

ПАССИВНЫЙ ОТБОР В АНАЛИЗЕ ДИОКСИНОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ Г. МОСКВЫ

Финаков Г.Г., Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю.

*ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены
Федерального медико-биологического агентства, 123182, г. Москва, ул. Щукинская, 40,
Тел.(499)7204324; e-mail: finakoff@yahoo.com*

Резюме: В работе оценивается загрязнение атмосферного воздуха г. Москвы полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами с использованием пассивного отбора проб в течение длительного времени.

Ключевые слова: атмосферный воздух, диоксины, ПХДД, ПХДФ, мусоросжигательные заводы, измерения загрязнений, пассивный отбор проб.

PASSIVE SAMPLING IN THE ANALYSIS OF DIOXINS IN MOSCOW ATMOSPHERE

Finakov G.G., Belinskaya E.A., Zykova G.V., Semenov S.Yu.

*FSUE Scientific and Technical Center of radiation-chemical safety and hygiene of the Federal
Medical-Biological Agency*

Abstract: This work has been focused on passive air samplers use in dioxins levels measurements in Moscow air. Target analytes were PCDDs, and PCDFs.

Key words: ambient air, dioxins, PCDD, PCDF, incineration plant, pollution measurements, passive air sampling, PAS.

Введение

Развитие современной цивилизации приводит к увеличению выбросов различных химических веществ в атмосферный воздух, многие из них оказываются весьма опасными для здоровья и жизни человека. Наибольшую опасность представляют стойкие органические загрязнители (СОЗ). Они даже в крайне малых количествах способны пагубно воздействовать на здоровье людей. Полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) являются самыми токсичными СОЗ, так, предельно допустимая концентрация (ПДК) соединений ПХДД и ПХДФ в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0,5 пг/м³ в диоксиновом эквиваленте (ДЭ) токсичности [1].

При традиционном (активном) отборе пробы атмосферного воздуха отбираются путем прокачивания определенного объема воздуха через специальный сорбент, например, синтетический сорбент XAD-2.

Начиная с 2002 года [2] для оценки загрязнения воздуха применяются пассивные пробоотборные устройства с дисками из пенополиуретана. С помощью этих устройств проводят длительные (long-term) отборы. Результаты, полученные при пассивном отборе проб, являются инвариантными по отношению к климатическим условиям: изменениям температуры, направления ветра, приземной инверсии температуры воздуха в ночное время. В связи с чем, эти результаты образуют новый информационный слой, который можно использовать при создании прогностической модели загрязнения атмосферного воздуха диоксинами.

Пассивные пробоотборные устройства по сравнению с активными дешевле, надежнее и проще в обращении. Поэтому пассивные устройства для отбора проб нередко используются в европейских программах мониторинга воздуха, в частности, в Global Atmospheric Passive Sampling Network (GAPS) и Monitoring Network (MONET) в качестве простого и недорогого инструмента для получения альтернативной дополнительной информации, по пространственно-временной оценке, концентрации CO₃ в воздухе. Они также нередко используются для построения карт загрязнений конкретных участков территорий или выявления источников эмиссии CO₃.

Первые пассивные пробоотборные устройства были разработаны для улавливания пестицидов и полициклических ароматических углеводородов из воздуха, но за последние годы набор измеряемых соединений расширился. В настоящее время в него входят полихлорированные диоксины и бифенилы, полибромированные дифениловые эфиры [3, 4].

Как правило, в пассивных пробоотборных устройствах используют пенополиуретановые диски диаметром 140-150 мм, толщиной 12-15 мм [5, 6]. Предварительно до отбора эти диски проходят очистку экстракцией ацетоном в аппаратах Сокслета, затем, чтобы избежать загрязнения, их транспортируют в стеклянных контейнерах до места отбора проб, там их помещают в пробоотборное устройство. Время пассивного отбора проб для определения диоксинов, как правило, составляет не менее 3-4 недель.

Одними из источников попадания диоксинов в атмосферный воздух являются всевозможные установки для сжигания отходов. В 2014 году ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА

России провело измерения загрязнения атмосферного воздуха города Москвы диоксинами в зоне влияния мусоросжигательного завода №4 и в прилегающих районах с использованием активного и пассивного отбора проб.

Материалы и методы

Для пассивного отбора проб атмосферного воздуха использовали пробоотборные устройства фирмы TISCH, США с дисками из пенополиуретана диаметром 150 мм и толщиной 15 мм.

