work of fumigation team and crewmembers of the merchant marine fleet. Transportation of such cargoes requires mandatory fumigation to prevent the spread of agricultural pests. At the international level, legal regulation of onboard cargo fumigation is carried out in accordance with a number of legal acts, in particular: the SOLAS-74 Convention; International Maritime Solid Bulk Cargoes Code (IMSBC IMO); IMO Recommendations on the Safe Use of Pesticides in Ships (MSC.1/Circ.1358, 30.06.2010); IMO Recommendations on the Safe Use of Pesticides in Ships. Applicable to the Fumigation of Cargo Holds (MSC.1/Circ.1264, 27.05.2008 as amended by MSC.1/Circ.1396, 16.11.2011); revised Recommendations on the Safe Use of Pesticides (Toxic Chemicals) in Ships Applicable to the Fumigation of Cargo Transport Units of the IMO (MSC.1/Circ.1361, 27.05.2010); International Maritime Fumigation Organization (IMFO) Code of Practice for the Safety and Effectiveness of Marine Fumigation; as well as other documents issued by international organizations (IMO, BIMCO, GAFTA).

During the latest decades, fumigation with phosphine is the most often used during sea transportation of agricultural cargo. Phosphine (phosphorus hydrogen) was used as early as 1934. The fire hazard of the poisonous chemical limited the popularity of the substance until 1953, when its tablet forms – aluminum phosphide AlP and magnesium phosphide Mg_2P_3 – were invented in Germany. The fumigation technology requires careful preparation and constant control: the holds in which the cargo is stored must be hermetically closed during the

ється вантаж, у процесі фумігації повинні бути герметично зачинені, а після проведення фумігації – дегазовані. Існують також обмеження щодо параметрів вологості (не менше 14 %) та температури вантажів, які зазнають фумігації в рейсі.

Закладка фумігуючих таблеток фосфіду алюмінію або магнію проводиться в завантажений трюм. Реагуючи з вологою зерна або кормів, таблетки виділяють газ фосфін (PH_3), який циркулює всередині вантажу герметичного трюму протягом декількох днів (від 3 до 10) під час руху судна. По завершенні періоду експозиції фумігації на судні відчиняються кришки та вентиляційні отвори трюмів і дегазується вантаж від фосфіну.

Фосфін надзвичайно токсичний для людини, в разі витоку газу з негерметичного трюму екіпаж судна піддається істотному ризику отруєння. Відомі неодноразові випадки отруєнь та навіть загибелі моряків від впливу фосфіну. Саме ці випадки спричинили розробку ряду додаткових вимог як до конструкцій трюмів судна, так і до процедур фумігації. Особливо це стосується наявності на судні спеціальних засобів, необхідних для безпечної фумігації вантажу під час транспортування та захисту екіпажу.

Спосіб пасивної фумігації фосфіном зернових та сільськогосподарських продуктів у вантажних трюмах на суднах включає розміщення отрутофумігантів у фумізливих (тоненькі бавовняні рукава, в які на борту судна кладуть таблетки фуміганту). Кожен фумізлив після розміщення в ньому фумігаційних препаратів перев'язують у кількох місцях з утворенням гірлянди з фумігаційними препаратами, а перев'язані фумізливи з препаратами кріплять до загального линю гірлянди, яка розміщується на поверхні вантажу, що обробляється, або на глибині 10–15 см. Проводиться закріплення вільних кінців линю до комінгсів трюму із зовнішнього боку і герметизація закриття кришок, лазів та дверей трюмів. Оскільки фосфін в 1,2 рази важчий за повітря і легко з ним змішується, витримка фумізливів у рейсі на поверхні призводить до міграції фосфіну в глибину і оброблення всього об'єму вантажу. Після закінчення експозиції проводять розгерметизацію кришок трюму і подальше вилучення гірлянди з фумізливами.

fumigation process, and degassed after fumigation. There are also restrictions on humidity parameters (not less than 14 %) and temperature of cargoes that undergo fumigation on sail.

Laying fumigating tablets of aluminum or magnesium phosphide is carried out into the loaded hold. Reacting with moisture in grain or feed, the tablets release phosphine gas, which circulates within the cargo of the sealed hold for several days (from 3 to 10 days) while the vessel is on its way. At the end of the fumigation exposure period, the lids and ventilation holes of the holds are opened and the cargo is degassed from phosphine.

Phosphine is extremely toxic to humans, and in the event of a gas leak from a leaky hold, the ship's crew is exposed to a significant risk of poisoning. Repeated cases of poisoning and even death of sailors from exposure to phosphine are known. These cases led to a number of additional requirements for both ship hold structures and fumigation procedures for hold ventilation. This especially applies to the onboard presence of special means needed for safe fumigation of the cargo during transportation and for protection of the crew.

The method of passive fumigation with phosphine of grain and agricultural products in cargo holds and cargo units on ships includes placing poisonous fumigants in fumi-sleeves (thin cotton sleeves into which fumigant tablets are placed on board the ship). Each fumi-sleeve after placing fumigation tablets in it is tied in several places to form a garland with fumigations, and the tied fumi-sleeves with fumigants are attached to the main line of the garland, which is placed on the surface of the cargo being processed or at a depth of 10–15 cm. The free ends of the line are attached to the coamings of the hold from the outside and the lids, hatches and doors of the holds are sealed. Since the fumigant – phosphine – is 1.2 times heavier than air and easily mixes with it, the exposure of fumi-sleeves on the surface during the sail leads to the migration of phosphine to the depth and processing of the entire cargo volume. After the exposure, the hold lids are depressurized and the garland with fumi-sleeves is removed.

