

Методология и основные направления экоаналитического обеспечения системы государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению фосфорорганического химического оружия

© 2008. О.Ю. Растегаев, В.Н. Чупис

Научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: ecovector@sar-ecoinst.org,

Предложена методология и рассмотрены основные направления экоаналитического обеспечения системы государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия (СГЭКиМ объектов УХО). Приведённая методическая база включает распределение методик по объектам экологического контроля и мониторинга, диапазоны измерений, нормативы контроля и используется в работе лабораторий региональных центров СГЭКиМ.

The methodology and main directions are presented of ecoanalytic ensuring state ecological control and monitoring system of chemical weapon storage and destruction objects. The methodological basis includes methodics distribution according to ecological control and monitoring objects, as well as measure ranges and control norms. It is used by regional centre laboratories of Saratov State Ecological Control and Monitoring of Chemical Weapon destruction.

Ключевые слова: экологический контроль и мониторинг, нормативы контроля, продукты деструкции ФОВ, методическая база контроля

Базисным элементом концепции безопасности при уничтожении химического оружия в России является обеспечение экологической безопасности и мониторинг окружающей среды [1].

Важным элементом инструментального обеспечения природоохранной деятельности предприятий служит проведение химико-аналитических работ (экоаналитических исследований) [2, 3].

В задачи экоаналитического обеспечения СГЭКиМ входят:

1. Разработка экологических нормативов для предприятия и последующий контроль установленных нормативов на объекте УХО.

2. Аналитические исследования состава природных сред при проведении экологического мониторинга с целью установления фоновое состояние, контроля качества природных сред, а также экспериментального подтверждения расчётных данных, полученных на основании данных контроля на источниках выбросов (сбросов) предприятия.

Разработка экологических нормативов для предприятия и последующий контроль установленных нормативов на объекте УХО включает следующие виды работ, в ходе которых проводятся химико-аналитические исследования:

- установление состава и количественного содержания загрязняющих ве-

ществ (ЗВ) газоздушных смесей (ГВС), выделяющихся из соответствующих источников выбросов, для разработки нормативов ПДВ (максимальная и валовая мощность выбросов) и формирования графика экоаналитического инструментального контроля на источниках выбросов;

- установление состава и количественного содержания загрязняющих веществ (ЗВ) сточных вод, сбрасываемых из соответствующих источников сбросов, для разработки нормативов ПДС и формирования графика экоаналитического инструментального контроля на источниках сбросов;
- контроль состава ГВС с целью определения эффективности систем очистки выбросов в соответствии с паспортом ГОУ;
- контроль состава сточных вод по нормативам ТУ и техрегламента с целью определения эффективности систем очистки стоков;
- контроль состава и свойств отходов для разработки паспортов опасных отходов, для установления соответствия паспортным данным.

В соответствии с Федеральным законом «Об охране окружающей среды» (2002 г.) мониторинг окружающей среды определяется

как комплексная система наблюдений за состоянием окружающей среды, оценки и прогноза изменений состояния окружающей среды под воздействием природных и антропогенных факторов. Экспериментальной базой экологического мониторинга являются химико-аналитические исследования природных сред.

При экологическом мониторинге проводятся аналитические исследования химического состава следующих природных сред и объектов: атмосферного воздуха, поверхностных природных вод, снежного покрова, почв, донных отложений, грунтовых вод.

Методологической основой экоаналитического обеспечения является применение вновь разработанных или имеющихся химических методов для контроля экологических нормативов и технологических норм, иначе говоря, проведение экологического контроля за соблюдением технологического процесса химическими методами. Реализация указанного подхода может быть выражена следующей блок-схемой (рис.1).

Данная блок-схема включает несколько процессов.

Анализ технологического процесса является первым важнейшим этапом работы, в результате реализации которого определяются основные исходные данные, а именно: объекты экологического контроля, составляется перечень технологических подразделений, в которых будет осуществляться контроль, устанавливается перечень выбрасываемых веществ, пути поступления ЗВ в окружающую среду, а следовательно, объём и перечень объектов экологического мониторинга.

