

Применение метода пассивного пробоотбора для мониторинга стойких органических загрязнителей в районах уничтожения химического оружия и военных действий

© 2010. З. К. Амирова¹, д.б.н. зам. директора, Э. А. Круглов¹, к.х.н., директор, И. Я. Шахтамиров², к.с.-х.н., председатель,

¹ГУ Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр,

²Комитет по экологии при Правительстве Чеченской Республики,

e-mail: ecocnt@ufanet.ru, cleanecology95@mail.ru

Обсуждается возможность применения метода пассивного пробоотбора при мониторинге атмосферного воздуха на наличие следовых количеств стойких органических соединений (СОЗ), включая полихлорированные диоксины, дибензофураны и токсичные полихлорированные бифенилы. Приводятся результаты определения СОЗ в атмосферном воздухе и почве промышленных городов Российской Федерации, полученные в ходе реализации 4 фазы проекта MONET_CEEC RECETOX TOCOEN.

The article shows the possibility of passive sampling method at monitoring atmospheric air in conditions of presence of some trace amounts of persistent organic pollutants (POP) that include polychlorinated dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls. The resulting amount of POP in atmospheric air and soil of the industrial cities in the Russian Federation is presented; these results were got during the 4th stage of the project MONET_CEEC RECETOX TOCOEN.

Ключевые слова: мониторинг, пассивный пробоотбор, диоксины, полихлорированные бифенилы, стойкие органические соединения

Key words: monitoring, passive sampling, dioxins, polychlorinated biphenyls, persistent organic pollutants

Отбор проб имеет большое значение при проведении мониторинга окружающей среды как в плановом режиме, так и в экстремальных случаях, при оценке воздействия при строительстве и эксплуатации опасных химических объектов, таких, как установки сжигания химических соединений, в том числе и компонентов химического оружия и их носителей. Выводы о последствиях экологических инцидентов, например, пожары крупных промышленных предприятий либо масштабные военные действия, также невозможно сделать без результатов мониторинга на наличие в окружающей среде наиболее опасных химических соединений.

Известно, что пробоотбор в значительной мере определяет надёжность и качество получаемых результатов и погрешности, допущенные на этой стадии, во многом обуславливают ошибку количественного определения загрязнителя, регламентируемого на следовом уровне, и делает бессмысленным применение высокоточных методов анализа, таких, как хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения. В первую очередь это касается групп стойких органических загрязнителей (СОЗ) – полихлорированные

дибензо-пара-диоксины/дибензофураны (ПХДД/Ф) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), входящие в список токсичных соединений ВОЗ.

В России наличие ПХДД/Ф в атмосферном воздухе населённых мест регламентируется как $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ г/м}^3$, выраженного в единицах суммарного коэффициента токсичности (ТЕQ). ПДК полихлорированных бифенилов касаются только промышленных смесей (арохлоров) и составляют для суммарных ПХБ – $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/м}^3$ в воздухе рабочей зоны.

Определение ПХДД/Ф – группы соединений, имеющих замещение хлором водорода в двух бензольных кольцах как минимум в положении 2, 3, 7, 8, производится по методике US EPA 1613 [1], ПХБ-ВОЗ – по методике US EPA 1668 [2] на уровне $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-15} \text{ г}$, суммарные ПХБ методом US EPA 8082A на уровне $1 \cdot 10^{-9} \text{ г}$ [3]. Очевидно, что для надёжной идентификации и количественного определения пробоотбор должен обеспечить извлечение из воздушной среды достаточного количества токсикантов. При требуемом уровне определения это составляет от 200 до 400 м³ воздуха.

Отбор проб атмосферного воздуха и выбросов от стационарных источников для определения стойких органических загрязнителей и диоксинов производится в соответствии с методами ТО-9 (атмосферный воздух), стандартами ЕС для измерения концентраций около 0,1 нг ТЕQ (ПХДД/Ф)/м³ в выбросах от стационарных источников: EN 1948-1:1996 (отбор проб), EN 1948-2:1996 (экстракция и очистка проб), EN 1948-3:1996 (идентификация и количественное определение) [4, 5]. Это международные унифицированные методики, основанные на использовании устройств для прокачки воздуха различных конфигураций через пробоотборное устройство, т. е. представляют собой методы периодического «активного пробоотбора».

Аналитическое определение при мониторинге СОЗ в воздухе помимо проблем пробоотбора предполагает длительную предварительную пробоподготовку, что делает невозможным проведение многочисленных анализов.

