

Волгодаева М.В.,
Таранина О.А.

ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Полиароматические углеводороды (ПАУ) являются продуктами не полного сгорания органических материалов. Обеспеченность содержанием данных веществ в атмосферном воздухе вызвана их токсичными свойствами. Международное агентство по изучению рака классифицирует большинство ПАУ как канцерогены [1]. Существует два вида источников поступления данных соединений в окружающую среду: антропогенные и природные. К природным относят лесные пожары и активность вулканов, а основными источниками ПАУ антропогенного происхождения являются транспорт, промышленность, связанная с переработкой углеводородных ресурсов, производства по переработке отходов. Наиболее изученным представителем данного класса соединений является бенз(а)пирен (б(а)п), его длительное воздействие на человека способно вызывать раковые заболевания и генетические мутации. В атмосферном воздухе б(а)п преимущественно ассоциировано с твердыми частицами, в газовой фазе присутствует до 15 % [2] от общей концентрации. б(а)п относится к веществам первого класса опасности и в РФ установлены следующие гигиенические нормативы содержания б(а)п в атмосферном воздухе: ПДК с.с. – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ [3].

С целью контроля концентрации б(а)п в атмосферном воздухе был разработан ряд методик. Необходимо отметить, что существующие методы химического анализа б(а)п: хроматографические, спектральные, масс-спектральные [4, 5, 6] позволяют с большой точностью определять содержание аналита в пробе. Однако, процедура пробоотбора может являться источником заниженных результатов вследствие неполноты улавливания б(а)п из воздуха и различных гетерогенных реакций, таких как фотоокисление или реакции с озоном или диоксидом азота [7, 8]. Предлагаемая схема озонолит-за бенз(а)пирена до 6-тидпроксибенз(а)пирена приведена на рисунке 1.

За последние два десятилетия было проведено множество исследований с целью оценить потери бенз(а)пирена вследствие реакций проходящих в течение отбора и хранения образцов. Поскольку б(а)п в атмосферном воздухе преимущественно ассоциирован с частицами, то достаточно сложно оценить его степень деградации.

В экспериментах приближенных к реальным условиям потери б(а)п под действием повышенных концентраций NO₂ составили 95 %, а при воздей-

ствием повышенной концентрации O₃ от 50 до 80 % [7, 8]. Эксперименты проводились в реальных условиях с применением устройств, установленных перед фильтрами, для поглощения озона и других газообразных окислителей из объема пробы. Разная концентрация б(а)п в воздухе наблюдается при разной продолжительности отбора проб, что свидетельствует о деградации б(а)п под воздействием окислителей. Так, Национальной физической лабораторией Великобритании в период с 2004 по 2010 года были получены следующие данные: концентрация б(а)п при 14-дневном отборе проб в Бирмингеме составила 0,14 нг/м³, при однодневном пробоотборе 0,31 нг/м³; в Эдинбурге – 0,041 нг/м³ при 14-дневном отборе и 0,133 нг/м³ при однодневном; в Хоуве – 0,090 нг/м³ при 14-дневном и 0,24 нг/м³ при однодневном [7]. 14-дневный пробоотбор применялся в период с 2004 по 2006 года, однодневный – с 2008 по 2010. Здесь приведены выборочные данные, но даже по ним можно сделать вывод о значительном влиянии времени пробоотбора на значение измеренной концентрации б(а)п.

Интересно сравнить данные по замерам концентрации б(а)п в воздухе на территории РФ с использованием разных методов отбора. Так по отчетам ФГБУ «Северо-Западного управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» средняя концентрация б(а)п на территории Санкт-Петербурга в 2013 году составила 1,3 ПДК с.с., в 2014 году – 1,1 ПДК с.с., в 2015 – 0,3 ПДК с.с. [9, 10, 11]. Пробы отбирались согласно РД 52.04.186-89 в течение 30 минут. По данным Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга средняя концентрация б(а)п на территории Санкт-Петербурга в 2013 году составила 0,2 ПДК с.с., в 2014 году – 0,3 ПДК с.с., в 2015 – 0,2 ПДК с.с. [12, 13, 14]. Мониторинг б(а)п проводился с использованием автоматического отбора проб в течение нескольких дней. Из приведенных выше данных можно сделать вывод о влиянии времени пробоотбора на значение концентрации б(а)п в воздухе.

