УДК 658.38

ВОПРОСЫ ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА г. ТАМБОВА

© В.И. Вигдорович, Е.И. Вязовова

Vigdorovich V.I., Vyazovova N.V. Issues of chemical and ecological monitoring in Tambov. The concentration of several eco-toxicants such as NO_2 , SO_2 , C_mH_n , C_6H_5OH , HCl, HCOH and suspended substances was investigated in Tambov's atmosphere in 2002 to 2004. The influence of time of the day, weather conditions, wind speed and intensity of motor transport stream is considered on the actual concentration of polluters. The data obtained are discussed. Recommendations are proposed on how to reduce ecological tension in the atmosphere of Tambov and the oblast.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в целой серии работ, представленных в [1, 2], рассматривалась химическая сторона природоохранной ситуации в Тамбове и области. Современная экологическая обстановка в Российской Федерации обобщена в [2]. В настоящем сообщении рассмотрены элементы экологического мониторинга г. Тамбова за 2002-2004 гг. Конечно, мониторингом выполненные исследования можно назвать весьма условно, т. к. этот процесс предусматривает систематическую во времени оценку концентрации экотоксикантов, а не отдельную, в чем-то случайную, выборку. Тем не менее, сопоставление концентрации компонентов, в число которых вошли диоксиды азота и серы, фенол, хлористый водород, формальдегид и взвешенные вещества (пыль) за последние три года, представляет несомненный интерес. Изменение указанных загрязнений по годам, характеризующихся весьма различным токсикологическим действием, позволяет понять как динамику подъема химических производств, так и эффективность работы экологических служб по снижению экосоциальной напряженности.

В определенной мере токсикологическую опасность изученных загрязнителей характеризуют их предельно-допустимые концентрации (таблица 1).

Более подробно характер токсикологического действия загрязнителей, согласно [3, 4], приведен в таблице 2.

СО при вдыхании проникает в кровь, где обратимо связывается с гемоглобином, образуя карбгемоглобин. Равновесие

$$HbO + CO \leftrightarrow HbCO + \frac{1}{2}O_2$$

существенно сдвинуто вправо, что ведет к снижению кислородной емкости крови и развитию кислородной недостаточности. Вторичный эффект действия ${\rm CO}$ аналогичен механизму действия цианистых соединений — вызывает связывание внутриклеточных гемосодержащих ферментов дыхательной цепи с нарушением клеточного дыхания. Качественная оценка прогноза влияния ${\rm CO}$ на человека базируется, в первом приближении, на величине коэффициента K, представляемого в виде произведения

$$K = C_{\rm CO} \tau$$
,

где $C_{\rm CO}$, мг/м³ в воздухе, τ — продолжительность воздействия, ч. Если $K \leq 350$ — токсикологическое действие отсутствует; K = 700 — токсикологическое действие слабое. K = 1000 — наступает головная боль, тошнота. Например, $C_{\rm CO} = 100$ мг/л, тогда за 10 часов K = 1000 мг·ч/л.

ПДК_i, (мг/м³) загрязнителей

Вещество	ПДК*с.с.	ПДК _{р.з.}	ПДК _{м.р.}
NO ₂	0,085	2	20
SO_2	0,050	10	100
CO	3	20	200**
C_mH_n	1	10**	100**
C ₆ H ₅ OH	0,3	3**	30**
HCl	0,1	1**	10**
НСООН	0,003	0,03**	0,3**

*с.с. – среднесуточная, р.з. – рабочей зоны, м.р. – максимально разовая.