Пассивное пробоотборное устройство размещали на матче автоматической станции контроля загрязнения атмосферы (АСКЗА) "Кожухово" и АСКЗА "МГУ" – пунктах постоянного контроля ряда загрязнителей атмосферы ГПБУ «Мосэкомониторинг», на высоте 3,7-4 м от земли. Время экспонирования составило от трех до четырех недель.



Рисунок 1 - Пассивное устройство для отбора проб, размещенное на матче АСКЗА "Кожухово"

После окончания отбора проб, картридж с экспонированной пробой помещали в алюминиевую фольгу и упаковывали в специальный контейнер. Пробу маркировали. Составляли акт отбора проб, в котором указывались: место, дата, длительность отбора проб.

При активном отборе проб в акте, помимо выше перечисленных параметров, указывали общий объем отобранного воздуха, температуру воздуха, влажность, давление, направление и скорость ветра. Пробы с актами отбора доставляли в лабораторию для проведения анализа.

На всех этапах анализа проводился контроль качества в соответствии с требованиями принципов надлежащей лабораторной практики [7].

Семнадцать 2,3,7,8-замещенных ПХДД и ПХДФ измеряли методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для их определения использовалась «Методика измерений массовой концентрации полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии» ПНД Ф 13.2:3.64-08 (ФР.1.31.2014.17404). ГХ-МС анализ проводился на магнитно-секторном масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой AutoSpec Premier фирмы Waters, США с газовым хроматографом 7890 фирмы Agilent Technologies, США, обеспечивающим наилучшую селективность и максимальную чувствительность измерений.

Результаты и обсуждение

Пассивный отбор проб проводили параллельно на двух АСКЗА: "Кожухово" и "МГУ". Было отобрано 8 проб на пенополиуретан. Среднее значение уровня загрязнения проб диоксинами составило 0,224 пг ДЭ/сутки, максимальное - 0,42 пг ДЭ/сутки, минимальное - 0,10 пг ДЭ/сутки. Значения уровня загрязнения отобранных проб диоксинами приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Уровни загрязнения диоксинами (пг ДЭ/сутки) в пробах атмосферного воздуха на АСКЗА, отобранных на пенополиуретан в течение длительного времени

Дата отбора	Место	пг ДЭ/сутки
12.08-05.09.14	АСКЗА "Кожухово"	0,32
12.08-05.09.14	АСКЗА "МГУ"	0,27
05.09-03.10.14	АСКЗА "Кожухово"	0,15
05.09-03.10.14	АСКЗА "МГУ"	0,10
03.10-24.10.14	АСКЗА "Кожухово"	0,42
03.10-24.10.14	АСКЗА "МГУ"	0,17
24.10-14.11.14	АСКЗА "Кожухово"	0,21
24.10-14.11.14	АСКЗА "МГУ"	0,15

Поскольку величина ПДК диоксинов в воздухе выражена в пг ДЭ/м³, то полученные значения уровней загрязнения диоксинами в пг ДЭ/сутки авторами были пересчитаны на пг ДЭ/м³, исходя из того, что один день пассивного отбора соответствует 4 м³ отобранного воздуха [8 - 10]. На рисунке 2 приведена диаграмма концентраций проб в пг ДЭ/м³ на АСКЗА "Кожухово" и "МГУ".

Во всех восьми измерениях не был превышен уровень ПДК диоксинов в атмосферном воздухе (0,5 пг ДЭ/м³), максимальная концентрация составила 0,11 пг ДЭ/м³.

Значения концентраций диоксинов, полученных при пассивном отборе проб на АСКЗА "Кожухово", сопоставимы со значениями, полученными в этой точке при активном отборе проб.