В разных методиках, применяемых на территории РФ, объем отобранной пробы может варьироваться от 1 до 350 м³. Время отбора пробы от 20 минут до 24 часов и более. Преимущество высокообъемного пробоотбора заключается в возможности накопить достаточно материала на фильтре, но в тоже время высокие скорости пробоотбора могут приводить к потери аналита, вследствие испарения с поверхности частиц, осевших на фильтр. При низко-объемном пробоотборе скорость отбора проб значительно ниже, что снижает вероятность прокока.

Поскольку в основном б(а)п в атмосферном воздухе ассоциирован с частицами PM 10 [15, 16], то для пробоотбора необходимо применять фильтры, способные улавливать частицы размером до 10 мкм. Для этих целей в нашей

стране широко применяют фильтры АФА-ВП, изготовленные из ультратонких волокон перхлорвинила. Эти фильтры гидрофобны, имеют малое сопротивление и улавливают 90 % аэрозолей с размером частиц 0,3 мкм и выше [6]. В странах Европы, США для этих целей используют фильтры из стекловолокна, они способны улавливать 99,9 % частиц диаметром от 0,3 мкм и больше и имеют низкое сопротивление [17]. При длительном пробоотборе ПАУ имеют тенденцию к проскоку через фильтры. Поэтому для плотности улавливания б(а)п стандарты, применяемые в Европейских странах и США предполагают применение не только фильтра, но и ловушки с сорбентом. Самыми распространенными являются следующие адсорбенты: Тенах, ХАД-2 и полиуретан. В РФ многие методики, предназначенные для определения концентрации б(а)п в воздухе предполагают использование только фильтра, что влечет искажение измеряемой концентрации.

Для того, чтобы точно оценить концентрацию б(а)п в атмосферном воздухе необходимо снизить погрешность при измерении концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и минимизировать влияние условий окружающей среды на б(а)п в процессе отбора проб. С этой целью необходимо серьезно подойти к выбору систем пробоотбора и условий отбора: скорости и продолжительности пробоотбора. Для плотности улавливания б(а)п из атмосферного воздуха помимо фильтра необходимо применять сорбционный материал, позволяющий улавливать б(а)п, находящийся в газообразном состоянии.

Литература

1. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. – Lyon, France. – 2010. – Vol. 92, – 868 p.
2. *Tzarakis M.* Collection of gas and particulate semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling // *Atmospheric Environment*. 2003. Vol. 37. P. 4935-4944.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест / Гигиенические нормативы. ТН 2.1.6.1338-03. – <http://docs.cntd.ru/document/901865554>.
4. *Milton L. L.* Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. New York etc.: Academic press, 1981. – XI, 462 с.
5. *Смола В.И.* ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения.: в 2-х ч. Ч.2 – М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
6. *Майстренко В.Н., Княев Н.Д.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М: Бинном. Лаборатория знаний, 2013. – 323 с.
7. The effect of degradation by gaseous oxidants on measured benzo(a)pyrene concentrations: NPL Report AS 72 / R.J.C. Brown, A.S. Brown – National Physical Laboratory, 2012. – 34 p.
8. *Pitts J.* Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and POM with ozone // *Chemosphere*. 1986. Vol. 15. P. 675-685.
9. ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]: О состоянии загрязнения атмосферного воздуха Санкт-Петербурга в 2013 году. – Режим доступа: <http://www.meteo.lw.ru/articles/index.php?id=552>.
10. ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]: О состоянии загрязнения атмосферного воздуха Санкт-Петербурга в 2014 году. – Режим доступа: <http://www.meteo.lw.ru/articles/index.php?id=552>.
11. ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]: О состоянии загрязнения атмосферного воздуха Санкт-Петербурга в 2015 году. – Режим доступа: <http://www.meteo.lw.ru/articles/index.php?id=552>.
12. Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]: Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге за 2013 год. – Режим доступа: <http://www.infoeco.ru/index.php?id=982>.
13. Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]: Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге за 2014 год. – Режим доступа: <http://www.infoeco.ru/index.php?id=982>.
14. Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]: Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге за 2015 год. – Режим доступа: <http://www.infoeco.ru/index.php?id=982>.
15. *Takashii Nanda.* Correlation between the Concentrations of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Those of Particulates in an Urban Atmosphere // *Environmental Science & Technology*. 1980. P. 416-422.
16. *J.E. Savanaher.* Beyond PM10: benzo(a)pyrene and as concentrations in New Zealand air. *Air Quality and Climate Change*. Vol. 46. 2012. P. 15-24.
17. Environmental testing for wafer, air and soil» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.gelifsciences.com/gehcls_images/GELS/Related%20Content/Files/1455635476175/1455635476175_20161016031517.pdf