Таким чином, на борту судна під час роботи фумігаційної команди утворюються небезпечні відходи – алюмінієва тара від таблеток фуміганту та/або наповнених заздалегідь фумізливів, які містять залишки таблеток та порошку фосфідів алюмінію або магнію. Після закінчення фумігації в порту призначення після видалення ліній з відпрацьованими фумізливими він також підлягає дегазації та утилізації як особливо небезпечні відходи. Крім того, висока пожежонебезпечність фосфіну вимагає дослідження умов дегазації під час тушіння пожежі, яка може спалахнути на борту судна при відкриванні трюмів з фумігованим вантажем.

Проблема пошуку нових сучасних хімічних речовин та наукових підходів щодо нейтралізації та дегазації фосфіну останнім часом набуває все більшого значення, аби зберегти здоров'я фумігаторників та моряків України при морському перевезенні зернових.

По-перше, для нейтралізації та дегазації залишків фосфіну в алюмінієвій тарі отрутофумігантів, а також фумізливів із залишками фосфінвмісних таблеток та їхнього пилу досі застосовується вода, яка через свої фізико-хімічні властивості не забезпечує розчинення та дегазацію фосфіну, перетворюючи ці об'єкти на екологічну та медико-санітарну небезпеку для довкілля та людини.

По-друге, у доступній літературі відсутні дані про використання інших хімічних речовин та рецептур з потужними властивостями дегазації фосфіну в перерахованих вище об'єктах морської фумігації вантажів.

По-третє, у практиці надання домедичної допомоги при шлунковому отруєнні людини таблетками отрутофумігантів, таких як фосфід алюмінію та фосфід магнію на борту судна, для нейтралізації (в якості антидота) фосфіну застосовують великі дози води. Але відомо, при сполученні фосфідів алюмінію та магнію з водою відбуваються миттєві реакції з викидом фосфіну у високій концентрації в шлунок. Саме це може спричинити тяжке отруєння та смерть постраждалого.

По-четверте, досі відсутні будь-які дані про механізми складних фізико-хімічних реакцій нейтралізації та дегазації фосфіну

Thus, dangerous waste is generated on board the ship during the work of the fumigation team — aluminum containers from fumigant tablets and/or pre-filled fumi-sleeves, which contain the remains of tablets and aluminum or magnesium phosphide powder. At the end of fumigation at the port of destination, after removal of the spent fumi-sleeves line, it is also subject to degassing and disposal as especially hazardous waste. In addition, the high fire hazard of phosphine requires the detailed study of degassing conditions during extinguishing a fire that may break out on board a ship when the holds with fumigated cargo are opened.

The problem of finding new modern chemicals and scientific approaches for neutralization and degassing of phosphine PH_3 has recently become more and more important in the sea transportation of grain for the health protection of fumigation team and sailors of Ukraine.

Firstly, water is still used for neutralization and degassing of phosphine residues in aluminum containers of poison fumigants, as well as fumi-sleeves with residues of phosphine-containing tablets and their dust. Due to its physical and chemical properties, water does not ensure phosphine dissolution and degassing, turning these items into objects of environmental and health hazards for the environment and people.

Secondly, in the available literature, there is no data on the use of other chemicals and formulations with powerful properties of phosphine degassing in the above-mentioned objects of marine fumigation of cargoes.

Thirdly, in the practice of providing first aid in case of stomach poisoning of a person with poisonous fumigant tablets, such as aluminum phosphide AlP and magnesium phosphide Mg_2P_3 on board a ship, large doses of water H_2O are used to neutralize (as an antidote) phosphine (hydrogen phosphorous). However, it is known that when aluminum phosphides AlP and magnesium phosphides Mg_2P_3 are combined with water, instantaneous reactions occur with the release a high concentration of phosphine in the stomach. This can cause severe poisoning and death of the affected person.

Fourth, there is still no data on the mechanisms of complex physical and chemical reac-

при одночасному гасінні та дегазації фумізливів і фуміпоучів із залишками таблеток отрутофумігантів при пожежах у трюмах суден у портах та на рейсах далекого плавання.

Опису фізико-хімічних властивостей фосфіну та його реакційної здатності присвячені розділи монографій, енциклопедій та оглядів [1-4], де, на жаль, відсутні дані, необхідні для розробки та апріорного обґрунтування засобів його дегазації, особливо в морській фумігації вантажів. Враховуючи, що фосфін за своїми хімічними властивостями належить до сильних відновників [5, 6], у хімічних реакціях окислення-відновлення для його нейтралізації можуть використовуватись різні окислювачі. Так, за певних умов фосфін окислюється перманганатом калію, хлором, перекисом водню, озоном. Дослідження щодо використання доступних простих окислювачів при розробці методики дегазації залишків фосфіну в тарі, фумізливих тощо є важливим науково-прикладним завданням [1, 7].

Мета. Вивчення можливості застосування відомих окислювачів (перекису водню, хлораміну, озону, перманганату калію) для знешкодження, нейтралізації та дегазації фосфіну та фосфінвмісних отрутофумігантів у морській фумігації вантажів, проведення аналізу окисно-відновних реакцій дегазаторів із фосфіном і оцінка токсичності продуктів хімічних реакцій.

Матеріали та методи. Аналіз вмісту фосфіну проведено методом стаціонарної газової хроматографії на хроматографі «Цвет-160», а також методом електрохімічного аналізу за допомогою переносних приладів «Рас III – PH3», «Асуро» (Німеччина) та «Тоxy-Pro» (США). Зроблено аналітичний огляд літератури, лабораторно-експериментальні та натурні дослідження на суднах балкерного флоту та в морських портах Одеси, Чорноморська та Южного при дегазації від фосфіну та отрутофумігантів при морській фумігації зернових та кормових вантажів.

