

# ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ЮЖНО-САХАЛИНСКА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема качества атмосферного воздуха является одной из актуальнейших на сегодняшний день. Город Южно-Сахалинск на протяжении многих лет остается городом с очень высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха. Некоторые вредные вещества содержатся в количествах, превышающих норму в несколько раз. Формальдегид является одним из таких веществ.

### Характеристика формальдегида

#### *Физико-химические свойства*

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) —  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ .

Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде. Температура плавления равна  $-118^\circ\text{C}$ , температура кипения  $-19^\circ\text{C}$ . Ядовит, вызывает свертывание белковых веществ, полимеризуется в параформ  $[-\text{CH}_2\text{O}-]_n$  — твердый полимер формальдегида ( $n=8-100$ ) (Грушко, 1986).

Средняя продолжительность жизни формальдегида в атмосфере существенно зависит от погодных условий. На  $30^\circ$  с. ш. она равна 3 часам, но может быть более длительной при высокой солнечной интенсивности и меньше — при облачности.

#### *Источники эмиссии формальдегида в атмосферу*

Среди вредных веществ, содержащихся в атмосфере городов, важное место занимает формальдегид. В промышленности он образуется при неполном сгорании жидкого топлива, при изготовлении искусственных смол, пластических масс, при выделке кож и т. д. В атмосферу формальдегид поступает также в смеси с другими углеводородами от предприятий деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной, химической и нефтехимической промышленности, цветной металлургии, транспорта и др.

Как показывают исследования, формальдегид поступает в атмосферу не только от промышленных источников и природных источников, но и образуется в результате реакции окисления углеводородов, содержащихся в больших количествах в выбросах автотранспорта.

1.  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$
3.  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$
4.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$

В атмосфере присутствует большое число неметановых углеводородов. Эти углеводороды могут также способствовать образованию формальдегида (Benning, Wahner, 1998).

Выше описанные химические реакции усиливаются в атмосфере при высокой интенсивности солнечной радиации.

Южно-Сахалинск – город с населением около 180 тысяч, практически не имеющий крупных предприятий, основным источником эмиссии формальдегида является автотранспорт.

### *Влияние на человека*

Величина среднесуточной предельно допустимой концентрации (ПДКс.с.) для атмосферного воздуха населенных пунктов, утвержденная Министерством здравоохранения Российской Федерации, равняется  $0,003 \text{ мг/м}^3$  (Перечень и коды веществ..., 2000).

Формальдегид является веществом второго класса опасности, оказывает раздражающее действие на организм человека, обладает общей токсичностью. При концентрациях существенно выше ПДК, формальдегид действует на центральную нервную систему, особенно на зрительные бугры и сетчатку глаз (Lowe, Schmidt, 1983). При острых отравлениях характерно раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, резь в глазах, першение в горле, кашель, боль и чувство давления в груди, удушье. При хроническом воздействии оказывает аллергенное, канцерогенное, мутагенное влияние (Грушко, 1986).

## **ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРЕ ЮЖНО-САХАЛИНСКА**

Наблюдения за концентрациями формальдегида проводятся в 112 городах России на 222 станциях. Результаты измерений указывают, что формальдегид существенно загрязняет воздух крупнейших городов. Средняя за год по России концентрация составляет  $0,008 \text{ мг/м}^3$ , что выше ПДК среднесуточного почти в 3 раза (Ежегодник... Российской Федерации, 2003). В Южно-Сахалинске также проводятся постоянные наблюдения за содержанием формальдегида в атмосфере. При этом наблюдается постоянный повышенный фон данного загрязняющего вещества (Ежегодник... Сахалинского УГМС, 2003).

В г. Южно-Сахалинске среднегодовая концентрация формальдегида за период наблюдения с 2000 по 2003 г. составила  $0,019 \text{ мг/м}^3$  (6,3 ПДК), что почти в 2,4 раза больше чем по России.

Для изучения годового хода были использованы среднегодовые и среднемесячные концентрации формальдегида за 2000–2003 гг.