Составление перечня загрязнителей, ранжирование перечня по «технологическому» принципу. Технологический принцип заключается в том, что перечень загрязнителей составляется и ранжируется исходя из важности ЗВ в технологическом процессе, другие принципы, основанные на токсикологических, физико-химических и других свойствах ЗВ, применяются как вспомогательные.

Обоснование перечня контролируемых загрязнителей и параметров базируется на анализе следующих данных:

- технико-экономического обоснования строительства объекта;
- технологической документации (ТУ, техрегламент);
- ГОСТ, СанПиН, НД по природопользованию;
- фактических данных по исследованию состава выбросов, сбросов, отходов;
- анализа процессов деструкции фосфорсодержащих отравляющих веществ (ФОВ) в технологических объектах и природных средах.

В основе процесса детоксикации ФОВ [4] лежит разрыв связи фосфор-гетероатом, ответственной за биологическую активность ОВ: для вещества типа-Vx – это связь фосфор-сера, для зарина и зомана – фосфор-фтор. Все способы детоксикации предусматривают разрыв указанных связей нуклеофильными реагентами.

Так, при деструкции вещества типа-Vx образуется О-изобутилметил-фосфонат и 2-диэтиламиноэтилмеркаптан.

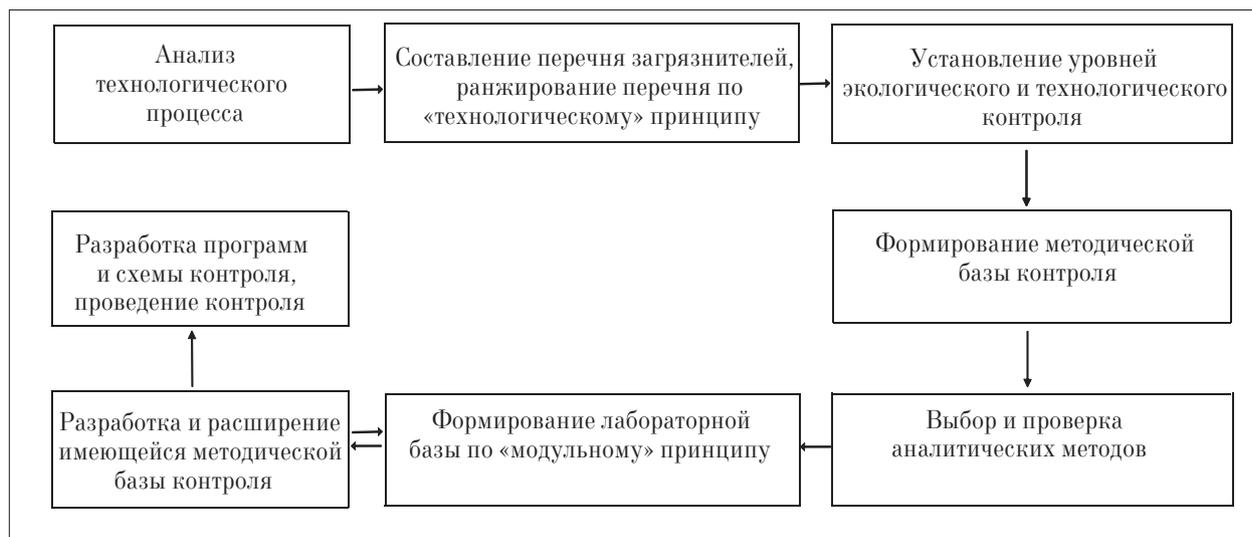
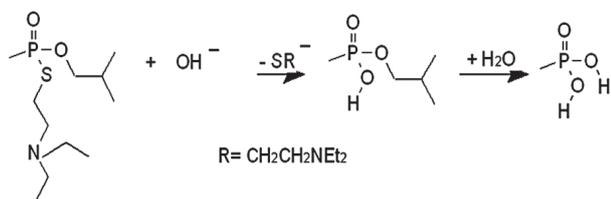
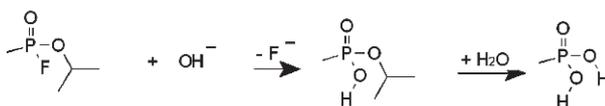
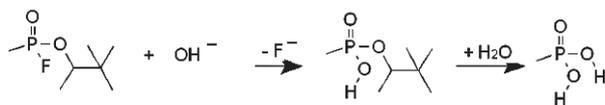


