О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СИСТЕМУ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ

М.В. Волкодаева¹, В.А. Кузнецов¹, А.В. Киселев²

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
РФ, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2
E-mail: m.volkodaeva@yandex.ru, 19vlad9494@mail.ru

² Северо-Западный государственный медицинский университет им. И.И. Мечникова,
РФ, г. Санкт-Петербург, ул. Кирочная, д. 41
E-mail: Anatolii.Kiselev@szgmu.ru

В статье описываются основные методы и оборудование, которое используется для мониторинга атмосферного воздуха г. Санкт-Петербург, рассчитаны характеристики загрязнения атмосферного воздуха. Данные мониторинга не позволяют оценить содержание в атмосферном воздухе дурно пахнущих веществ. Зачастую жалобы населения на неприятный запах возникают даже в случае отсутствия превышения предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ, установленных в нормативных документах. Содержится описание метода газовой хроматографии, который планируется внедрить в систему экологического мониторинга Санкт-Петербурга для определения концентраций органических веществ. В качестве результатов представлены концентрации бензола, толуола, этилбензола, изомеров ксилола, фенола, полученные в ходе эксперимента, проведенного в 2018 г. при параллельных измерениях концентраций вышеперечисленных веществ на стационарной станции мониторинга и передвижной лаборатории, расположенной вблизи предполагаемого источника выбросов. Сделаны предложения по расширению мониторинга органических веществ с использованием метода газовой хроматографии, внедрения автоматизированных систем непрерывного измерения содержания органических веществ, разработки новых и пересмотра существующих методов измерения, включая корректность применяемых способов осреднения, а также совершенствованию удаленного управления приборами.

Ключевые слова: мониторинг атмосферного воздуха, запах, хроматография, измерения, органические соединения, передвижные лаборатории.

Поступила в редакцию: 23.08.2018. После доработки: 31.10.2018.

Введение. В Санкт-Петербурге согласно [1] функционирует автоматизированная система мониторинга атмосферного воздуха (АСМ-АВ), в состав которой входят 23 автоматические станции мониторинга загрязнения атмосферного воздуха.

Приборное оснащение станций мониторинга включает в себя различные газоанализаторы для измерений: оксида углерода (CO), оксидов азота (NO/NO₂), диоксида серы (SO₂), озона (O₃); устройства для измерения концентраций мелкодисперсных взвешенных частиц (Pm10, Pm2,5), хроматограф для измерения бензола, толуола, этилбензола, изомеров ксилола и фенола, аспираторы для отбора проб в пробоотборные пакеты. В табл. 1 представлено основное оборудование АСМ-АВ и методы для контроля загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферном воздухе.

В настоящее время в северных районах Санкт-Петербурга сформировалась острая экологическая проблема: при северных ветрах запах от полигона твердых бытовых отходов «Новоселки» (далее – полигон) распространяется на большую территорию вглубь города, вызывая жалобы населения. Запах, как критерий оценки качества атмосферного воздуха, его контроля и управления, имеет важное значение для решения практических задач в целях охраны окружающей среды и здоровья граждан. Из всех чувств, которые имеются у человека, обоняние быстрее всего реагирует и передаёт в головной мозг сигналы на внешние раздражители (запахи). Поэтому люди активно и быстро реагируют на них. Запахи способны оказывать психологическое, фармакологическое, физиологическое влияние.

Таблица 1. Основное оборудование АСМ, список загрязняющих веществ и методы контроля

Загрязняющее вещество	Оборудование	Метод контроля
Оксид углерода	HoribaAPMA-370	Недисперсионной ИК-спектроскопии
Оксиды азота	HoribaAPNA-370	Хемилюминесцентный
Диоксид серы	HoribaAPSA-370	УФ-флуоресцентный
Озон	HoribaAPOA-370	Абсорбции УФ-излучения
Взвешенные частицы	ComdeDerendaAMoS	Фотометрический
Бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилолов, фенол	Автоматизированный ФГХ 1-2 (КК)	Газовой хроматографии

Именно поэтому две трети веществ, нормируемых в атмосферном воздухе населённых мест гигиеническими регламентами, имеют лимитирующие пороги воздействия, обоснованные по рефлекторным критериям, ведущим из которых является порог запаха [2].

