

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

А.Д. Кондратьев, Т.В. Королева

Экологический мониторинг является обязательным условием обеспечения безопасности ракетно-космической деятельности. Важнейшим элементом мониторинга является правильный выбор методов количественного химического анализа отобранных проб объектов окружающей среды и соблюдение необходимых требований при их проведении. В настоящей статье рассматриваются актуальные аспекты аналитического обеспечения работ при экологическом мониторинге деятельности космодрома Байконур, приводится анализ требований и подходов, позволяющих оптимизировать затраты на химико-аналитические работы.

Ключевые слова: ракетно-космическая деятельность, экологический мониторинг, количественный химический анализ.

В соответствии с Законом Российской Федерации «О космической деятельности» одним из принципов космической деятельности является обеспечение безопасности и охраны окружающей природной среды (статья 4), а обязательным условием безопасности является обеспечение уровня допустимых антропогенных нагрузок на окружающую среду (статья 22). Ответственность и общее руководство работами по обеспечению безопасности космической деятельности возлагаются на уполномоченный орган исполнительной власти – Федеральное космическое агентство (Роскосмос). Основным элементом экологического мониторинга является экологический мониторинг ракетно-космической деятельности (РКД). Приказом Федерального космического агентства головным предприятием по экологическому мониторингу объектов наземной космической инфраструктуры космодрома Байконур определено Федеральное государственное унитарное предприятие «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры». По заказу

Роскосмоса создана система экологического мониторинга, в рамках которой функционируют аналитические лаборатории, обеспечивающие выполнение количественных химических анализов объектов окружающей среды и контроль выбросов и сбросов загрязняющих веществ. От того, насколько качественно и оперативно выполняются химические анализы, зависит

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2015

результат мониторинга, который ложится в основу принятия решений и реализации мероприятий, направленных на улучшение экологической обстановки на объектах наземной космической инфраструктуры. Качество работы аналитических лабораторий определяется рядом факторов: наличием современного оборудования и приборов, применением оптимальных методик, соответствующих поставленным задачам, квалификацией персонала и системой внутреннего контроля качества анализов.

К наземной инфраструктуре космодрома Байконур относится позиционный район, где располагаются объекты, предназначенные для сборки и подготовки ракет-носителей, разгонных блоков, космических аппаратов и осуществления пусков, а также районы падения отделяющихся частей ракет-носителей (ступеней, головных обтекателей, хвостовых отсеков) [2]. При осуществлении экологического мониторинга космодрома Байконур решаются две основные задачи: контроль источников загрязнения на предмет соблюдения установленных нормативов и оценка состояния (степени благополучия) объектов окружающей среды. Контроль источников предполагает определение в отобранных пробах концентраций загрязнителей, для которых установлен норматив. При оценке состояния объектов окружающей среды учитывается не только содержание определенных загрязнителей, но и ряд параметров, характеризующих состояние объекта в целом. В связи с этим определяемые параметры в системе экологического мониторинга ракетно-

космической деятельности (РКД) условно разделяются на специфические и неспецифические [3,7]. К специфическим параметрам отнесены загрязнители, характерные для РКД – несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и продукты его трансформации (нитрозодиметиламин (НДМА), тетраметилтетразен, формальдегид и др.), а также углеводородные горючие. Поскольку поступление специфических загрязнителей в экосистемы может оказывать влияние на их свойства [1,4,6,7], для оценки изменения, в частности, свойств почв используется группа неспецифических параметров: содержание нитрат- и нитрит-ионов, иона аммония, показатели почвенной кислотности (актуальная почвенная кислотность (величина pH) и потенциальная почвенная кислотность (обменная и гидrolитическая)), содержание суммарных нефтепродуктов и бензапирена. Для проб природных вод (снега) неспецифическими параметрами являются: содержание нитрат- и нитрит-ионов, иона аммония, величина pH, содержание суммарных нефтепродуктов и бензапирена, химическое потребление кислорода.

В настоящей статье не рассматриваются загрязнители общепромышленных объектов космодрома, таких как котельные, дизельные станции, транспорт, так как контроль подобных источников осуществляется установленным порядком и не требует особого подхода.