Рис.1. Блок-схема проведения экологического контроля за соблюдением технологического процесса химическими методами



При уничтожении зарина и зомана образуется О-изопропилметил-фосфонат или О-пинаколилметилфосфонат и фторид-ион.



В природных средах данные моноэфиры метилфосфоновой кислоты (или кислые эфиры) гидролизуются до метилфосфоновой кислоты (МФК) и соответствующего спирта (изобутилового, изопропилового, пинаколилового). В результате взаимодействия с солями, в первую очередь кальция и магния, могут образовываться малорастворимые соли МФК, её эфиров и фториды. При окислении кислородом 2-диэтиламиноэтилмеркаптан может легко превращаться в соответствующий дисульфид, а при более глубоком окислении – в сульфоновую кислоту. Кроме указанных процессов гидролиза и окисления в природных средах могут происходить разнообразные процессы: например, комплексо-

образование, этерификации с природными кислотами и спиртами, солеобразования и другие. Поэтому в природных средах необходимо искать, в первую очередь, те вещества, которые указывают именно на своих предшественников ФОВ, т. е. вещества, имеющие высокую «информативность». К таким соединениям относятся кроме ФОВ, МФК и её моноэфиры (кислые эфиры). Для оценки общего уровня загрязнения соединениями фосфора полезно определять такой показатель, как «общий фосфор», существенное превышение средних (годовых, сезонных или фоновых) значений данного показателя указывает на необходимость более детального исследования химического состава данного объекта или даже поиска новых фосфорсодержащих соединений.

Перечень продуктов деструкции ФОВ, подлежащих приоритетному контролю, представлен в табл. 1.

Дополнительно необходимо определять и вещества, используемые в технологии в качестве реагентов (моноэтаноламина, капролактама, N-метилпирролидона, изобутилового спирта). Однако при оценке состояния окружающей среды необходимо учитывать, что эти вещества могут попадать в различные источники и от других предприятий, поскольку они используются в самых разнообразных технологических составах.

Установление уровней экологического и технологического контроля. Уровни технологического контроля определяются технологическим регламентом с тем, чтобы обеспечить

Таблица 1

Продукты деструкции ФОВ, подлежащие приоритетному контролю

Тип ОВ	Продукт трансформации
Вещество типа-Vx	О-изобутилметилфосфонат
	Метилфосфоновая кислота
	Фосфорсодержание соединения суммарно (общий фосфор)
Зарин	О-изопропилметилфосфонат
	Метилфосфоновая кислота
	Фосфорсодержание соединения суммарно (общий фосфор)
Зоман	О-пинаколилметилфосфонат
	Метилфосфоновая кислота
	Фосфорсодержание соединения суммарно (общий фосфор)

выполнение технологических процессов. С одной стороны, уровни экологического контроля соответствуют данной технологии и непосредственно устанавливаются исходя из уровней технологического контроля, т. е. соблюдение экологических нормативов предприятия указывает на соблюдение технологического регламента. С другой стороны, уровни экологического контроля определяются из условия соблюдения нормативов качества природных сред за пределами территории предприятия, а если при данной технологии это условие невозможно соблюсти, то устанавливаются допустимые уровни воздействия. Основным принципом экоаналитического обеспечения является достаточность инструментальных аналитических средств и методической базы для контроля установленных уровней экологического и технологического контроля. Речь идёт именно об уровнях контроля, а не о нормативах, поскольку норматив имеет конкретное значение. Например, норматив контроля в выбросах хлористого водорода составляет $0,15 \text{ мг/м}^3$, уровень контроля должен быть от $0,01$ до 1 мг/м^3 с тем, чтобы обеспечить возможные колебания фактических значений и возможного изменения самого норматива из-за изменения производительности или модификации газоочистного оборудования. После определения номенклатуры загрязняющих веществ и уровня их контроля формируют методическую базу.