В этом контексте, запах определяется как ощущение человека, вызываемое действием летучих пахучих веществ на рецепторы слизистой оболочки носовой полости. Его причиной может стать как одна примесь, так и несколько составляющих.

Зачастую жалобы населения на неприятный запах возникают даже в случае отсутствия превышения предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ, установленных в нормативных документах. Нередки случаи, когда дальнейшие шаги по выявлению загрязняющих веществ, а именно инструментальный анализ качества атмосферного воздуха, не дают результатов.

Причинами возникновения таких ситуаций может быть целый ряд факторов [3]. Так, например, запах может быть обусловлен смесью нескольких веществ. Выявление точного состава такой смеси компонентов требует длительного и дорогостоящего анализа, а «стандартные» методы оценки позволяют выделить лишь основные группы веществ.

Источником неприятного запаха могут быть различные объекты. Обычно жители, предъявляющие такие жалобы, не утруждают себя поисками альтернативных источников неприятного запаха,

а сразу жалуются на известное им предприятие. В ряде случаев, даже при желании найти реальные источники возникновения неприятного запаха, сделать это достаточно проблематично, так как всему виной могут быть скрытые источники (например, канализационный коллектор), соседние предприятия, осуществляющие несанкционированные выбросы или несанкционированную деятельность [4].

Также следует обратить внимание, что лабораторные исследования воздушной среды выполняются *postfactum* и, вследствие этого, отбор проб по времени часто не совпадает с появлением в воздухе вредных веществ в концентрациях, способных вызвать неблагоприятные для здоровья эффекты.

Не следует забывать и о корректности периодов осреднения при проведении гигиенических и экологических оценок. В соответствии с порядком определения порогов запаха в рамках работ по гигиеническому нормированию вредных примесей в атмосферном воздухе населённых мест время предъявления волонтёрам пахучей и контрольной воздушной смеси составляет не более 10–15 с. В то время как стандартный период осреднения максимальной разовой концентрации составляет 20 мин [5, 6]. В связи с этим, при выполнении контрольно-надзорных действий причиной информационных aberrаций в оценке ощущения запаха могут быть пиковые 10–15-секундные концентрации, нивелируемые 20-минутным осреднением, вы-

полняемым при реализации рекомендуемой в данном случае методики лабораторного исследования.

Ход исследования. На территории исследуемого района в 8 км от полигона располагается одна автоматизированная станция мониторинга атмосферного воздуха № 8 (АСМ-АВ), характеризующая качество атмосферного воздуха в северных районах г. Санкт-Петербурга. Павильон АСМ-АВ находится на территории жилого комплекса, от жителей которого поступает наибольшее количество обра-

щений и жалоб в связи с аномальными запахами.

Согласно [5] и [6] в качестве характеристик загрязненности атмосферного воздуха используются следующие показатели: стандартный индекс (СИ), наибольшая повторяемость превышения концентрациями ПДК м.р., выраженная в процентах (НП, %), индекс загрязнения атмосферы (ИЗА).

Применительно значениям СИ, НП, ИЗА принято различать степени загрязнения атмосферного воздуха, представленные в табл. 2.

Таблица 2. Оценка степени загрязненности атмосферы

Степень		Показатели		
Градации	Загрязнение атмосферы	СИ	НП, %	ИЗА
I	низкое	от 0 до 1	от 0 до 1	<5
II	повышенное	от 2 до 4	от 1 до 19	от 5 до 6
III	высокое	от 5 до 10	от 20 до 49	от 7 до 13
IV	очень высокое	> 10	> 50	> 14

Расчет СИ, НП, ИЗА для определения уровня загрязнения атмосферного воздуха в целях проведения государственного экологического мониторинга

атмосферного воздуха в северных районах Санкт-Петербурга за 2017 г. представлен в табл. 3.