Кроме того, периодические методы анализа недостаточно эффективны для определения примесей загрязняющих веществ при случайном характере их появления и изменения концентрации в контролируемых объектах, особенно в таких подвижных фазах, как атмосферный воздух, воздух рабочих зон и атмосферные осадки.

Предпочтительнее использование методов, которые позволяют оценивать интегральные показатели загрязнения СОЗ.

Альтернативой периодическим исследованиям загрязнения атмосферного воздуха СОЗ и диоксинами является определение их содержания в снежном покрове за зимний период, что возможно в большинстве районов РФ. Данные такого мониторинга позволяют оценить локальное загрязнение, определить источник, а также оценить трансграничный перенос аэрозолей и загрязнённых взвешенных частиц.

Для мониторинга районов с нестабильным снежным покровом, в летний период, а также во внутренних помещениях можно использовать один из вариантов метода «пассивного» пробоотбора, при котором накопление отбираемого компонента происходит за счёт диффузии молекул в подобранный сорбент-поглотитель под действием градиента концентраций [6].

Поскольку процессы молекулярной диффузии являются медленно протекающими процессами, пробоотборное устройство долж-

но выдерживаться относительно длительное время – от нескольких дней до месяца и более, что позволяет получить усредненные по времени данные по содержанию токсикантов в воздухе и обеспечить обработку необходимого объёма пробы.

Низкая чувствительность к кратковременным изменениям концентрации загрязняющих веществ является основной характеристикой пассивных пробоотборников. Они дают информацию о долговременном загрязнении изучаемой экологической среды (в данном случае – атмосферного воздуха).

В рамках проекта по разработке сети мониторинга СОЗ в Центральной и Восточной Европе предложен метод пассивного пробоотбора и испытан вариант пробоотборника для определения СОЗ в атмосферном воздухе [7].

Воздух свободным потоком обтекает фильтр, мембрану либо сорбент, которые захватывают загрязнители во время периода пассивного пробоотбора воздуха. Для отбора проб стойких органических загрязнителей (СОЗ) можно использовать полиуретановую пену (ПУП).

Соотношение между количеством СОЗ, захваченным ПУП-фильтром, и их концентрацией в воздухе, из которого берется проба, математически не описано, поэтому требуются исследования эмпирически оцененной информации, сопоставление результатов параллельных активных и пассивных измерений.

Пассивный пробоотбор воздуха является дешевым скрининговым методом для сравнения загрязнения различных зон и дополнительным методом для оценки информации, полученной активным пробоотбором.

Пассивный пробоотборник состоит из двух чаш, выполненных из листовой нержавеющей стали X18H10T диаметром 300 мм и 240 мм, расположенных на общей оси, которая также фиксирует ПУП-фильтр в нужном положении, а именно так, что между полусферами остается зазор по диаметру 30 мм (рис.).

Контейнер защищён от осадков, но позволяет циркулировать атмосферному воздуху через фильтр. Контейнер подвешивается в необходимом месте на высоте 1,5 м. В качестве сорбента для пассивного пробоотбора СОЗ используются фильтры из белой, неокрашенной полиуретановой пены (ПУП) плотностью 0,030 г/см² (тип № 3038; изготовитель – Гумотекс Бреклав, Чешская Республика). Фильтры имеют форму круга, толщину 15 мм и диаметр 150 мм.

Перед установкой в пассивный пробоотборник воздуха все фильтры подвергаются очистке (8 часов экстракции в ацетоне и 8 часов в дихлорметане). После экстракции фильтры просушиваются и очищенный сердечник из нержавеющей стали (длиной 15 мм) помещается в середину, чтобы закрепить фильтры на оси пробоотборника. В нижней полусфере имеется шесть отверстий диаметром 30 мм. Предполагается, что за один месяц через фильтр проходит за счёт конвекционных потоков и ветра в среднем 150 м³ воздуха.

ГУ БРЭЦ как участник пилотного проекта MONET_CEEC RESETOX TOSOEN по территории Российской Федерации выполнил исследования по содержанию СОЗ в атмосферном воздухе 5 городов РФ: Уфы, как в индустриальной, так и в фоновой зоне, г. Стерлитамака, г. Чапаевска (промзона и контроль), а также в г. Грозном Чеченской Республики.