Формирование методической базы контроля проводится таким образом, чтобы по возможности удовлетворить следующим требованиям:

1. Все выбранные методики выполнения измерений (МВИ) должны обеспечивать контроль экологических и технологических нормативов как по номенклатуре показателей (цвет, хлориды, сульфаты) и объектов контроля (сбросы, выбросы), так и диапазонам и погрешностям измерений.

2. МВИ должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к методикам, используемым в аккредитованной лаборатории, т. е. МВИ должны иметь метрологическую аттестацию, контрольный экземпляр МВИ – иметь утверждение разработчика с синей печатью и со всеми приложениями с указанием измеряемых компонентов, объектов контроля, диапазонов измерения и параметров метрологического контроля.

3. МВИ использует аналитический метод, который обеспечивает требуемую производительность по числу анализов, удобство в ра-

боте, доступность реагентов, желательное использование операторов средней квалификации в минимальном количестве.

Выбор и проверка аналитических методов. Выбор аналитических методов проводится с учётом двух основных факторов: в соответствии с выбранными МВИ и принципом дополненности, с тем, чтобы методы дополняли и при необходимости заменяли друг друга. Важно, чтобы в лаборатории была некоторая избыточность аналитических возможностей, с тем, чтобы при введении новой методики соответствующий аналитический метод и приборное обеспечение уже были в наличии. Проверка аналитических методов проводится в три этапа: при постановке методики, при проверке метрологических характеристик на модельных смесях и при анализе реальных объектов с дополнительным использованием методов разбавления и добавки.

Формирование лабораторной базы по «модульному» принципу состоит в том, что выбранные МВИ группируются в соответствии с аналитическим методом или группой родственных методов, например – нефелометрический метод может быть выделен в самостоятельный модуль, если количество таких анализов велико (более 500 – 1000 в год) или добавлен в фотометрический модуль, если таких анализов мало. Каждый модуль в лаборатории локализован территориально и приборно обеспечен. Модульный принцип позволяет повысить производительность лаборатории, обеспечить взаимозаменяемость сотрудников, наладить эффективный метрологический контроль. Кроме того, обеспечивается прозрачность структурных изменений в лаборатории в целом: численное и качественное соотношение методов или даже нехватка каких-либо методов.

Доработка и расширение имеющейся методической базы контроля. После выполнения вышеописанных блоков становится ясно, каких элементов не хватает или какие блоки требуют дополнений и изменений. Доработка и расширение имеющейся методической базы контроля может быть связана с изменениями в технологическом регламенте или с переходом к другому этапу работ. Между последними двумя блоками на схеме изображена двойная стрелка, поскольку доработка и расширение методической базы проводится постоянно, и сразу вносятся изменения в соответствующие модули. Без взаимодополнения двух

этих блоков развитие лабораторного комплекса остановится, а контроль будет малоэффективным.

Разработка программ и схемы контроля, проведение контроля. На заключительном этапе формирования системы контроля проводится непосредственно разработка программ и схемы контроля, которые, как правило, согласуются экологической службой предприятия как с внутренними участниками контроля (технологические подразделения, в которых имеются источники выбросов, сбросов, образования отходов, профильные службы – главного технолога, энергетика, механика), так и с внешними (контролирующие и надзорные органы, профильные подразделения вышестоящих организаций). Проведение контроля не должно формально сводиться только к выполнению соответствующих графиков аналитических работ, результаты

контроля должны обсуждаться специалистами, выделяться отличительные особенности при его проведении, и при необходимости вносятся коррективы в соответствующие блоки схемы.