Таблица 3. Рассчитанные характеристики загрязнения атмосферного воздуха северных районов Санкт-Петербурга за 2017 г.

Загрязняющее вещество	Кол-во измерений	Процент потерь	Отношение к ПДК с.с.	СИ	НП, %	ИЗА
СО	24733	5,9	0,1	3,8	0,02	0,2
NO	25166	4,2	0,3	1,4	0,01	0,3
NO ₂	25445	3,2	0,7	1,2	0,004	0,7
SO ₂	24923	5,2	0,04	0,1	0,0	0,0
O ₃	25505	2,9	1,1	0,7	0,0	1,1

По итогам 2017 г. общее количество измерений по всем ЗВ на АСМ-АВ составило 125 722 измерения. Средний процент потерь 4,3%. Среднесуточные концентрации (СО, NO/NO₂ и SO₂) не превышали (ПДК с.с.), насыщенность атмосферного воздуха озонем (O₃) варьировалось в пределах от 1,0 до 1,1 (ПДК с.с.). Характеристики загрязнения атмосферного воздуха (СИ, НП, ИЗА) в основном находятся в градации – I (низкая степень загрязнения атмосферы), за

исключением максимально разовой концентрации оксида углерода.

Для решения задачи обнаружения в атмосферном воздухе ЗВ, обладающих специфическими запахами, в конце 2017 г. в качестве эксперимента были установлены на АСМ-АВ несколько автоматизированных двухканальных хроматографов (с фотоионизационным детектором и криптоновой вакуумной ультрафиолетовой лампой – далее ФГХ 1-2 (КК)) с пробоотборным блоком для из-

мерения летучих органических соединений в атмосферном воздухе [5].

Хроматограф ФГХ 1-2 (КК) предназначен для качественного и количественного определения примесей в атмосферном воздухе, как в лабораторных, так и в полевых условиях (непосредственно на исследуемом объекте) (рис. 1). Анализируемые соединения: н-алканы, изоалканы, кетоны, спирты, сложные эфиры, ароматические углеводороды и галоген, содержащие органические вещества [7].

Газовое обеспечение хроматографа (газ-носитель) осуществляется от встроенного баллона объемом 0,4 литра или от внешнего баллона. Газ-носитель – это особо чистый газообразный азот (или другой газ, используемый в газовой хроматографии). Ввод анализируемой газообразной пробы осуществляется через кран-дозатор, анализируемый газ вводится в хроматограф посредством микрокомпрессора, входящего в состав оборудования [8].

Действия прибора основано на хроматографическом методе разделения анализируемой смеси. Данный метод

анализа заключается в разделении смеси веществ при их перемещении вдоль слоя сорбента в потоке газа-носителя. Распределение веществ осуществляется между двумя фазами, одна из которых неподвижная (сорбент), другая подвижная (газ-носитель). При этом в зависимости от своих сорбционных свойств компоненты смеси удерживаются сорбентом в различной степени и движутся с различными скоростями. Возможности варьирования твердого сорбента позволяют найти такие условия, при которых можно разделять близкие по природе компоненты смеси [9].

На выходе хроматографической колонки устанавливается фотоионизационный детектор, с помощью которого регистрируется появление компонентов в потоке газа-носителя и измеряются время его появления (качественный анализ) и количество (количественный анализ).

Управление прибором, сбор, обработка и хранение результатов измерений осуществляется с помощью удаленного доступа на АСМ-АВ с помощью специальной программы (рис. 2).

1 – хроматограф; 2 – прободоотборный блок; 3 – кран-дозатор; 4 – компрессор для ввода пробы в кран-дозатор; 5 – компрессор для отбора проб в пакет; 6 – блок электромагнитных клапанов; 7 – штуцер № 5 для соединения с штуцером № 10 камеры прободоотборного блока; 8 – штуцер пакета для ввода пробы в кран-дозатор; 9 – штуцер пакета для соединения с исследуемым объектом (атмосфера); 10 – штуцер камеры прободоотборного блока.