Результати та обговорення. На борту судна «Механік Петро Кіліменчук» вперше проведено експериментальні дослідження з пошуку агентів та методів дегазації від фосфіну на борту, а також залишків фуміз-

tions of phosphine neutralization and degassing during simultaneous extinguishing and degassing of fumi-sleeves with the remains of poisonous fumigant tablets during fires in the holds of ships in ports and on long-distance voyages.

Sections of monographs, encyclopedias and reviews [1-4] are devoted to the description of the physicochemical properties of phosphine and its reactivity, but unfortunately, there is no data necessary for the development and a priori substantiation of means of its degassing, especially in marine fumigation of cargoes. Given that phosphine is a strong reducing agent according to its chemical properties [5, 6], various oxidizing agents can be used for its neutralization in oxidation-reduction chemical reactions. Thus, under certain conditions, it is oxidized by potassium permanganate, chlorine, hydrogen peroxide, and ozone. Research on the use of available simple oxidizers in the development of a technique for degassing phosphine residues in containers, fumi-sleeves, etc. is an important scientific and applied task [1, 7].

Aim. Study the possibility of application of well-known oxidizers (hydrogen peroxide, chloramine, ozone, potassium permanganate) for neutralization and degassing of phosphine and phosphine-containing poisonous fumigants in marine fumigation of cargoes, conduct an analysis of redox reactions of degassers with phosphine and assess the toxicity of chemical reaction products.

Materials and Methods. Analysis of phosphine content carried out by the method of stationary gas chromatography on the Tsvet-160 chromatograph, as well as by the method of electrochemical analysis using portable devices Рас III-PH3, Accuro (Germany) and Toxy-Pro (USA). Analytical review of the literature, laboratory-experimental and field studies on ships of the bulk fleet and in the seaports of Odesa, Chornomorsk and Yuzhne during degassing from phosphine and poisonous fumigants at marine fumigation of grain and fodder cargoes were carried out.

Results and Discussion. For the first time, experimental studies were carried out on board of the Mechanic Petro Kilimenchuk merchant vessel to research into agents and methods of phosphine degassing on board the ship, as well as residues in fumi-sleeves [8]. They were removed from the holds after the grain was

ливів. Їх було вилучено з трюмів після фумігації зерна в рейсі [8]. Занурення фумізливів із залишками препаратів фосфідів алюмінію та магнію як у бочки з водою, так і у 20 % водний розчин мийного засобу супроводжувалося бурхливими реакціями з викидом та займанням на поверхні газу фосфіну. Його концентрація в обох випадках фіксувалася в межах 1540–1600 мг/м³ (ГДК р.з. – 0,1 мг/м³). Це означає, що на противагу існуючим рекомендаціям [9] ні вода, ні водний розчин миючого засобу не дозволяють очистити відходи фумізливів від залишків фосфіну на борту судна в рейсі.

На порядку денному постало питання пошуку безпечного при використанні на борту судна реагенту, який був би доступним, нетоксичним, швидко реагував з фосфідами та фосфіном з утворенням нетоксичних продуктів, а також, щоб оброблені тара та фумізливи не виділяли в повітря фосфін. Це дозволить безпечно вивантаження продукції із судна, утилізацію як вторинної сировини та переробку алюмінієвої тари від отрутохімікатів.

Виходячи з хімічних властивостей фосфіну, пошук реагентів для його окислення проводили серед типових, широко розповсюджених і відомих окислювачів.

Найбільші нейтралізуючі властивості було виявлено у підкисленого 0,1 % водного розчину сильного окислювача – перманганату калію (KMnO₄), коли повна дегазація банок від отрути швидко наступала після 1,0–1,5 хвилин обробки тари.

Такий спосіб дегазації мав свої переваги:

- розчин можливо приготувати прямо на борту судна з невеликої кількості заздалегідь підготовлених реагентів;
- реакція відбувається дуже швидко, за короткий час можна обробити велику кількість тари;
- можливість дегазації відходів тари та переведення її у вторинну сировину на судні.

Істотні вади цього реагенту мають не хіміко-токсикологічний, а суто бюрократичний характер, адже:

fumigated on the voyage. Immersion of fumi-sleeves with residues of aluminum and magnesium phosphide preparations both in barrels with water and in a 20% aqueous solution of detergent was accompanied by violent reactions with emission and ignition of phosphine gas on the surface. The concentration of PH₃ in both cases was fixed in the range of 1540–1600 mg/m³ (TLC in the workplace — 0.1 mg/m³). This means that, contrary to existing recommendations [9], neither water nor an aqueous detergent solution can clean fumigant waste from phosphine residues on board a ship during a voyage.

On the agenda was the question of finding a reagent that would be affordable, non-toxic, quickly react with phosphides and phosphine with the formation of non-toxic products and safe when used on board a ship, as well as so that treated containers and fumi-sleeves do not emit phosphine into the air. This will allow safe removal of products from the ship, disposal as secondary raw materials and processing of aluminum containers from toxic chemicals.

Based on the chemical properties of phosphine, which is a strong reducing agent, the search for reagents for phosphine oxidation was conducted among typical, widespread and known oxidizing agents.

The greatest neutralizing properties were found in an acidified 0.1% aqueous solution of a strong oxidizer — potassium permanganate (KMnO₄), when complete degassing of the cans from the poison occurred quickly after 1.0–1.5 minutes of container treatment.