 ** — Рассчитано по формулам: ПДК $_{\rm p3}$ /ПДК $_{\rm c.c.}=10;$ ПДК $_{\rm Mp}$ /ПДК $_{\rm p3}=10.$

Таблица 2

Таблица 1

Характер токсикологического воздействия загрязнителей по [3]. Иное указано в таблице

Вещество	Характер воздействия									
Бещество	1*	2	3	4	5	6	7	8		
NO ₂	_	_	x [4]	x [4]	_	_	_	_		
SO ₂	_	_	x [4]	-	_	-	_	-		
C_mH_n	_	_	_	_	_	x [4]	_	_		
C ₆ H ₅ OH	-	X	X	_	-	x [4]	X	_		
HCl	_	_	X	X		-	_	_		
НСОН	X	X	_	_	_	_	_	-		

 1^* – канцерогенность; 2 – эмбриональная токсичность; 3 – воздействие на репродуктивные органы; 4 – острая токсичность; 5 – хроническая токсичность; 6 – нейротоксич-

ность; 7 – токсичность для окружающей среды; 8 – бионакопление

При контакте NO_2 с влажной поверхностью образуется смесь HNO_2 и HNO_3 , поражающая слизистые оболочки и альвеолярную ткань легких, что приводит к сложным рефлекторным расстройствам; при $C_{NO_2} \ge 4 \cdot 10^{-3}$ об.% – ведет к отеку легких. С всасыванием нитритов и нитратов в кровь наблюдается необратимое превращение гемоглобина в неспособный к переносу кислорода метаглобин с развитием кислородного гололания

Оксиды азота обладают выраженным токсикологическим действием на плод в период беременности, вызывают ожоги листовой пластины растений, способствуют коррозии строительных материалов.

Воздействие на организм углеводородов, компонентов бензинов, выражается в нарушении функционального состояния нервной системы, в том числе в наркотическом воздействии (особенно алканы).

При поступлении в организм человека SO_2 с вдыхаемым воздухом развиваются хронические риниты, воспаление слухового аппарата, хронические бронхиты с астматической компонентой.

В процессе вдыхания паров фенола в легких задерживается до 60...88 % вещества. Серьезный путь отравления – попадание на кожу, т. к. карболовая кислота способна аккумулироваться в тканях.

Вдыхание взвешенных веществ (пыль) опасно, прежде всего, потому, что твердые частицы с высокоразвитой поверхностью являются эффективным адсорбентом. С ними в организм вводятся как адсорбат высокотоксичные, а часто и канцерогенные вещества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Заборы воздуха для оценки концентрации экополютантов проводились в следующих пунктах г. Тамбова:

- П. 1. Район Тамбовской ТЭЦ.
- П. 2. Комсомольская площадь.
- Π . 3. Перекресток улиц Мичуринской и Пролетарской.
 - П. 4. Новый автовокзал (ул. Киквидзе, д. 34).
- П. 5. Перекресток улиц Октябрьской и Пролетарской.
 - П. 6. Перекресток улиц Базарной и Октябрьской.
- П. 7. Перекресток улиц Базарной и Интернациональной.

Рассчитывали среднюю величину по 5–6 параллельным результатам. В ряде случаев проводили статистическую обработку по методике малых выборок [5] с доверительной вероятностью $\alpha=0,95$. Оценку содержания NO_2 проводили улавливанием вещества раствором иодида калия с последующим фотометрическим определением с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином. SO_2 улавливали раствором Рихтера с последующим турбидиметрическим определением сульфат-иона хлоридом бария. Оценку концентрации CO осуществляли с использованием газоанализатора «Палладий-3».

Фенол улавливали из воздуха раствором карбоната натрия с последующим фотоколориметрированием азокрасителя — продукта взаимодействия C_6H_3OH с диазотированным паранитроанилином. Для оценки

содержания хлористого водорода газовые выбросы

пропускали через поглотительные приборы, содержащие дистиллированную воду с последующим турбидиметрическим определением с нитратом серебра в азотнокислой среде. В присутствии заметных примесей H_2S , CS_2 , SO_2 методика усложнялась.

Формальдегид улавливали из атмосферного воздуха раствором серной кислоты с последующим фотометрированием с фенилгидразингидрохлоридом и хлорамином Б образующегося соединения, характеризующегося розовым окрашиванием в водной среде. Для анализа использовали смесь фенилгидразида с этанолом. Воздух аспирировали посредством прибора Рихтера.