Рис. 1. Схема ФГХ 1-2 (КК) на АСМ-АВ

Рис. 2. Вид рабочего окна с удаленным управлением ФГХ-1-2 (КК)

В структуре экологического мониторинга г. Санкт-Петербурга портативный газовый хроматограф ФГХ 1-2 (КК) аккредитован и отградуирован для измерений в автоматическом режиме с использованием пробоотборного блока на 7 загрязняющих веществ: бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола и фенол [10].

С начала 2018 г. по измеряемым примесям были единичные превышения максимально разовых предельно допустимых концентраций (ПДК м.р.) в 2-3 раза по этилбензолу, изомерам ксилола и фенолу (рис. 3). Данные превышения были зафиксированы в ясную погоду при умеренном северном ветре (3-4 м/с).

Рис. 3. Максимальные значения по измеряемым веществам за период с 01.01.2018 по 31.07.2018

Цикл измерений продолжается один час. За этот час проба отбирается в течение 20 мин в пробоотборный блок, далее происходит её осреднение и измерение.

В 2018 г. эксперимент был расширен: постоянные маршрутные измерения выполнялись вблизи полигона на передвижных лабораториях, которые оснащены такими же газоаналитическими и

хроматографическими средствами измерения, как и АСМ-АВ. Эти измерения осуществлялись в непосредственной близости от объекта с наветренных сторон, т.к. предполагается, что полигон является потенциальным источником аномальных запахов в северных районах города.

На исследуемом объекте ведется контроль атмосферного воздуха по четырем точкам наблюдения (рис. 4):

- Т.1 находится на расстоянии 2 км от объекта исследования. Измерения ведутся при южных направлениях ветра;

- Т.2 находится на расстоянии 800 м. Измерения ведутся при западных направлениях ветра;

- Т.3 находится на расстоянии 200 м. Измерения ведутся при северных направлениях ветра;

- Т.4 находится на расстоянии 3,5 км. Измерения ведутся при северо-западных и северных направлениях ветра.

В течение месяца на каждую точку осуществлялись оперативные выезды передвижной лаборатории. Выбор точки зависит от направления ветра. На одной точке оператор передвижной лаборатории выполняет не менее 15 измерений по каждому ЗВ. Результаты каждого измерения проходят обработку, отбраковку и валидацию, и в конечном итоге ежемесячно предоставляются в виде отчета.

Рис. 4. Схема оперативных выездов на передвижной лаборатории

Параллельно измеряются метеорологические параметры: скорость и направление ветра, осадки, атмосферное давление, температура и относительная влажность воздуха [11].

Анализ результатов исследований показал, что измеренные концентрации летучих органических соединений на ФГХ 1-2 (КК) вблизи полигона выше, чем на АМС-АВ, что связано с улетуحي-

ванием органических веществ относительно расстояния от потенциального источника до АМС-АВ. За время проведения эксперимента ни по одному измеряемому ЗВ не было зафиксировано ни одного превышения предельно допустимой максимально разовой концентрации ни на АМС-АВ, ни вблизи полигона (рис. 5).

Рис. 5. Максимальные концентрации ЗВ вблизи полигона и на АМС-АВ

Для обнаружения ЗВ с едким запахом предлагается расширить круг определяемых веществ на хроматографах ФГХ 1-2 (КК), т.к. возможность прибора позволяет отградуировать и аккредитовать, по меньшей мере, более 250 веществ, из которых пахучих порядка 90%.

Преимущество измерений на данных приборах состоит в том, что они позволяют увидеть концентрации ЗВ даже в неотградуированном виде, но с большей вероятностью погрешности измерений (рис. 6).