Получение объективного результата о содержании загрязнений в объектах окружающей среды или в выбросах и сбросах, осуществляемых на объектах наземной космической инфраструктуры, возможно только при условии соблюдения установленных правил на всех стадиях количественного химического анализа. Первым этапом, на который очень часто обращается недостаточно внимания, является *отбор проб*. При отборе проб объектов окружающей среды необходимо обеспечить их репрезентативность, то есть количество проб и места отбора должны обеспечить объективность оценки состояния среды. Целью проведения различных исследований на объектах инфраструктуры космодрома определяется площадной или локальный тип отбора проб. Так при работе в районах падения ступеней ракет-носителей пробы почв и растений могут отбираться по сетке разного масштаба с отбором проб с

площади 1-10 кв.м., а на участках выявленного техногенного загрязнения – точечные пробы. Пробы снега также отбираются двумя способами: для контроля аэрогенной поставки загрязнителей в момент пуска ракеты-носителя отбирается поверхностная проба (до 2 сантиметров глубиной) с заданной площади, а для оценки техногенного воздействия за зимний период в конце зимнего сезона отбирается керн на всю глубину снежного покрова. На объектах космодрома при отборе газов, выбрасываемых в атмосферу, и сточных вод в обязательном порядке учитываются режим работы оборудования и погодные условия.

Следующим важным этапом аналитических работ является соблюдение условий *хранения (консервации) и транспортировки* отобранных проб. Пробы природных вод на объектах наземной космической инфраструктуры отбираются в стеклянную тару темного стекла до полного заполнения и доставляются в лабораторию в день отбора. При отсутствии этой возможности пробы подлежат консервации и помещаются в холодильник, но не более чем на трое суток со времени отбора, так как применение консервирующих средств полностью не предохраняет определяемое вещество или саму среду от изменений. При этом универсального консервирующего средства не существует, поэтому для анализа отбирают несколько проб, каждую из которых консервируют, добавляя соответствующие реактивы. Хранение проб природных вод, в том числе содержащих следовые количества анализируемых веществ, осложнено проблемой их потерь за счет разрушения под действием кислорода, света и других факторов внешней среды. При отборе проб снега отдельно анализируется снеговая вода и сухой остаток (фильтрат), который определяется из всего объема пробы. Требования по транспортировке и хранению проб аналогичны требованиям к пробам поверхностных вод.

Отбор проб почвы для анализа на наличие летучих загрязнителей (керосин, несимметричный диметилгидразин, формальдегид) проводится таким образом, чтобы исключить потери за счет испарения и биоразложения. Пробы помещаются в герметичные контейнеры из инертного материала, исключающие доступ света, до полного их заполнения. В соответствии с существующими общими требованиями к

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

отбору проб почвы (ГОСТ 17.4.3.01-83 - СТ СЭВ 3847-82) упаковку, транспортирование и хранение проб осуществляют в зависимости от цели и метода анализа. Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ, доставляют в лабораторию и сразу анализируют. При определении органических загрязнителей пробы почвы также анализируют как можно раньше в естественно-влажном состоянии (ГОСТ Р ИСО 14507-2011). Максимальное время хранения проб легко испаряемых веществ без доступа света и при температуре 4°C не должно превышать трех суток.

Пробы почвы для химического анализа инертных веществ, при невозможности анализа в течение одних суток, высушивают до воздушно-сухого состояния и хранятся в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре. Проба не позднее, чем через сутки должна быть высушена в защищенном от солнца месте при температуре не выше 30°C до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180-84.

Наибольшие проблемы возникают при хранении проб растений для определения в них реакционноспособных загрязнителей (НДМГ, НДМА). Биологические процессы, протекающие в растениях, обуславливают их переменный состав, отражающийся на достоверности контроля загрязненности их внутренней среды. При этом химические превращения даже одного компонента образца могут приводить к изменению относительных концентраций загрязняющих веществ и, следовательно, к неправильным результатам анализа. Высушивание растительных образцов до абсолютно-сухого веса для проведения анализа недопустимо, так как нарушается растворимость и физико-химические свойства многих органических соединений. Снижения скорости реакций можно добиваться работой со свежими растениями на холоде в климатокамере (+4°C), а также кратким хранением в бытовом холодильнике. При экологическом мониторинге РҚД эта проблема особенно актуальна для всех азот-содержащих веществ. Пробы растений должны доставляться в лабораторию в день отбора, где они должны быть отмыты от почвенного загрязнения и проанализированы. В случае невозможности провести анализ сразу, пробы должны быть просушены, упакованы в матерчатые или бумажные мешки и

помещены в холодильник на срок не более 12 часов. Ни в коем случае нельзя помещать отобранные образцы растений на длительное время в закрытые пластиковые емкости.