Концентрацию углеводородов в воздухе оценивали хроматографически, адсорбент — цветохром 3К по ТУ 6-09-06-683-75 с 10 мас.% нитрилотрипропилнитрила. Температура термостата — 90 °С, детектора — 100 °С, калибровка по гексану. Уловленную посредством фильтра массу взвешенных частиц оценивают гравиметрированием. Отбор проводили посредством пробоотборного переносного устройства ПУ 3Э.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Концентрация диоксида азота существенно варьируется по пунктам отбора (рис. 1). Причем места с максимальным содержанием NO_2 по годам меняются. Так, в 2002 году максимум NO_2 зафиксирован на Комсомольской площади, в 2003 — перекресток улиц Базарной и Интернациональной с превышением $\Pi Д K_{c.c.}$, в 2004 — на перекрестке Базарной и Октябрьской.

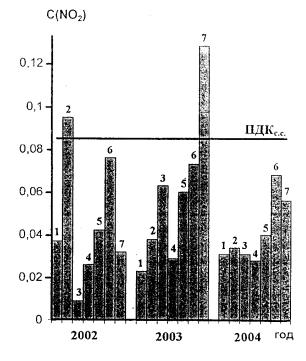


Рис. 1. Концентрация диоксида азота на различных участках отбора проб в 2002–2004 гг. 1. Район Тамбовской ТЭЦ. 2. Комсомольская площадь. 3. Перекресток улиц Мичуринской и Пролетарской. 4. Район «Нового» автовокзала. 5. Перекресток улиц Октябрьской и Пролетарской. 6. Перекресток улиц Базарной и Октябрьской. 7. Перекресток улиц Базарной и Интернациональной / Π ДK_{с.с.} Горизонтальная черта – Π ДK_{с.с.}

Это однозначно указывает на то, что подобные одиночные замеры нецелесообразны для поиска наиболее экологических опасных (по NO₂) пунктов г. Тамбова, но их совокупность достаточно объективно отражает отсутствие серьезных проблем с этим экотоксикантом. Вместе с тем, для объективного выявления экоопасных участков г. Тамбова необходимо проводить систематический мониторинг (три раза в день) длительное время с учетом солнечных безветренных и дождливых дней, учитывая и варьируя скорость ветра. С этой целью необходимы замеры на одних и тех же пунктах при приблизительно одинаковых погодных условиях и различной скорости ветра. Такой мониторинг требует установки автоматических записывающих устройств, либо расхода большого количества химических реактивов и рабочего времени. «Мы» всегда стараемся экономить на оценке экологической обстанов-

Существенно более неблагоприятная ситуация наблюдается с SO₂ (рис. 2). Практически на всех пунктах наблюдения имеет место двукратное и более превышение ПДК_{с.с.} (SO₂). Встречаются практически катастрофические выбросы, ведущие, как это видно по 2003 г., к (19–29) ПДК $_{\rm c.c.}$. Весьма характерна картина – в виде (4-5) ПДК_{с.с.}. Причем можно было бы ожидать выброс с Тамбовской ТЭЦ, но в данном случае - не она виновник подобных явлений. Вместе с тем, это выброс именно от стационарных источников, т. к. такого всплеска концентрации SO₂ не может дать автомобильный транспорт. Одновременно подобная картина - результат безответственности, отсутствия должной гражданской позиции как соответствующих хозяйственных руководителей, так и контролирующих чиновников от экологии.

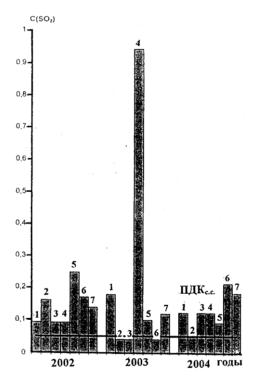


Рис. 2. См. подпись к рис. 1 применительно к концентрации диоксида серы

Близкая к SO_2 , хотя и несколько более мягкая ситуация наблюдается по CO (рис. 3). Особенно это характерно для 2002 г. Наблюдаемые результаты удовлетворительно коррелируют с выявленными нами ранее [2, 3]. Имеющее место снижение $C_{\phi a \kappa \tau}(CO)$ до $2\Pi J K_{c.c.}$ в 2004 г. не является объективным. Оно связано с выбором времени забора воздуха. Наиболее благополучные результаты, а именно порядка $2\Pi J K_{c.c.}$ по CO, наблюдаются в интервале 13–14 часов дня [1, 6]. В более ранние и поздние часы отмечается быстрое возрастание $C_{\phi a \kappa \tau}$ монооксида углерода. Это еще раз указывает на необходимость проведения почасового мониторинга.