Перечень всех кандидатов по обоим каналам											
только отградуированные											
н. п.	т. пика	?	t (ТС)	Название вещества	С. реком.	С, мг/м³	ПДК р/з м/р	ПДК р/с с/с	ПДК атм м/р	ПДК атм с/с	А / Шум
3	2:02.00	1	2:07.56	Ацетон		0.032	800.000	300.000	0.350		0.080
		2	2:10.15	Метилацетат		0.184	100.000				0.080
		3	2:10.34	Октен		0.044	300.000	100.000			0.100
10	3:04.24	1	2:59.60	Метилакрилат		0.075	15.000	5.000	0.010		0.080
		2	3:02.48	Бензол		0.0092	15.000	5.000	0.300	0.100	0.010
19	4:34.64	1	4:34.04	Толуол		0.019	150.000	50.000	0.600		0.050
27	7:31.11	1	7:23.08	p-Ксилол		0.010	150.000	50.000	0.300		0.050
		2	7:39.17	m-Ксилол		0.010	150.000	50.000	0.250		0.050
28	7:49.34	1	7:39.17	m-Ксилол		0.0039	150.000	50.000	0.250		0.050
		2	7:49.83	Бутиловый спирт		0.043	30.000	10.000	0.100		0.080
32	9:51.72	1	9:39.59	Метилцеллозольв		1.270					0.400
		2	9:49.20	o-Ксилол		0.201	150.000	50.000	0.300		0.050
		3	10:02.45	Циклопентанон		0.415					0.100

Рис. 6. Перечень всех измеренных веществ в одной пробе (в том числе и неотградуированных)

На рис. 6 жирным шрифтом выделены отградуированные измеренные компоненты, присутствующие в одной пробе воздуха, которые включены и аккредитованы в системе экологического мониторинга атмосферного воздуха Санкт-

Петербурга. Остальные примеси приведены в виде информационной сводки, они в 100% случаев присутствуют в пробе, но их измеренная концентрация не является достоверной.

Заключение. Из-за многообразия веществ в окружающей нас природе в анализируемом воздухе может встретиться труднопредсказуемое количество загрязнителей [12].

Как известно, загрязнение атмосферного воздуха веществами, обладающими запахом, очень распространено. Обнаружение запаха в атмосферном воздухе воспринимается населением как сигнал ухудшения качества этого воздуха с появлением у части людей негативных эмоций, неблагоприятных рефлекторных реакций и ухудшения самочувствия.

Запах, ощущаемый человеком, является одним из важнейших показателей, влияющим на оценку человеком качества среды обитания. Поскольку запахи могут негативно сказываться на самочувствии и даже на здоровье человека, управление выбросами пахучих веществ является одной из актуальных гигиенических проблем. Это требует детального изучения формирования источников выбросов и гигиенической оценки зонального загрязнения атмосферного воздуха в районе их размещения.

На данном этапе ведется работа по определению тех дурнопахнущих веществ, которые согласно жалобам и симптоматике городского населения являются наиболее актуальными на севере Санкт-Петербурга. На сегодняшний день предлагается внедрить группы альдегидов, спиртов и меркаптанов в систему экологического мониторинга, т.к. согласно отобраным пробам и расшифрованным хроматограммам именно эти группы представляют наибольшую угрозу здоровью населения.

С учетом актуальности проблемы загрязнения атмосферного воздуха, указанные недостатки свидетельствуют о необходимости развития и модернизации сети мониторинга в сфере хроматографии в России, внедрения автоматизированных систем непрерывного измерения содержания органических веществ, разработки новых и пересмотра существующих методов измерения, включая

корректность применяемых способов осреднения, а также совершенствованием удаленного управления приборами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постановление* Правительства Санкт-Петербурга «О специализированной организации, осуществляющей государственный экологический мониторинг на территории Санкт-Петербурга» от 12 марта 2007 № 246. СПб., 2007.

2. *Волкодаева М.В., Ильина Я.А.* Техническое обеспечение автоматизированных станций мониторинга атмосферного воздуха в Санкт-Петербурге // Технические науки в мире: от теории к практике: сб. науч. трудов по итогам III междунар. науч.-практ. конф. (г. Ростов-на-Дону, 11 августа 2016 г.). 2016. Вып. 3. С. 71–75.