This method of degassing had its advantages:

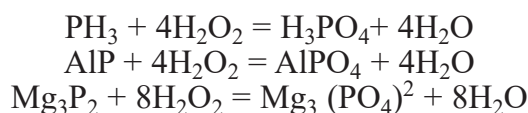
- the solution can be prepared directly on board the ship from a small amount of pre-prepared reagents;
- the reaction is very fast, a large amount of containers can be treated in a short time;
- the possibility of degassing waste containers and converting them into secondary raw materials on ships.

The significant disadvantages of this reagent are not of a chemical-toxicological nature, but of a purely bureaucratic nature, because:

- перманганат калію відноситься до прекурсорів, для роботи з ним треба отримувати відповідний дозвіл;
- відпрацьований розчин містить сполуки марганцю в різних ступенях окислення, тому він повинен бути вилучений з судна та утилізований за межами порту.

Ці вади відсутні при використанні водно-розчину перекису водню H_2O_2 .

Адже навіть за 3 %-го перекису водню повна дегазація відбувається після 3 хв. обробки.



Перевагами такого способу дегазації є:

- використання достатньо дешевого і доступного реагенту – пергідролу;
- розчин може бути приготовлений на борту судна з концентрату шляхом розчинення в технічній воді;
- при реакції «фосфін + перекис водню» кінцеві продукти – малотоксичні та безпечні для людини та довкілля, зокрема H_3PO_4 – ортофосфорна кислота та її солі, які майже не розчинні у воді, не потребують спеціальних умов для утилізації.

Одним із основних класичних компонентів для дегазації небезпечних отруйних речовин є хлор і хлоровмісні сполуки: гіпохлорит, хлорамін, монохлорамін та інші [11, 12]. У наших лабораторно-експериментальних дослідженнях для нейтралізації залишків фосфіну при дегазації тари від отрутофумігантів на борту судна використовували відомий препарат хлору – хлорамін В з формулою $C_6H_5SO_2N(Na)Cl \cdot 4H_2O$ [13]. Реакція дегазації сильного відновника фосфіну та фосфіду алюмінію з сильним окислювачем хлораміном В проходила по типу:

- potassium permanganate belongs to precursors, to work with it you need to get the appropriate permission;
- the spent solution contains manganese compounds in various degrees of oxidation, so it must be removed from the ship and disposed of outside the port.

These drawbacks are not present when we use an aqueous solution of hydrogen peroxide H_2O_2 .

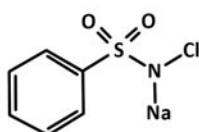
After all, even with 3% hydrogen peroxide, complete degassing occurs after 3 minutes' treatment

The advantages of this method of degassing are:

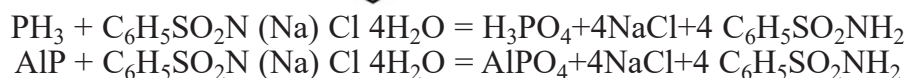
- the use of a sufficiently cheap and available reagent — perhydrol;
- the solution can be prepared on board the ship from the concentrate by dissolving in technical water
- with the phosphine + hydrogen peroxide reaction, the final products are of low toxicity and safe for humans and the environment, in particular, H_3PO_4 — orthophosphoric acid and its salts, which are almost insoluble in water and do not require special conditions for disposal.

One of the main classic components for degassing dangerous poisonous substances is chlorine and chlorine-containing compounds: hypochlorite, chloramine, monochloramine and others [11, 12]. In our laboratory-experimental studies, a well-known chlorine preparation — chloramine B with the formula $C_6H_5SO_2N(Na)Cl \cdot 4H_2O$ [13] was used to neutralize phosphine residues during degassing of containers from poisonous fumigants on board the ship. The degassing reaction of the strong reducing agent phosphine and aluminum phosphide with the strong oxidizing agent chloramine B proceeded as follows:

хлорамін В

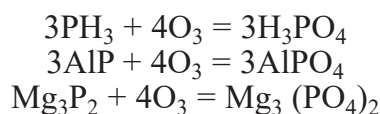


chloramine B



Кінцевими продуктами реакцій дегазації фосфіну є незначна кількість безпечних хімічних сполук: NaCl – кухонна сіль, слабка ортофосфорна кислота H_3PO_4 і нерозчинний осад ортофосфату алюмінію $AlPO_4$ та амід бензосульфокислоти $C_6H_5SO_2NH_2$.

Перспективним є використання 5–15 %-го водного розчину озону для нейтралізації фосфіну та залишків таблеток фумігантів фосфіду алюмінію і фосфіду магнію. Від концентрації озону залежала швидкість перебігу реакції окислення. У наших експериментальних дослідженнях реакції дегазації тари отрутофумігантів [14, 15] проходили наступним чином:



Унаслідок цих хімічних реакцій повністю нейтралізується фосфін та утворюється незначна кількість $AlPO_4$ – фосфату алюмінію та $Mg_3(PO_4)_2$ – фосфату магнію.

Перевагами такого способу дегазації є:

- швидкий процес дегазації.
- після дегазації відпрацьований розчин не потребує спеціальних умов для утилізації.

Недоліком цього реагенту є його нестійкість. Після озонування води розчин повинен бути використаний протягом 2 годин. Ще один істотний недолік – це низька продуктивність мобільних озонаторів, яка не дозволяє провести озонування води та дегазацію відходів тари та фумізливів на борту судна.