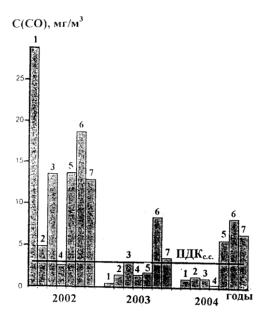


Рис. 3. См. подпись к рис. 1 применительно к монооксиду углерода

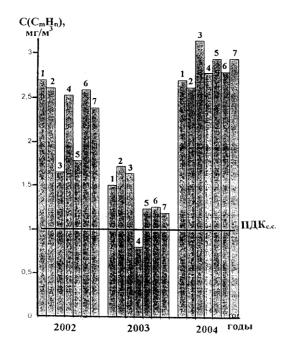


Рис. 4. См. подпись к рис. 1 применительно к C_mH_n

Характер изменения по годам концентрации углеводородов в г. Тамбове показан на рис. 4. Увеличивающийся выброс C_mH_n может быть обусловлен как ростом единиц автотранспорта и недожогом им топлива, так и увеличением производственных мощностей. Наблюдаемый минимум, характерный для 2003 г., с этих позиций не объясним, так как оба указанных фактора за рассматриваемый период могли только усиливаться. Данные рис. 4 обусловлены в части 2003 г. неудачным временем отбора проб или соответствующими погодными условиями.

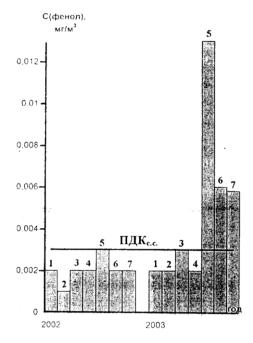


Рис. 5. См. подпись к рис. 1 применительно к C_6H_5OH

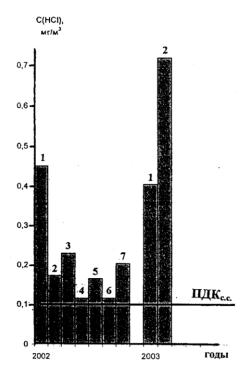


Рис. 6. См. подпись к рис. 1 применительно к НС1

Результаты измерения в воздухе $C_{\phi \text{акт}}$ фенола (рис. 5) представляют интерес в том плане, что выброс этого токсичного продукта (2-й класс опасности) часто приводит к существенному превышению ПДК_{с.с.} (пункты 5–7 в 2003 г.). Вместе с тем, улавливание C_6H_5OH , как продукта выброса, прежде всего от стационарных источников, не представляет труда. Нужна лишь соответствующая воля и гражданская позиция.

По хлористому водороду представлены более ограниченные экспериментальные результаты. По 2004 г. на момент написания работы данные по HCl отсутствовали, а в 2003 г. на момент взятия пробы в пунктах 3–7 он в воздухе практически не наблюдался (рис. 6).