3. *О методических аспектах одорометрических исследований в системе мониторинга загрязнения атмосферного воздуха* / А.В. Киселев, Е.Н. Панкина, Е.В. Зибарев [и др.] // Актуальные проблемы безопасности и анализа риска здоровью населения при воздействии факторов среды обитания: материалы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием в 2-х т. / под ред. А.Ю. Поповой, Н.В. Зайцевой. 2016. С. 104–107.

4. *О проблемах нормирования и контроля за содержанием пахучих веществ в атмосферном воздухе населенных мест* / М.В. Волкодаева, А.В. Киселев, А.В. Левкин [и др.] // Экология производства. М., 2017. № 4 (153). С. 50–53.

5. *РД 52.04.667-2005.* О состоянии загрязнения атмосферы в городах для информирования государственных органов, общественности и населения. М., 2006.

6. *ГОСТ 17.2.3.01-86.* Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. М., ФГУП «Стандартинформ», 2005. 7 с.

7. *Методика измерений массовой концентрации аллилового спирта, ами-*

лового спирта, ацетона, бензола, бутиацетата, бутилового спирта, изобутиацетата, изоамилового спирта, изобутилового спирта, изопропилового спирта, п-ксилола, м-ксилола, о-ксилола, метилэтилкетона, окиси этилена, пропилового спирта, толуола, циклогексана, эпихлоргидрина, этилацетата на портативных газовых хроматографах ФГХ и ПГХ. М.: ООО НПП «Экан», 2013. 27 с.

8. Научно-производственная фирма «Экан». Руководство по эксплуатации. Хроматограф газовый фотоионизационный ФГХ модели ФГХ 1-2 (АК), ФГХ 1-2 (КК). М., 2016 г.

9. [Электронный ресурс]. URL <http://www.ekan.ru/> (дата обращения: 30.07.2018).

10. Распоряжение Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности «Об автоматизированной системе мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга» от 18 ноября 2008 г. № 141-р., СПб., 2008.

11. Руководство по эксплуатации преобразователя метеоданных WXT520, 2013. 175 с.

12. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 22.12.2017 г. № 165 «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений». М. 35 с.

ON THE FEASIBILITY OF INTRODUCTION OF GAS CHROMATOGRAPHY IN THE SYSTEM OF ECOLOGICAL MONITORING OF ATMOSPHERIC AIR IN ST. PETERSBURG

M.V. Volkodava¹, V.A. Kuznetsov¹, A.V. Kiselev²

¹ Saint-Petersburg Mining University,
Russian Federation, St. Petersburg, Vasilevskyostrov, 21st Line, 2

² North-western State Medical University named after I.I. Mechnikov,
Russian Federation, St. Petersburg, Kirochnaya St., 41

The article describes the method of gas chromatography, which is planned to be implemented in the environmental monitoring system of St. Petersburg. Characteristics of pollution of free air were calculated. Data of monitoring do not allow estimating the concentration of foul-smelling substances in the air. Complaints of the population about unpleasant smell often arise even in case of no excess of threshold permissible concentrations of the pollutants established in normative documents. The description of the method of gas chromatography for determining concentration of organic matters which is planned to be introduced in the system of environmental monitoring of St. Petersburg is given. Concentration values of benzene, a toluene, ethyl benzene, xylene isomers, phenol obtained during the experiment made in 2018 at parallel concentration measurements of above-mentioned substances at the stationary station of monitoring and mobile laboratory located near an estimated source of emissions are presented. Proposals on expansion of monitoring of organic matters with using the method of gas chromatography, introduction of automated systems of continuous measurement of concentration of organic matters, development of new and revision of existing measurement methods, including correctness of the applied ways of averaging and also perfecting remote control of devices are made.

Keywords: air monitoring, smell, chromatography, measurements, organic compounds, mobile laboratory.