Через збільшення випадків займання отрутохімікатів у фумізливах у трюмах судна з фумігованими вантажами в рейсах і портах, однією з найактуальніших міжнародних морських екологічних проблем є не тільки гасіння пожежі, але й безпека одночасної дегазації від фосфіну фумізливів на борту судна [16]. Існуюча на даний момент згубна практика гасіння пожеж фумізливів з отрутохімікатами сипучими речовинами (пісок, цемент, порошок крейди) або викидання їхніх палаючих відходів за борт судна пов'язана з ризиками термічного та токсичного ураження моряків та докерів, а також спричиняє хімічне забруднення моря та атмосферного повітря на борту, навколо судна, біля причалу та на рейді.

The final products of phosphine degassing reactions are a small amount of safe chemical compounds: NaCl — table salt, weak orthophosphoric acid H_3PO_4 and insoluble precipitate of aluminum orthophosphate $AlPO_4$ and amide of benzenesulfonic acid $C_6H_5SO_2NH_2$.

It is promising to use a 5–15% aqueous solution of ozone to neutralize phosphine and the remains of aluminum phosphide AlP and magnesium phosphide Mg_3P_2 fumigant tablets. The speed of the oxidation reaction depended on the ozone concentration. In our experimental studies, the degassing reactions of poisonous fumigant containers [14, 15] proceeded as follows:

As a result of these chemical reactions, phosphine is completely neutralized and a small amount of $AlPO_4$ — aluminum phosphate and $Mg_3(PO_4)_2$ — magnesium phosphate is formed.

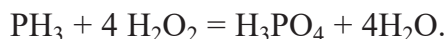
The advantages of this method of degassing are:

- fast degassing process.
- after degassing, the spent solution does not require special conditions for disposal.

The disadvantage of this reagent is its instability. After the ozonation of water, the solution should be applied within no more than 2 hours. Another significant drawback is the low productivity of mobile ozonizers, which does not allow water ozonation and degassing of waste containers and fumigants on board the ship.

Due to the increase in cases of ignition of poisonous chemicals in fumi-sleeves in the holds of ships with fumigated cargoes in voyages and ports, one of the most urgent international maritime environmental problems is not only fire extinguishing, but also the safety at simultaneous degassing of fumi-sleeves from phosphine on board the ship [16]. The currently harmful practice of extinguishing fumigant fires with toxic chemical bulk substances (sand, cement, chalk powder) or throwing their burning waste overboard is associated with the risks of thermal and toxic damage to sailors and dockers, and also causes chemical pollution of the sea and the atmosphere air on board, around the vessel at the berth and on the roadway.

Для рішення цих важливих проблем було розроблено спосіб одночасного гасіння та дегазації фосфінвмісних препаратів у фумізливих при їхньому займанні в трюмах судна [17]. У хімічних реакціях одночасного гасіння та знешкодження (дегазації) від фосфіну відходив фумігаційних препаратів після їх вилучення з трюму і занурення в ємність з розчином перекису водню передбачається витрата чотирирьох молей H_2O_2 на кожен моль фосфіну:



Таким чином, для дегазації та знешкодження 1 г таблеток фосфіду алюмінію (при вмісті в препараті 50 % мас. інертних речовин) потрібно витратити 1,7 г перекису водню, що відповідає 1,95 мл пергідролу (50 % мас., щільність 1,20 г/мл).

Слід врахувати, що при дегазації на борту судна витягнутих з трюму палаючих залишків таблеток фумігаційних реагентів (ALP і Mg_3P_2) 5-10 % водним розчином перекису водню в зоні хімічної реакції, крім основного реагенту (фосфіду алюмінію та фосфіду магнію), знаходяться також інші речовини та матеріали: обгорілий бавовняний матеріал рукавів – фумізливів (брзент, бавовняна тканина), інертні наповнювачі таблеток отрутофумігантів, призначених для уповільнення гідролізу фосфідів (карбонат і гідрокарбонат амонію, парафін, аміак), продукти гідролізу основного реагенту (гідроксид алюмінію або магнію) і продукти піролізу (горіння) органічних речовин (вуглекислий і чадний газ, дим, продукти термодеструкції целюлози).

Обгорілі ділянки тканини фумізливів – це складна суміш хімічних продуктів розкладу целюлози, що містять функціональні групи, які легко окислюються – альдегіди, поліоли, ненасичені сполуки. Розрахунки показують, що загальна маса таких функціональних груп, які легко окислюються, в обгорілій тканині фумізливів не може перевищувати 10^{-5} від маси самої тканини. Виходячи зі схем їхнього хімічного окислення:

З огляду на стехіометрію реакцій видно, що відношення маси реагуючого перекису водню до маси відповідної

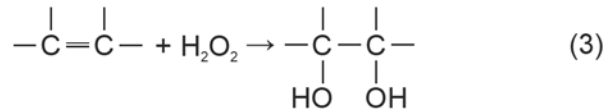
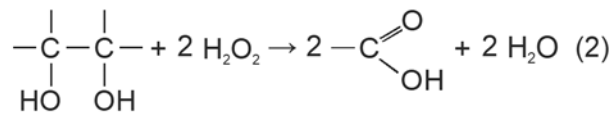
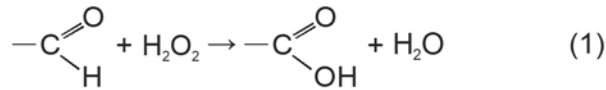
To solve these important problems, a method of simultaneous extinguishing and degassing of phosphine-containing preparations in fumi-sleeves when they ignite in the ship's holds was developed [17]. In the chemical reactions of simultaneous extinguishing and neutralization (degassing) of fumi-sleeves from phosphine waste after they are removed from the hold and immersed in a container with hydrogen peroxide solution, the consumption of four moles of H_2O_2 for each mole of phosphine is assumed:

Thus, for degassing and neutralization of 1g of aluminum phosphide tablets (when the preparation contains 50% by weight of inert substances), it is necessary to spend 1.7g of hydrogen peroxide, which corresponds to 1.95ml of perhydrol (50% by weight, density 1.20 g/ml).