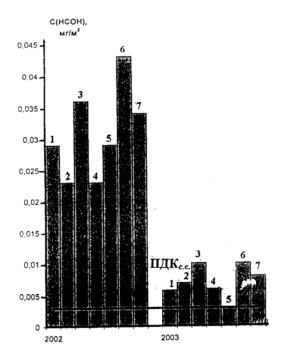


Рис. 7. См. подпись к рис. 1 применительно к НСОН

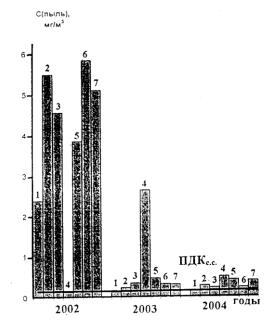


Рис. 8. См. подпись к рис. 1 применительно к взвешенным веществам

Вернемся к ранее высказанному утверждению относительно влияния времени суток и погодных условий на результаты оценки $C_{\phi a \kappa \tau}$ экотоксикантов. С этой целью сопоставим данные пробы рис. З за 2004 г. по пункту 2 (Комсомольская площадь) с результатами рис. 9. На нем тоже приведены $C_{\text{факт}}(\text{CO})$, полученные на пункте 2. Однако, если в первом случае (рис. 3) $C_{\text{факт}}(\text{CO})$ составляла порядка 0,33ПДК_{с.с.}, то во втором, когда приведены данные анализа проб за 2 недели, $C_{\text{факт}}(\text{CO})$ временами превышает ПДК_{с.с.}(CO) в 2,6–4,0 раза. Следовательно, формально ошибка или точнее разброс эксперимента составляет от 8 до 12 раз. Снижается же концентрация монооксида углерода ниже его ПДКс.с. только во время дождя (рис. 9). Эти данные полностью коррелируют с приведенными одним из авторов ранее [1, 6], хотя получены в совершенно иное время года. Из этих соображений вытекают, по крайней мере, три вывода:

- 1. Если чиновники от экологии хотят продемонстрировать активную работу по улучшению экологической ситуации в Тамбове и области, они должны:
- рекомендовать брать заборы проб воздуха как можно реже;
- считать наиболее подходящими временами года для отбора проб наиболее дождливые;
- указывать на целесообразность брать пробы воздуха сразу после окончания дождя.
- Чем реже будут проводиться отборы проб, тем выше режим экономии финансовых средств, направляемых на улучшение экологической обстановки и тем эффективнее работа чиновников от экологии.
- Не следует допускать проведения оценки концентрации экотоксикантов в г. Тамбове независимыми лицами, даже если уровень используемых ими методик не уступает, а, возможно, и превосходит гостированные, используемые некоторыми сертифицированными организациями.

Только вот не ясно, согласятся ли с такими рекомендациями жители г. Тамбова и Тамбовской области.

Все сказанное относительно СО, в полной мере относится и к углеводородам. Чтобы в этом убедиться, достаточно сопоставить рис. 4 (данные за 2004 г. на пунке 2) и рис. 10. Правда, следует отметить, что в этом случае на рис. 4 приведены более объективные результаты, т. к. $C_{\phi \text{акт}}$ порядка 2,5ПДК $_{\text{с.c.}}(C_m H_n)$, но тем не менее она часто реально заметно выше, достигая $C_{\phi \text{акт}}(C_m H_n) > 4$ ПДК $_{\text{с.c.}}(C_m H_n)$. Опять, как легко видеть, $C_{\phi \text{акт}}^{\text{min}}$ наблюдается в тот момент, когда идет дождь, или сразу после него. Так что все ранее предложенные рекомендации остаются в силе.

Интересно было оценить влияние скорости ветра υ на концентрацию экополютантов. Априори можно было ожидать существенную зависимость $C_{\phi \text{акт},\ i}$ от υ . Действительность превзошла все наши ожидания. Экстремумы на соответствующих зависимостях в координатах $C_{\phi \text{акт}}(\text{CO})$, τ ; $C_{\phi \text{akr}}(\text{C}_m \text{H}_n)$, τ и υ , τ совпадают во времени (рис. 11а и 11б). τ – время суток. Только, если

на первой зависимости наблюдается максимум, на второй — минимум, что, кстати говоря, представляется вполне очевидным. Но всякая очевидность в химии и экологии, а эти две самостоятельные науки тесно связаны, требует экспериментального подтверждения или отрицания.

Несомненный интерес представляет и связь интенсивности потока машин с фактической концентрацией экополютантов в воздухе. Оказалось что ход зависимостей в координатах $C_{\phi \text{акт}}(\text{CO})$, τ ; $C_{\phi \text{akr}}(\text{C}_m \text{H}_n)$, τ , с одной стороны, и υ , τ , с другой, вполне симбатен (рис. 12а, рис. 12б). Таким образом, экспериментально подтверждена еще одна очевидность: рост потока автотранспорта способствует повышению $C_{\phi \text{akr}}$ экотоксикантов.