В проекте участвовали 10 стран Европы, в каждой стране в среднем было задействовано по 6–7 мест отбора проб. Предметом исследований были группы соединений: 7 индикаторных ПХБ (№ 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), 28 соединений группы ПАУ, изомеры и метаболиты ДДТ, изомеры гексахлорциклогексана, пента- и гексахлорбензол.

В обзоре [7] приводятся данные по содержанию стойких органических загрязнителей на территории Центральной и Восточной Европы, новых членов ЕС, стран бывшей Югославии и РФ. Индустриальные центры РФ по ряду показателей имели максимальные уровни загрязнения. Градиент концентраций по территории Европы значителен, и результаты мониторинга с применением пассивного пробоотбора демонстрируют возможность его применения при исследованиях, в том числе и на фоновом уровне.

Возможность применения метода пассивного пробоотбора в изложенном выше конструктивном варианте для определения по-



Рисунок. Внешний вид пробоотборника для определения СОЗ [7]

лихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов, а также токсичных полихлорированных бифенилов была исследована в ГУ БРЭЦ в двух зонах высокого постиндустриального загрязнения диоксинами вследствие производства хлорорганической продукции: г. Уфа (Республика Башкортостан) и г. Чапаевск (Самарская область). Обе эти «горячие точки» диоксинового загрязнения достаточно изучены. Подтвержден экстремально высокий уровень загрязнения почвы, как вблизи предприятий «Химпром», так и в жилых кварталах (табл. 1) [8 – 11].

Диоксино-опасные производства в обоих городах были закрыты более 20 лет назад, однако территория предприятий не подвергалась исследованиям (Чапаевск), на территории обоих предприятий, находящихся в городской черте, не проведена санация загрязнённой почвы, не проводятся медико-эпидемиологические исследования среди населения (Уфа), нет исследований по когорте экспонированных рабочих (Чапаевск).

Исследования загрязнения воздуха СОЗ, включая диоксины, были проведены методом пассивного пробоотбора, в 4 стадии по 28 дней

Таблица 1

Уровни загрязнения ПХДД/Ф в гг. Уфа и Чапаевск

Объект	Уфа	Чапаевск
Почва в районе предприятия, мкг/кг	10–200	–
Почва с территории жилых зон, нг/кг	3–20	28,4–102,4
Грудное молоко, пг/г жира	16–34	42,3
Кровь рабочих	230–900,5 пг/г липидов	412,4 пг/г жира
Кровь населения, пг/г липидов	30–80	24,5–75,2
Жировая ткань населения, пг/г жира	125,2	9,6–53,0

Примечание: – нет данных.

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

каждая с апреля по август 2007 года. Анализ фильтров был проведен в лаборатории Регионального центра по СОЗ по Центральной и Восточной Европе, университет Масарика,

г. Брно, Чехия. Результаты определения СОЗ (по данным MONET_CЕЕС [8], полученным методом пассивного пробоотбора) приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Суммарное содержание СОЗ в атмосферном воздухе гг. Уфы и Чапаевска, (май–сентябрь 2007 года), нг/фильтр

Соединение	Уфа		Чапаевск		Фон Европы
	мин.	макс.	мин.	макс.	среднее
ПХБ	10,5	16,7	12,7	27,5	< 10
Гексахлорциклогексан	15,9	18,3	87,7	139,9	< 10
ДДТ	2,6	4,4	12,1	19,9	< 7
Гексахлорбензол	5,5	6,6	7,9	15,6	< 5
16 ПАУ	2434	4606	5066	120568	< 2000

Таблица 3

Содержание индикаторных ПХБ и метаболитов пестицидов в атмосферном воздухе гг. Уфы и Чапаевска (май–сентябрь), нг/фильтр

Соединение	Уфа	Чапаевск	Соединение	Уфа	Чапаевск
ПХБ 28	6,5	5,1	β-ГЦГ	1,0	4,0
ПХБ 52	3,6	6,9	γ-ГЦГ	4,8	35,5
ПХБ 101	2,2	6,7	δ-ГЦГ	<LOQ	9,8
ПХБ 118	1,6	4,0	Сумма ГЦГ	16,0	138,7
ПХБ 153	1,4	2,7	ГХБ	6,4	15,6
ПХБ 138	1,0	1,7	p,p'-ДДЕ	1,8	7,8
ПХБ 180	0,5	0,4	p,p'-ДДД	0,5	0,7
Сумма ПХБ	16,7	27,5	p,p'-ДДТ	0,6	1,0
α-ГЦГ	10,2	89,4	Сумма ДДТ	4,2	12,1