В биопробах, как правило, определяется содержание токсичных загрязнителей используемых в ракетной технике. Чаще всего определяется НДМГ и НДМА. Анализы могут проводиться в мышечной ткани, крови, моче, молоке. Мышечная ткань отбирается из середины образца и должна либо сразу направляться в лабораторию в течение 2-3 часов, либо замораживаться и перевозиться в замороженном виде. Жидкие биопробы хранятся в холодильнике не более суток.

Пробоподготовка, являющаяся составной частью анализа, должна обеспечить максимальное извлечение искомого загрязнителя из образца, исключение химических процессов его превращения или синтеза схожих веществ. При выборе методов пробоподготовки образцов почвы необходимо учитывать, что извлечение загрязнителя с использованием реагентов так же, как и применение дериватизации может давать ложный результат за счет нежелательных реакций. При извлечении загрязнителя с использованием реагентов и дериватизации проконтролировать результат можно проведением анализа «чистой пробы», имеющей аналогичные свойства [5].

Количественный химический анализ должен достоверно идентифицировать искомое вещество и его количественное содержание (концентрацию). Основными характеристиками при этом являются чувствительность (нижний предел обнаружения) и суммарная ошибка количественного определения. В экологическом мониторинге РҚД предпочтительно использование прямых методов химического анализа и методов концентрации, которые не допускают превращение исходного загрязнителя. В этом случае достичь требуемой чувствительности химического анализа возможно применением самых современных приборов. При выборе метода анализа необходимо учитывать количество проб. Проведение сложных (трудоемких) химических анализов в небольшом количестве целесообразно осуществлять максимально достоверными методами. При наличии большого количества проб, особенно требующих получения результатов в сжатые сроки, целесообразно

сначала провести скрининговый анализ, который позволит достоверно отсеять нулевые пробы, а оставшиеся после этого пробы подлежат анализу более достоверным методом.

При осуществлении экологического мониторинга РКД для определения НДМГ в почве используются МВИ №40-03, №81-05 и №109-08, для определения НДМГ в воде – МВИ №28-04 и №57-05. НДМА в почве определяется по МВИ №103-08, в воде – по МВИ №102-08; формальдегид в почве - по ПНДФ 16.1:2.3:3.45-05, в воде – по ГОСТ 55227-2012. Углеводородное горючее керосин Т1 в почве определяется по МВИ №33-01.

Для определения неспецифических параметров в почве наиболее часто используются следующие методики: ПНД Ф 16.1.8-98 (нитрат- и нитрит-ион), ГОСТ 26489-85 (обменный аммоний), ГОСТ 26423-85 (рН водной вытяжки), ГОСТ 26212-91 (гидролитическая кислотность), ГОСТ 26484-85 (обменная кислотность), ПНД Ф 16.1:2.21-98 (нефтепродукты), МУК 4.1.1274-03 (бензапирен).

В пробах воды (снега) неспецифические параметры определяются по МВИ №4-99 и ПНД Ф 14.1:2:4.132-98 (нитрат-ион), ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 (нитрит-ион), ПНД Ф 14.1:2.1-95, ПНД Ф 14.1:2:4.262-10 (ион аммония), ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (рН), ПНД Ф 14.1:2:4.128-98, ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 (нефтепродукты), ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 (бензапирен), ПНД Ф 14.1:2.100-97 (ХПК).