Отсюда дополнительно вытекают две рекомендации чиновникам от экологии:

- 4. Заборы проб воздуха для анализа должны браться в период наиболее ветреной погоды, а еще лучше во время резких порывов ветра, особенно в бурю, сопровождаемую проливным дождем.
- 5. Пробы воздуха нужно брать во время наименьшего потока машин, когда водители преимущественно обедают, т.е. приблизительно в $12^{30}-13^{30}$ по Земным суткам.

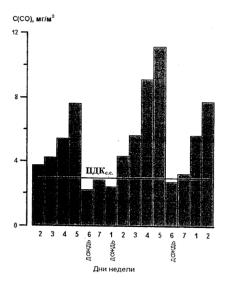
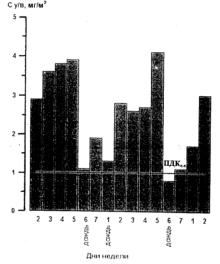


Рис. 9. Фактическая концентрация СО с 23.04.2004. по 06.04.2004. Пробоотбор с 9^{30} до 10^{30} на Комсомольской площади с у/в, мг/м³





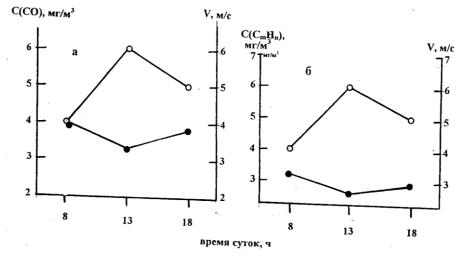


Рис. 11. Связь $C_{\phi \text{акт}}(\text{CO})$ (а) и $C_{\phi \text{акт}}(\text{C}_m \text{H}_n)$ (б) со скоростью ветра и временем суток

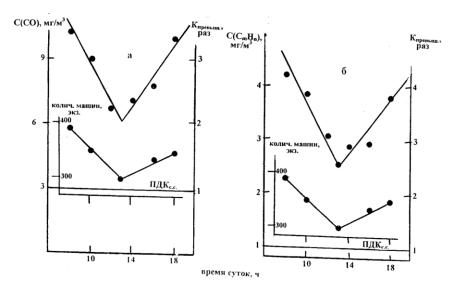


Рис. 12. Связь $C_{\phi \text{акт}}(\text{CO})$ (а) и $C_{\phi \text{акт}}(\text{C}_m \mathbf{H}_n)$ (б) с интенсивностью потока автотранспорта и временем суток

выводы

- 1. Заборы проб воздуха на анализ для получения объективных результатов следует брать в определенное время суток, которое необходимо строго регламентировать региональными нормативными документами. Наиболее подходящее время: $8^{00} 9^{00}$ или $17^{00} 18^{00}$.
- 2. Дождливая погода ведет к резкому снижению $C_{\phi \text{акт}}$ экополютантов, этому же способствует уменьшение потока машин и повышение скорости ветра.
- 3. Для объективной оценки экологической ситуации в регионе необходимо проведение соответствующих химических анализов независимыми организациями. Их создание не представляет труда, а централизованное финансирование потребуется только в первый год функционирования таких служб с последующим пере-

ходом на самофинансирование и возвратом ранее полученных средств.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Вигдорович В.И., Пантелеев О.Е. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2003. Т. 8. № 5. С. 814-820.
- Вигдорович В.И., Пантелеев О.Е. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2004. Т. 9. № 2. С. 181-187.
- Кенуорси Л. Как убедить предприятие уменьшить количество промышленных отходов? М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1995.
- Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Экология. Химические аспекты и проблемы. Ч. 2. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 1995.
- Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
- Вигдорович В.И., Слободина А.М. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. Вып. 6. С. 201-206.

Поступила в редакцию 18 августа 2004 г.