It should be taken into account that during the on board degassing of extracted from the hold burning residues of tablets of fumigation reagents (ALP and Mg_3P_2) with a 5–10% aqueous solution of hydrogen peroxide in the chemical reaction zone, in addition to the main reagent (aluminum phosphide and magnesium phosphide), there are as well other substances and materials: burnt cotton material of fumi-sleeves (tarpaulin, cotton fabric), inert fillers of poisonous fumigant tablets intended to slow down the hydrolysis of phosphides (ammonium carbonate and hydrogen carbonate, paraffin, ammonia), hydrolysis products of the main reagent (aluminum or magnesium hydroxide) and products of pyrolysis (burning) of organic substances (carbon dioxide and carbon monoxide, smoke, products of thermal destruction of cellulose).

Burned areas of the fabric of fumi-sleeves are a complex mixture of chemical products of cellulose decomposition, containing functional groups that are easily oxidized — aldehydes, polyols, unsaturated compounds. Calculations show that the total mass of such functional groups, which are easily oxidized, in the burned fabric of fumi-sleeves cannot exceed 10^{-5} of the mass of the fabric itself. Based on their chemical oxidation schemes:

Considering the stoichiometry of the reactions, it can be seen that the ratio of the mass of the reacting hydrogen peroxide to the mass of the corresponding functional group does not



функціональної групи не перевищує значення 1,5 (у реакції (1) відношення дорівнює 1,17; у реакції (2) – 1,10; у реакції (3) – 1,42). Таким чином, якщо допустити, що маса горівших і обпалених ділянок фумізливів становить 200 г (прийнято із запасом), то додаткові витрати перекису водню при дегазації фосфіну можуть у горілих фумізливих скласти до 30 г.

Отже, при одночасному гасінні та дегазації від фосфіну відходів фумігаційних препаратів після їх вилучення з трюму та занурення в ємність з розчином перекису водню, загальна маса перекису водню повинна становити не менше 1335 г на окислення 1 кг фуміганту, 30 г на окислення продуктів термодеструкції целюлози фумізливу та 687 г на можливе непродуктивне розкладання. При об'ємі дегазаційного знешкоджуючого розчину 200 л – це 7,21 г/л або 0,72 %, що визначає запропоновану нами концентрацію робочого 5–10 % розчину перекису водню як ефективну та надлишково достатню.

Отримані експериментальні та розраховані дані дозволяють встановити, що 5–10 % водний розчин перекису водню – це ефективний засіб для одночасного гасіння та дегазації від фосфіну фумізливів із залишками отрутофумігантів при їхньому займанні в трюмах судна.

Висновки

1. Отримані в лабораторних та натурних дослідженнях на суднах дані дозволяють стверджувати про достовірну відсутність у воді та її мильних розчинах деструктивних та нейтралізуючих властивостей фосфіну та фосфінвмісних препаратів. Доведено недоцільність та небезпечність

exceed 1.5 (in the case of reaction (1), the ratio is 1.17; in reaction (2) — 1.10; in reaction (3) — 1.42). Thus, if we assume that the mass of the burnt areas of fumi-sleeves is 200g (which is taken with a margin), then the additional consumption of hydrogen peroxide during the degassing of phosphine in burnt fumi-sleeves can be up to 30g.

Therefore, during simultaneous extinguishing and degassing from phosphine of waste fumigants after their removal from the hold and immersion in a container with a hydrogen peroxide solution, the total mass of hydrogen peroxide should be at least 1335g for the oxidation of 1kg of fumigant, 30g for the oxidation of the products of thermal destruction of fumi-sleeve cellulose and 687g for possible unproductive decomposition. With a volume of degassing decontamination solution of 200l, this is 7.21g/l or 0.72%, which proves our suggested working concentration of 5–10% hydrogen peroxide solution (H₂O₂) as effective and more than sufficient.

The obtained experimental and calculated data make it possible to establish that a 5–10 % aqueous solution of hydrogen peroxide is an effective mean for simultaneous extinguishing and degassing from phosphine of fumi-sleeves with the residues of poisonous fumigants when they ignite in the ship's holds.

Conclusions

1. Reliable data obtained in laboratory and field studies on ships allow us to assert the complete absence of destructive and neutralizing properties of phosphine and phosphine containing preparations in water and its soap solutions. Their use for phosphine degassing is impractical and dangerous.

їхнього застосування для дегазації фосфіну.

2. З розглянутих у статті теоретичних та експериментальних даних із застосуванням хлору, перекису водню, озону та перманганату калію для дегазації та знешкодження отруйних фумігаційних препаратів на основі фосфіну ми дійшли висновку, що вони можуть бути універсальними дегазаторами відходів тари та фумізулів на судні.

3. Використання водних розчинів типових окислювачів (хлору, перекису водню, озону та перманганату калію) для дегазації використаної тари від фосфінвмісних препаратів та фумізулів на борту судна можна рекомендувати для застосування в національній та міжнародній практиці морської фумігації вантажів.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

2. From the theoretical and experimental data reviewed in the article on the use of chlorine, hydrogen peroxide, ozone and potassium permanganate for degassing and neutralization of poisonous fumigants based on phosphine, we came to the conclusion that they can be universal degassers for waste containers and fumi-sleeves on ships.