Исходя из приведённых данных по химизму уничтожения ФОВ с учётом технологического регламента, систему экоаналитических исследований можно представить в виде блок-схемы (рис. 2).

Указанная методология и принципы были реализованы в 2001 – 2007 гг. при организации и функционировании 7 экоаналитических лабораторий в шести региональных центрах СГЭКиМ по Саратовской, Кировской, Пензенской, Брянской, Курганской областям и Удмуртской Республике. Общие принципы построения и структура СГЭКиМ изложены в [5]. Указанные принципы по-

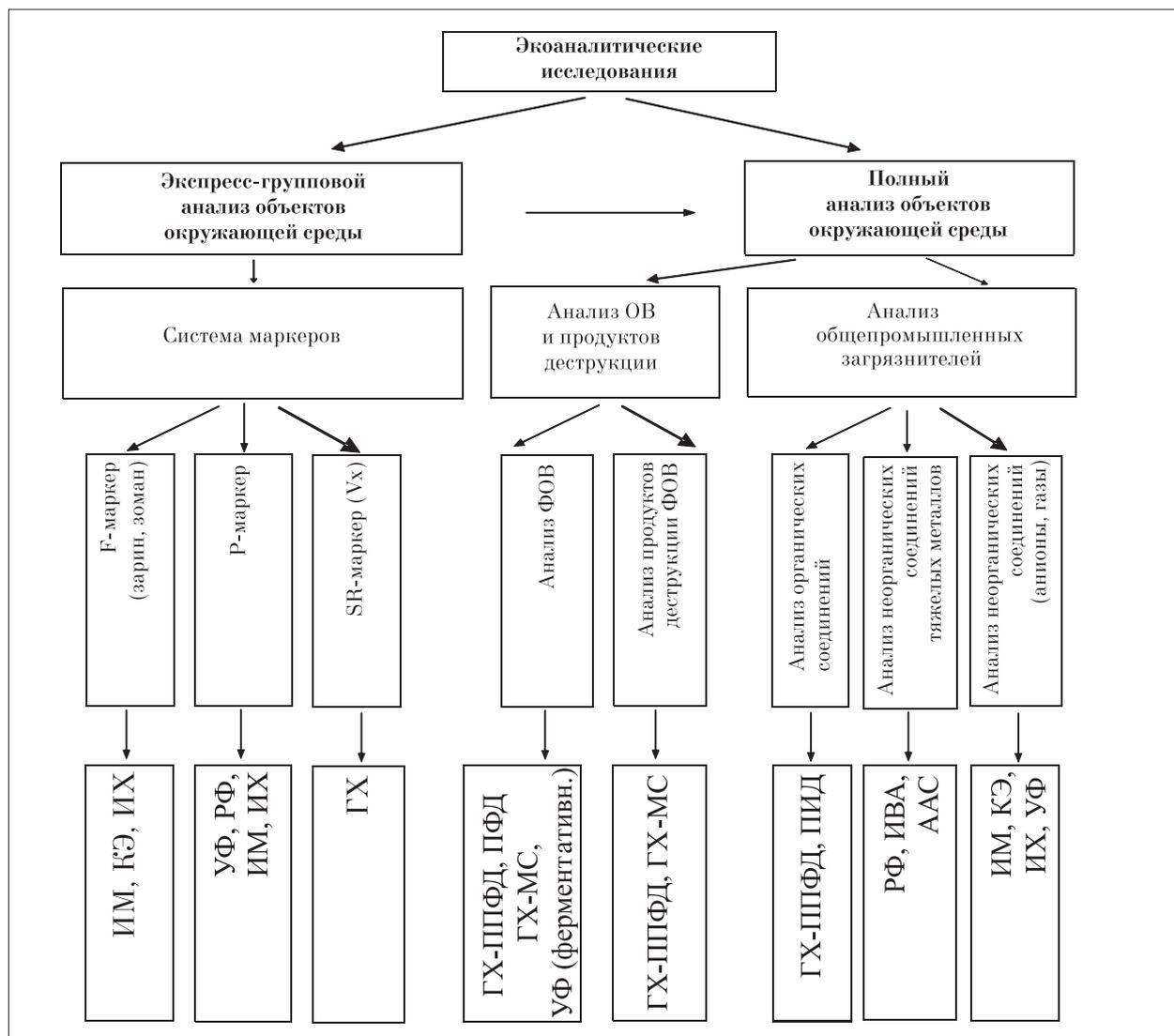


Рис. 2. Блок-схема экоаналитических исследований состояния окружающей среды (при утилизации ФОВ методом нуклеофильного замещения). Окончание см на с. 82

ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ СГЭЖиМ

Приоритетные соединения	ГХ-МС	ГХ	КЭ, ИМ, ИХ	РФ, ИВА, ААС	УФ-vis (ферментатив.)
Зарин					Фермен.
Зоман					Фермен.
Vx-продукты					Фермен.
N-метилпирролидон					
Спирт изобутиловый					
Спирт изопропиловый					
Соли щелочных, щелочноземельных металлов (сульфаты, карбонаты, фосфаты, фториды, пиррофосфаты)					
Тяжелые металлы: свинец, марганец, железо, хром, цинк					
Углеводороды					
Фосфорный ангидрид					
Капролактамы					
Диоксид азота					
Оксид азота					
Диоксид серы					
Оксид углерода					
Анионы (фториды, хлориды, нитриты, нитраты, фосфаты, сульфаты)					
Продукты деструкции (органические производные метилфосфоновой к-ты)					

Рис. 2. Блок-схема экоаналитических исследований состояния окружающей среды (при утилизации ФОВ методом нуклеофильного замещения)

Примечание: ГХ – газовая хроматография с пульсирующим пламенно-фотометрическим детектированием (ППФД), с пламенно-фотометрическим детектированием (ПФД), пламенно-ионизационным детектированием (ПИД), ГХ-МС – хромато-масс-спектрометрия, УФ (ферментатив.) – ферментативный метод со УФ-спектрофотометрическим окончанием, РФ – рентгенофлуоресцентный метод, ИВА – инверсионная вольтамперометрия, ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия, ИХ – ионная хроматография, КЭ – капиллярный электрофорез, ИМ – ионометрия.