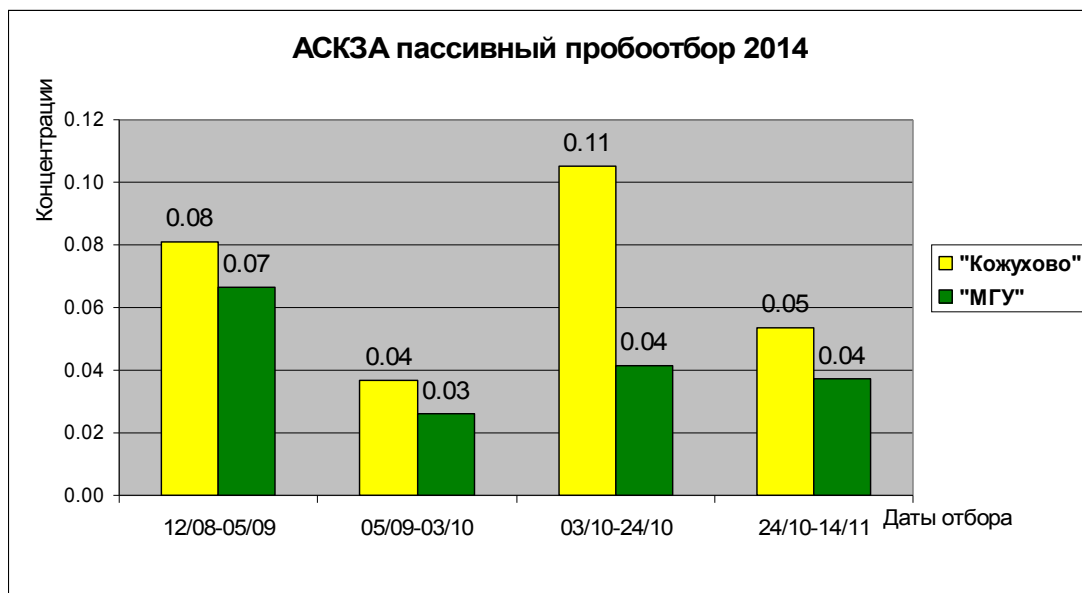


Рисунок 2 – Концентрации диоксинов, измеренные в пг ДЭ/м³ при пассивном отборе проб на АСКЗА "Кожухово" и "МГУ"

В четырех отборах проб атмосферного воздуха на АСКЗА "Кожухово" значения концентраций диоксинов превышали значения концентраций в пробах, отобранных на АСКЗА "МГУ" от 1,2 раза для периода с 12.08.14 по 05.09.14 до 2,5 раз для периода с 03.10.14 по 24.10.14. Эти результаты свидетельствуют о том, что уровень загрязнения диоксинами в районе расположения АСКЗА "Кожухово" выше, что может быть обусловлено влиянием МСЗ №4. Для уточнения этого предположения требуется проведение дополнительных исследований.

В данной работе впервые в России параллельно использовали активный и пассивный отбор проб атмосферного воздуха для анализа диоксинов. Метод пассивного отбора позволяет оценить уровень загрязнения атмосферного воздуха диоксинами в течение длительного промежутка времени. Преимуществами этого метода отбора является его дешевизна, простота эксплуатации и надежность пробоотборных устройств. Пассивный отбор может быть использован в качестве основного средства отбора проб атмосферного воздуха при разработке масштабных программ экологического мониторинга. Экспериментальные данные, полученные при таком способе отбора,

образуют дополнительный информационный слой для построения пространственно-временной модели распространения диоксинов в воздухе. Выполненная работа была поддержана ГПБУ «Мосэкомониторинг».

Литература

- 1 ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 2 Shoeib M., Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 4142–4151.
- 3 Bogdal C., Abad E., Abalos M., van Bavel B., Hagberg J., Scheringer M., Fiedler H. Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents // *Anal. Chem.* – 2013. – Vol.46. – P.150-161.
- 4 Moussaoui Y., Tuduri L., Kerchich Y., Meklati B.Y., Eppe G. Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, dl-PCBs and some pesticides in northern Algeria using passive air sampling // *Chemosphere.* – 2012. - Vol.88. – Issue 3. - P. 270 – 277.
- 5 Sanz P., De la Torre A., Navarro I., Martínez M.A. PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, HCHs and DDTs in air: results of the Spanish monitoring programme on POPs in the period 2008-2012 : 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants - Dioxin 2014. Madrid (Spain), 2014. P. 827.
- 6 Pribylova P., Radovan K., Boruvkova J., Cupr P., Prokes R., Kohoutek J., Holoubek A., Klanova J. Levels of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Central and Eastern Europe // *Atmospheric Pollution Research.* - 2012. – Vol.3. - P.494-505.
- 7 ГОСТ Р 53434-2009. Принципы надлежащей лабораторной практики: Национальный стандарт Российской Федерации.. М.: Стандартинформ, 2010. 11 с.
- 8 Shoeib M., Harner T., Lee S.C., Lane D., Zhu J. Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol.38. - P. 675–682.
- 9 Harner T, Mitrovic M, Ahrens L, Schuster J. (2014) Characterisation of PUF disk passive air samplers for new priority chemicals: a review: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants - Dioxin 2014. Madrid (Spain), 2014. P. 786.
- 10 Votadroka W. South pasific regioanal project passive air sampling protocol, 2009. Annex 3: Air Sampling Standart Operating Procedure.