В качестве подтверждения важности правильной организации аналитических работ можно привести ряд примеров, когда отсутствие должного контроля могло привести к негативным последствиям. В девяностых годах прошлого столетия, когда широкой гласности был предан факт использования территорий Алтае-Саянского региона для приема вторых ступеней ракеты-носителя «Протон», региональные власти организовали обследование населенных пунктов Республики Алтай с целью определить наличие загрязнения почвы несимметричным диметилгидразином. Пробы почвы отбирались в сельских населенных пунктах, где содержалось большое количество скота, и в почве было много органических удобрений. Количественный химический анализ отобранных проб выполнялся по методике на основе фотоколориметрического анализа,

разработанной для применения на производственных площадках и не учитывающей в качестве мешающего фактора высокое содержание органических веществ. В результате использования неселективной методики химического анализа ошибочно было установлено большое количество проб почвы со значимыми количествами несимметричного диметилгидразина. По результатам этих исследований появились публикации в местной прессе о том, что две трети территории Республики Алтай загрязнены ракетным топливом. Благодаря оперативному вмешательству Роскосмоса было организовано дополнительное обследование этих населенных пунктов с привлечением специалистов Географического и Химического факультетов МГУ им. М.В. Ломоносова, и на основе современных методов химического анализа получены данные, опровергающие наличие каких-либо загрязнений почвы в результате ракетно-космической деятельности на данной территории.

В 2008-2009 годах при проведении исследований на территории Республики Казахстан в районе аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» вблизи г. Жезказган отбирались пробы растений, которые затем транспортировались в г. Алматы для проведения химического анализа на наличие нитрозодиметиламина. Во всех отобранных пробах был обнаружен загрязнитель, а зона «загрязнения» растений нитрозодиметиламином неуклонно расширялась по мере проведения исследований. При этом в почве НДМА, как правило, отсутствовал. В результате дополнительных исследований с участием специалистов Географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова было установлено, что длительная транспортировка проб в ненадлежащих условиях приводила к разложению тканей растений и появлению нитрозодиметиламина в результате гниения. Контрольные обследования растительности с места аварии с соблюдением условий отбора и хранения проб не подтвердили наличия загрязнения НДМА.

Таким образом, можно утверждать, что результаты экологического контроля и мониторинга в значительной степени зависят от совершенства принципов химико-аналитического обеспечения работ. Опыт работы авторов в данной сфере с 2000 года и

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

по настоящее время показал, что при выборе методов исследований практически индивидуально, в каждом случае, необходимо корректировать подходы к методам исследования. При выполнении научно-исследовательских работ по изучению процессов, происходящих в объектах окружающей среды после попадания в них техногенных загрязнителей ракетно-космической деятельности, могут использоваться любые методы анализа, в том числе не входящие в область аккредитации лабораторий. Например, в настоящее время часто применяются газовые или жидкостные хромато-масс-спектрометры с идентификацией загрязнителей по библиотеке данных. Однако, при внедрении полученных результатов для получения определенных показателей или подтверждения установленных норм природопользования необходимо наличие протоколов количественного химического анализа, соответствующих области аккредитации лаборатории. Практика последних лет подтверждает необходимость непрерывного совершенствования методов количественного химического анализа. Данная потребность обусловлена, как тенденцией ужесточения экологических требований к космической технике, так и потребностью изучения механизма воздействия экотоксикантов на объекты окружающей среды с целью оптимизации природопользования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касимов Н.С., Кречетов П.П., Королева Т.В. Экспериментальное изучение поведения ракетного топлива в почвах // Доклады Российской Академии наук. — 2006. — Т. 408, № 5. — С. 668–670.
2. Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В., Черницова О.В. Космодром «Байконур» как объект природопользования. М.: Пеликан, 2008. 175 с.
3. Королева Т.В., Черницова О.В., Шарапова А.В. и др. Почвенно-геохимическая характеристика горно-тундровых ландшафтов районов падения отделяющихся частей ракет-носителей // Сибирский экологический журнал. — 2014. — № 2. — С. 183–191
4. Кречетов П.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Черницова О.В. Экспериментальное изучение буферности почв к воздействию несимметричного диметилгидразина // Доклады Российской Академии наук. — 2014. — Т. 455, № 3. — С. 337–341.
5. Смоленков А.Д., Смирнов Р.С., Родин И.А. и др. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах. // Журн. аналит. химии. — 2012. — Т. 67, № 1. — С. 9–16.
6. Ушаков В.Г., Шпигун О.Н., Старыгин О.И. Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды // Ползуновский вестник. — 2004. — №4. — С. 177-184.
7. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы/под ред. Н.С. Касимова, О.А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011. 472 с.

Кондратьев А.Д. - кандидат химических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры», monitoring@roscosmos.ru,

Королева Т.В. - кандидат географических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, korolevat@mail.ru.