строения СГЭЖиМ были реализованы для каждого региона в соответствующем «Проекте СГЭЖиМ», которые были обсуждены на различных совещаниях и утверждены контролирующими территориальными органами. В соответствии с «Проектом СГЭЖиМ» в каждом регионе были построены региональные центры, в состав которых входят экоаналитические лаборатории. Лаборатории аккредитованы в Системе аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ, Орган по аккредитации – ОАО ФНТЦ «Инверсия»), а экоаналитические лаборатории ФГУ ГосНИИЭНП прошли аккредитацию на второй срок.

Разработанные методология и основные направления экоаналитического обеспечения СГЭЖиМ объектов УХО могут быть рекомендованы при формировании систем экологического контроля и мониторинга на потенциально экологически опасных предприятиях других отраслей промышленности.

Литература

1. Холстов В.И. Пути решения проблемы безопасности объектов по уничтожению химического оружия // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 4. С. 65
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 317с.
3. Система экологического мониторинга при уничтожении химического оружия в Саратовской области / Под ред. А.Н.Маликова, В.Н.Чуписа. Саратов: ГосНИИЭНП, 2002. 217с.
4. Жданов В.А., Кошелев В.М., Новиков В.К., Шувалов А.А. Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ // Российский химический журнал. 1993. Т. 37. № 3. С. 22-25.
5. Чупис В.Н. Экологический мониторинг объектов уничтожения химического оружия – опыт создания и перспективы развития // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 35-41.