3. The use of aqueous solutions of typical oxidizers (chlorine, hydrogen peroxide, ozone, and potassium permanganate) for degassing used containers from phosphine-containing preparations and fumi-sleeves on board the ship can be recommended for application in national and international practice of maritime fumigation of cargoes.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ/REFERENCES

1. Ракитська ТЛ, Еннан АА. Фосфін. Фізико-хімічні властивості та практичні аспекти уловлювання: монографія. Одеса: Астропринт; 2012. 207 с. [Rakitskaya TL, Ennan AA. Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of trapping: monograph. Odessa: Astroprint; 2012. 207 p.]
2. Фосфін. Хімічний енциклопедичний словник. М.; 1983. 627 с. [Phosphine. Chemical encyclopedic dictionary. M.; 1983. 627 p.]
3. Белобров ЄП, Шафран ЛМ, Мордкович ЯБ, Курбанов ВМ. Фосфін (фосфористий водень). Одеса: Черномор'я; 2012. 334 с. [Belobrov EP, Shafran LM, Mordkovich YB, Kurbanov VM. Phosphine (Hydrogen Phosphorus). Odessa: Chernomor'ya; 2012. 334 p.]
4. Flick E. Chemistry of phosphine. *Forsch. chem. Forsch.* 1973;35:1–64.
5. Нефедов ВМ, Вовна ВІ. Електронна структура хімічних сполук. М.: Наука; 1987. 347 с. [Nefedov VM, Vovna VI. Electronic structure of chemical compounds. M.: Nauka; 1987. 347 p.]
6. Довідник по хімії. Гончаров АІ, Корнілов МЮ. Вид.2-е. Київ: Вища школа; 1978. 264–5. [Handbook of chemistry. Goncharov AI, Kornilov MYu. 2nd edition. Kyiv: Higher School; 1978. 264–5].
7. Грек ФМ, Белих ІА, Марущенко ВВ, Сакун АВ. Перспективи застосування озону для дегазації отруйних та екологічно небезпечних речовин. Сучасні проблеми токсикології. 2007;2:25–9. [Grek FM, Belykh IA, Marushchenko VV, Sakun AV. Prospects of using ozone for degassing of poisonous and environmentally hazardous substances. *Modern problems of toxicology.* 2007;2:25–9].
8. Белобров ЄП. Звіт про результати рейсових досліджень на балкері «Механік Петро Кіліменчук» Чорноморського морського пароплавання про токсиколого-гігієнічне забезпечення безпеки членів екіпажу при перевезенні зерна, фумігованого фосфіном у спільному радянсько-французькому експериментальному рейсі п. Руан – п. Одеса 1–25 травня 1991 р. (Наук. керівн. к.м.н. ЄП Белобров). Морська фумігація вантажів. Одеса: Фенікс; 2022. 52–4. [Belobrov EP. Report on the results of voyage studies on the bulker "Mechanic Petro Kilimenchuk" of the Black Sea Shipping Company on the toxicological and hygienic safety of crew members during the transportation of grain fumigated with phosphine in the joint Soviet-French experimental voyage from Rouen to Odessa, May 1–25, 1991. (Scientific head, Ph.D. EP Belobrov). *Marine fumigation of cargo.* Odessa: Phoenix; 2022. 52–4].
9. DETIA DEGESCH. Керівництво з безпечного застосування фумігантів на основі фосфіну. Laudenbach, Germany; 2018, 207910/30408-CD. 32 p. [DETIA DEGESCH. Guidelines for the safe use of phosphine-based fumigants. Laudenbach, Germany; 2018, 207910/30408-CD. 32 p.]
10. Белобров ЄП, Андреев ВВ. Еколого-гігієнічна оцінка розробки нових технологій очищення (дегазації) відходів від фосфіну тари з-під фумігаційних препаратів на судна. Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез. доповідей наук.-практ. конф., 15-16 вересня 2011; Київ, 2011., вип. 11, с. 29–30. [Belobrov EP, Andreev VV. Ecological and hygienic evaluation of the development of new technologies for cleaning (degassing) waste from phosphine containers from fumigation preparations on ships. *Actual issues of hygiene and environmental safety of Ukraine: coll. theses reports of science and practice. conference.* September 15-16, 2011; Kyiv, 2011., issue 11, p. 29–30].
11. Шевченко МО, Гончарук ВВ, Кержнер ВК. Реакція озонування водяних розчинів. Хімія та технологія води. 1987;9(4):334–46. [Shevchenko MO, Honcharuk VV, Kerzhner VK. Ozonation reaction of aqueous solutions. *Water chemistry and technology.* 1987;9(4):334–46].
12. Александров ВМ, Смельянов ВІ. Отруйні речовини. М.: Воениздат; 1990. 271 с. [Aleksandrov VM, Yemelyanov VI. Poisonous substances. M.: Voenizdat; 1990. 271 p.]
13. Белобров ЄП, Файнштейн ОЮ, Большой ДВ, Шафран