Таблица 4

Содержание ПХДД/Ф в атмосферном воздухе вблизи предприятий-источников эмиссии стойких органических загрязнителей

ПХДД/ПХДФ	Уфа		Чапаевск	
	нг/пробу	нг/м ³	нг/пробу	нг/м ³
2,3,7,8-ТХДД	25,82	0,13	3,93	0,02
1,2,3,7,8-ПнХДД	3,44	0,02	7,15	0,04
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,98	0,01	3,96	0,02
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	3,04	0,02	4,38	0,02
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,10	0,01	5,94	0,03
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	15,59	0,08	117,46	0,59
ОХДД	33,57	0,17	66,82	0,33
2,3,7,8-ТХДФ	22,22	0,11	20,70	0,10
1,2,3,7,8-ПнХДФ	6,65	0,03	3,23	0,02
2,3,4,7,8-ПнХДФ	12,6	0,06	17,23	0,09
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	10,76	0,05	19,23	0,10
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	18,53	0,09	30,72	0,15
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,53	0,00	0,45	0,00
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	6,29	0,03	8,71	0,04
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	18,8	0,09	31,55	0,16
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	1,725	0,01	3,44	0,02
ОХДФ	9,25	0,05	10,67	0,05
Сумма ПХДД/Ф	192,87	0,96	355,57	1,78
TEQ-WHO, ПХДД/Ф	42,8	0,21	30,80	0,15

Таблица 5

Сопоставление данных по содержанию ПХДД/Ф в атмосферном воздухе различными методами и в других матрицах вблизи Северной проходной ОАО Химпром, г. Уфа

ПХДД/ПХДФ	Активный пробоотбор (137 м ³ воздуха за 8 часов)	Пассивный пробоотбор, (200 м ³ воздуха за 56 дней)	Снег	Почва	Ручей
	пг/ м ³	пг/ м ³	пг/г сухого остатка	пг/г сухой массы	пг/г сухого остатка
2,3,7,8-ТХДД	0,03	0,13	13,51	20,50	349,73
1,2,3,7,8-ПнХДД	0,01	0,02	6,10	13,60	325,16
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,00	0,01	2,95	0,00	0,00
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,01	0,02	0,00	21,00	538,50
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,02	0,01	0,00	14,00	820,69
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,07	0,08	25,11	38,00	1487,58
ОХДД	0,40	0,17	155,27	220,30	9509,20
2,3,7,8-ТХДФ	0,05	0,11	21,85	100,10	330,98
1,2,3,7,8-ПнХДФ	0,01	0,03	13,20	11,70	96,97
2,3,4,7,8-ПнХДФ	0,00	0,06	21,85	6,00	89,46
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,03	0,05	0,00	3,70	266,94
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,03	0,09	27,93	5,70	154,75
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,00	0,00	0,00	0,00	16,46
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,00	0,03	11,44	7,00	78,63
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,09	0,09	44,26	42,10	996,69
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01	0,01	5,27	0,00	117,43
ОХДФ	0,36	0,05	13,51	230,50	5150,38
Сумма ПХДД/Ф	1,13	0,96	380,43	734,20	20369,53
ТЕQ ПХДД/Ф	0,06	0,21	38,48	53,68	972,65

Исследования содержания диоксинов в атмосферном воздухе населённых мест были проведены в Уфе и Чапаевске одновременно с пробоотбором других СОЗ (табл. 4). Период пробоотбора составлял 56 дней в обоих случаях, за этот период (июнь–июль) в каждом случае проведена смена двух фильтров. Концентрация ПХДД/Ф, пересчитанная на объём, рекомендованный в методике (200 м³), составила 0,15 и 0,21 ТЕQ пг/м³ (Чапаевск и Уфа соответственно). Полученные данные свидетельствуют о некотором различии в следовых концентрациях ПХДД/Ф в воздухе и могут быть использованы для сопоставления двух зон повышенного загрязнения. Причиной присутствия ПХДД/Ф в воздухе в обоих случаях является распространение загрязнённых частиц почвы и эрозия материала промышленных зданий.

Установлены различия в изомерном спектре ПХДД/Ф двух зон загрязнения. Так, в пробе воздуха г. Уфы отмечено высокое содержание 2,3,7,8-ТХДД, а в пробе воздуха из г. Чапаевска – содержание высокохлорированных изомеров.