- ЛМ, Лук'янченко О.О. Спосіб очищення відходів тари від фосфіну на об'єктах транспорту. Патент України UA 86901 U. Бюл. № 1 від 10.01.2014 р. [Belobrov EP, Fainshtein OJ, Bolshoi DV, Shafiran LM, Lukuanchenko O.O. The method of cleaning waste containers from phosphine at transport facilities. Patent of Ukraine UA 86901 U. Byul. No. 1 dated 10.01.2014].
14. Prokowski Jan, Ledakowicz Stanislaw. Przebieg ozonowania Tergitolu. Ochr. Srod. 2000;4:9–14.
15. Белобров ЄП, Рангаєв ОВ. Спосіб знезараження відходів тари від фосфіну на об'єктах транспорту і сільського господарства. Патент України UA 104731 U. Бюл. № 3 від 10.02.2016 р. [Belobrov EP, Rangaev OV. The method of decontamination of container waste from phosphine at transport and agricultural facilities. Patent of Ukraine UA 104731 U. Byul. No. 3 dated February 10, 2016].
16. Белобров ЄП, Торський ВГ, Голіков АО, Рангаєв ОВ. Вивчення причин загорань та пожеж фумізулів отрутофумігантів у трюмах суден зерновозів. Матеріали Міжнар. наук.-тех. конф. «Транспортні технології (морський та річковий флот): судноплавство, перевезення, автоматизація». НУ «ОМА». Одеса, 2021. С. 51. [Belobrov EP, Torsky VG, Golikov AO, Rangaev OV. Study of the causes of fires and fires of fumigant fumigants in the holds of grain carriers. Materials International science and technology conf. "Transport technologies (sea and river fleet): shipping, transportation, automation." Well, "OMA". Odesa, 2021. P. 51].
17. Белобров ЄП, Рангаєв ОВ, Большой ДВ, Андреев ВВ, Замбріборщ МС. Спосіб одночасного гасіння і знезараження фосфінвмісних препаратів у фумізулах при їх займанні у трюмах судна. Патент України UA 143856 U. Бюл. № 15 від 10.08.2020 р. [Belobrov EP, Rangaev OV, Bolshoi DV, Andreev VV, Zambriborshch MS. The method of simultaneous extinguishing and decontamination of phosphine-containing preparations in fumigants when they ignite in the ship's holds. Patent of Ukraine UA 143856 U. Byul. No. 15 August 10, 2020].

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Белобров Євген Петрович – доктор медичних наук, головний науковий співробітник Державного підприємства «Український науково-дослідний інститут медицини транспорту Міністерства охорони здоров'я України. Адреса: вул. Канатна, 92, 65039, м. Одеса. belobrovep@gmail.com, 0503900365. ORCID: 0000-0002-7286-484X.

Большой Дмитро Валерійович – кандидат біологічних наук, провідний науковий співробітник Державного підприємства «Український науково-дослідний інститут медицини транспорту Міністерства охорони здоров'я України. Адреса: вул. Канатна, 92, 65039, м. Одеса. dbyvdbyvdbyv@gmail.com, 0509889894. ORCID: 0000-0002-8731-6678.

Рангаєв Олександр Васильович – директор ТОВ «Скаллопс-Україна». Адреса: вул. Вітрильна, 1г, м. Чорноморськ, Одеська область, 67832. Valentina.Orlik@gmail.com.

Пихтєєва Олена Геракліївна – доктор біологічних наук, зав. лабораторією промислової та екологічної токсикології Державного підприємства «Український науково-дослідний інститут медицини транспорту Міністерства охорони здоров'я України. Адреса: вул. Канатна, 92, 65039, м. Одеса. pyhteevaeg@gmail.com, 0505620522. ORCID: 0000-0002-8765-2380.

Андреев Валерій Володимирович – керівник фумігаційного загону Товариства з обмеженою відповідальністю «УКРТ-РАНСЕРВІС». Адреса: вул. Космонавтів, 59б, с. Малодолинське, м. Чорноморськ, Одеська область, 68093.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВНЕСОК КОЖНОГО АВТОРА / INFORMATION ON CONTRIBUTION OF EACH AUTHOR

Є.П. Белобров / Y.P. Bielobrov^{A,B}

Д.В. Большой / D.V. Bolshoi^{B,C,D}

О.В. Рангаєв / O.V. Rangaev^A

О.Г. Пихтєєва / O.H. Pykhtieieva^{B,C,F}

В.В. Андреев / V.V. Andriev^G

Стаття надійшла до редакції 22 листопада 2023 р.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yevhen Bielobrov – Doctor of Medicine Sciences, Chief Researcher at the State Enterprise Ukrainian Research Institute of Transport Medicine of the Ministry of Health of Ukraine. Address: 92 Kanatna str, Odesa, 65039. belobrovep@gmail.com, 0503900365. ORCID : 0000-0002-7286-484 X.

Dmytro Bolshoi – Candidate of Biological Sciences, leading researcher at the State Enterprise Ukrainian Research Institute of Transport Medicine of the Ministry of Health of Ukraine. Address: 92 Kanatna str, Odesa, 65039. dbyvdbyvdbyv@gmail.com, 0509889894. ORCID : 0000-0002-8731-6678.

Oleksandr Rangaev – Scallops-Ukraine LLC Director. Address: 1g Vitrylna str., Chornomorsk, Odesa region, 67832. Valentina.Orlik@gmail.com.

Olena Pykhtieieva – Doctor of Biology Sciences, Head of the Laboratory of Industrial and Environmental Toxicology at the State Enterprise Ukrainian Research Institute of Transport Medicine of the Ministry of Health of Ukraine. Address: 92 Kanatna str, Odesa, 65039. pyhteevaeg@gmail.com, 0505620522. ORCID : 0000-0002-8765-2380.

Valeriy Andriev – Head of the Fumigation Department of the UKRTRANSERVIS Limited Liability Company. Address: 59b Kosmonavtiv str., village Malodolynske, Chornomorsk, Odesa region, 68093.

The article was received by the editors on November 22, 2023.