Попытка сопоставить данные активного (по методу ТО-9) и пассивного пробоотбора

была сделана для точки вблизи источника эмиссии ПХДД/Ф (северная проходная ОАО «Химпром», г. Уфа) (табл. 5). Высокий уровень загрязнения выбранного места отбора доказывают исследования снежного покрова, почвы и талых поверхностных вод (ручьев) с территории завода. Причиной загрязнения во всех средах является наличие загрязнённых ПХДД/Ф взвешенных частиц.

Полученные данные позволяют рекомендовать метод пассивного пробоотбора для проведения мониторинга СОЗ в зонах техногенного загрязнения, военных действий, в том числе и мест уничтожения химического оружия, ввиду очевидных достоинств метода – относительной простоты и возможности получения интегральных показателей, нивелирующих мгновенные отклонения от среднего уровня загрязнения ЛОС, ПАУ, СОЗ, в том числе ПХДД/Ф и ПХБ – побочных продуктов процессов сжигания органических соединений.

Литература

1. Method USEPA 1613 B, «Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution

HRGC/HRMS». EPA number: 821B94005. Oct. 1994. 77 p.

2. Method US EPA 1668B Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, Sediments, biosolids and tissue de HRGC/HRMS. Nov. 2008.

3. Method US EPA 23. The determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Stationary Sources. 1998. 55 p.

4. Method USEPA TO-9A. Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/ Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. EPA/625/R-96/010b. USEPA. 1997

5. EU Standard EN 1948-1-3:1996. Stationary source emissions.

6. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Теоретические основы (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. № 2. С. 3–9.

7. Application of passive sampler for monitoring of POPs in ambient air. Part 5. Pilot study for development of the monitoring network in Central and Eastern Europe (MONET_CEEC). 2007. Masaryk University. Brno. 2008. 179 p.

8. Amirova Z., Kruglov E. Russian dioxin «hot spot» – Ufa. Comparison with Seveso // Organohal. Comp. 2005. V. 67. P. 2094–2098.

9. Amirova Z., Sergeev O., Valeeva G., Kruglov E., Revich B., Kondulukov N., Zeilert V. Levels of PCDDs, PCDFs and PCBs in human adipose tissues from Ufa and Chapaevsk, two Russian chlorinated pesticides-making centers // Organohal. Comp. 2005. V. 67. P. 1684–1687.

10. Ryan J., Amirova Z., Carrier G. Sex ratios of children of Russian pesticide producers exposed to dioxin // Environ. Health. 2002. V. 110. №. 11. P. 699–701.

11. Revich B., Aysel E., Ushakova T., Ivanova, Zhuchenko N., Kluev N., Brodsky B., Sotskov Y. Dioxin exposure and public health in Chapaevsk, Russia // Chemosphere. 2001. 43 (4-7) P. 162–174.

УДК 535.33:58

Изучение воздействия объекта хранения и уничтожения химического оружия «Марадыковский» Кировской области на природные воды в районе санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий

© 2010. Ю. И. Мамаева¹, зав. лабораторией, Т. Я. Ашихмина², д.т.н., зав. лабораторией,

¹Региональный центр государственного экологического контроля и мониторинга по Кировской области,

²Лаборатория биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГГУ, e-mail: kirov@sar_ecoinst.org

В статье представлен анализ результатов, полученных при проведении количественного химического и экотоксикологического анализов проб природной (подземной и поверхностной) воды, отобранных в санитарно-защитной зоне и зоне защитных мероприятий 1205 объекта ХУХО «Марадыковский» Кировской области. Проведена оценка по выявлению влияния объекта на загрязнение природных вод.

The article presents the results of quantitative chemical and ecotoxic analysis of natural (ground and surface) water samples taken within the sanitary zone and the protection zone of the plant 1205 «Maradikovsky» in Kirov region. The influence of the plant on natural water pollution was estimated.

Ключевые слова: природные воды, загрязнение природных вод, государственный контроль, экологический мониторинг, предельно допустимые концентрации, отравляющие вещества, продукты деструкции

Key words: natural water, natural water pollution, state control, ecological monitoring, maximum concentration limit, poisonous substances, destruction products

Подземные воды – воды, находящиеся в верхней (до глубины 12–16 км) части земной коры в жидком, твёрдом и парообразном со-

стоянии, полезное ископаемое, особенно ценное своей возобновляемостью в естественных условиях и в процессе эксплуатации.