За рассматриваемый период уровень загрязнения атмосферного воздуха метаналем постоянно находился выше ПДК. Максимальные значения концентраций формальдегида отмечаются в период март – октябрь. В зимнее время содержание муравьиного альдегида в атмосфере Южно-Сахалинска относительно понижается, при этом оставаясь выше ПДК (рис. 1).

Характер годового хода концентрации формальдегида в атмосфере Южно-Сахалинска не имеет четко выраженного постоянного сезонного максимума, как в городах Сибири и европейской части РФ, где ежегодно уровень загрязнения воздуха метаналем достигает наивысших величин в июне-сентябре (рис. 2–6).

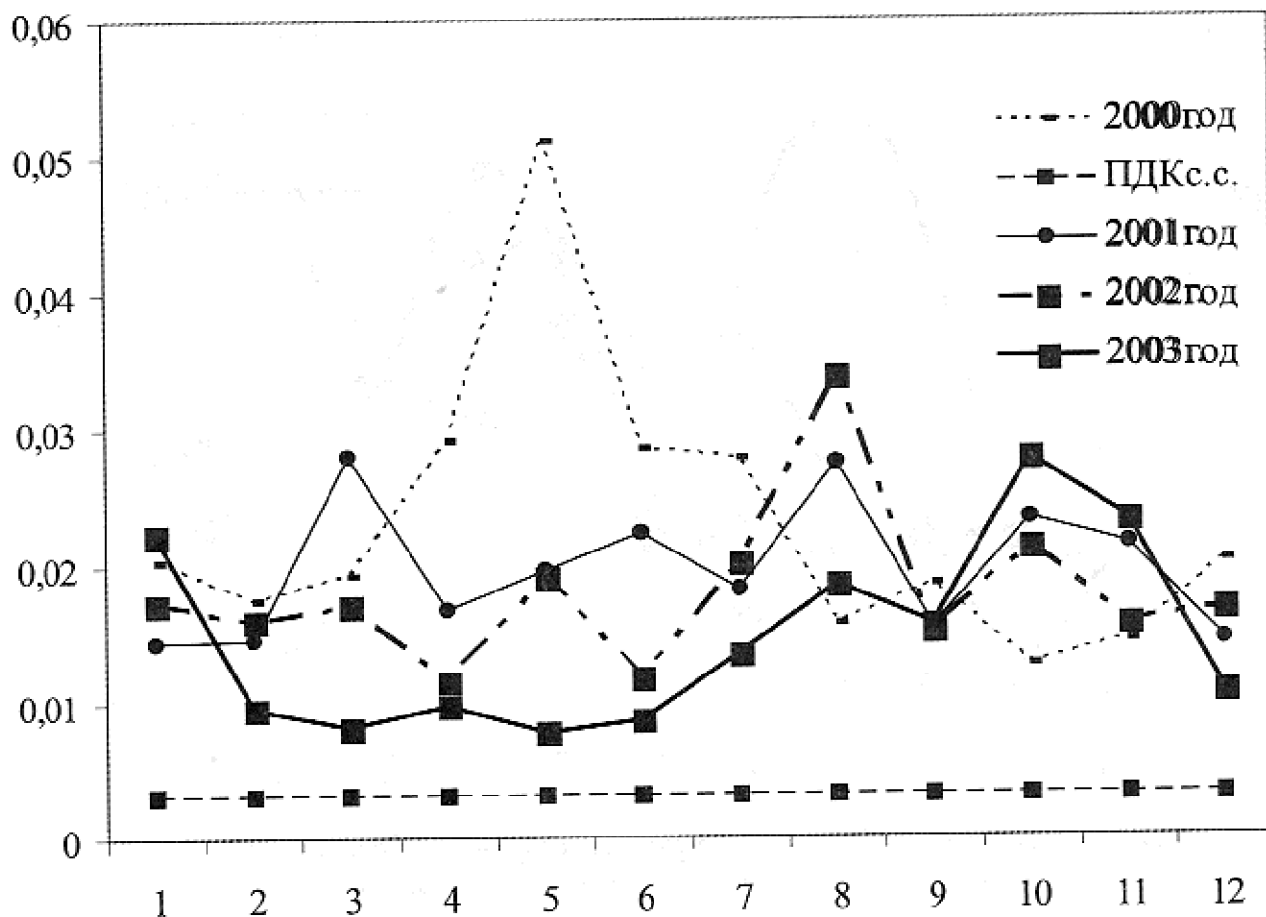


Рис. 1. Годовой ход концентраций формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Южно-Сахалинске

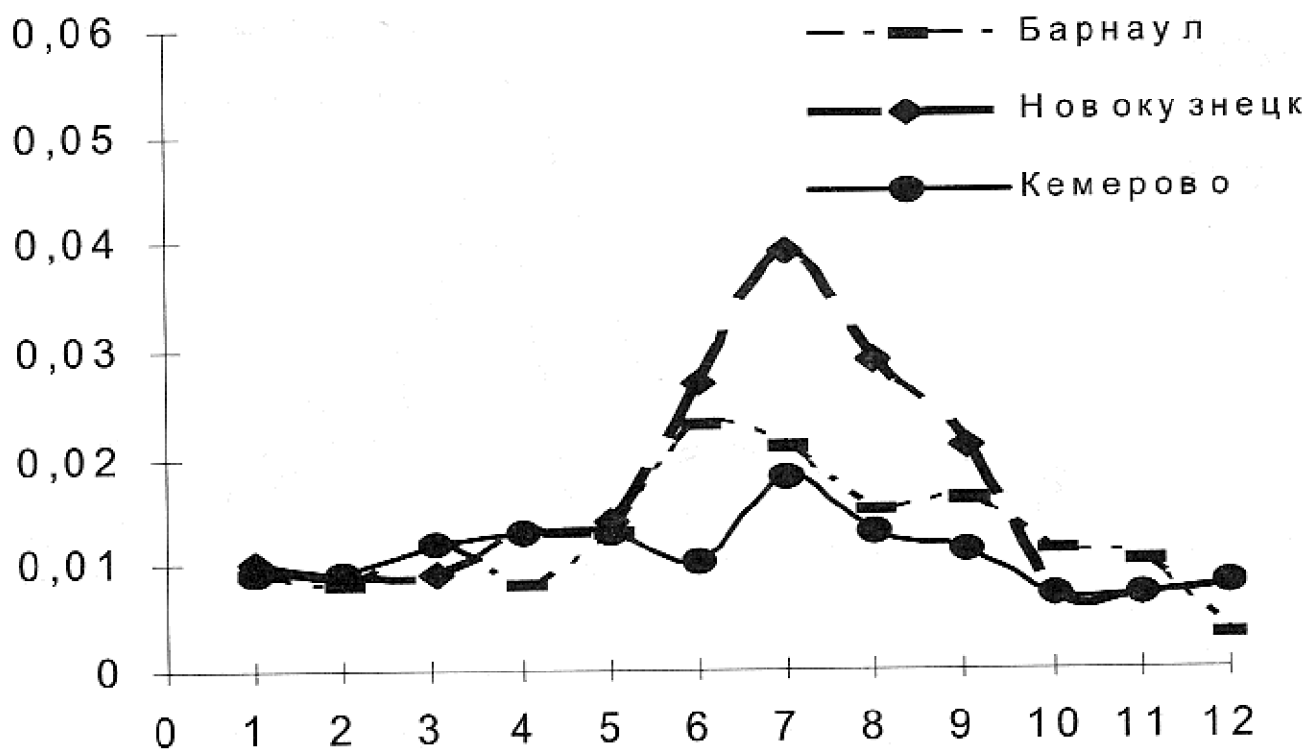


Рис. 2. Годовой ход концентраций формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Барнауле, Новокузнецке, Кемерово

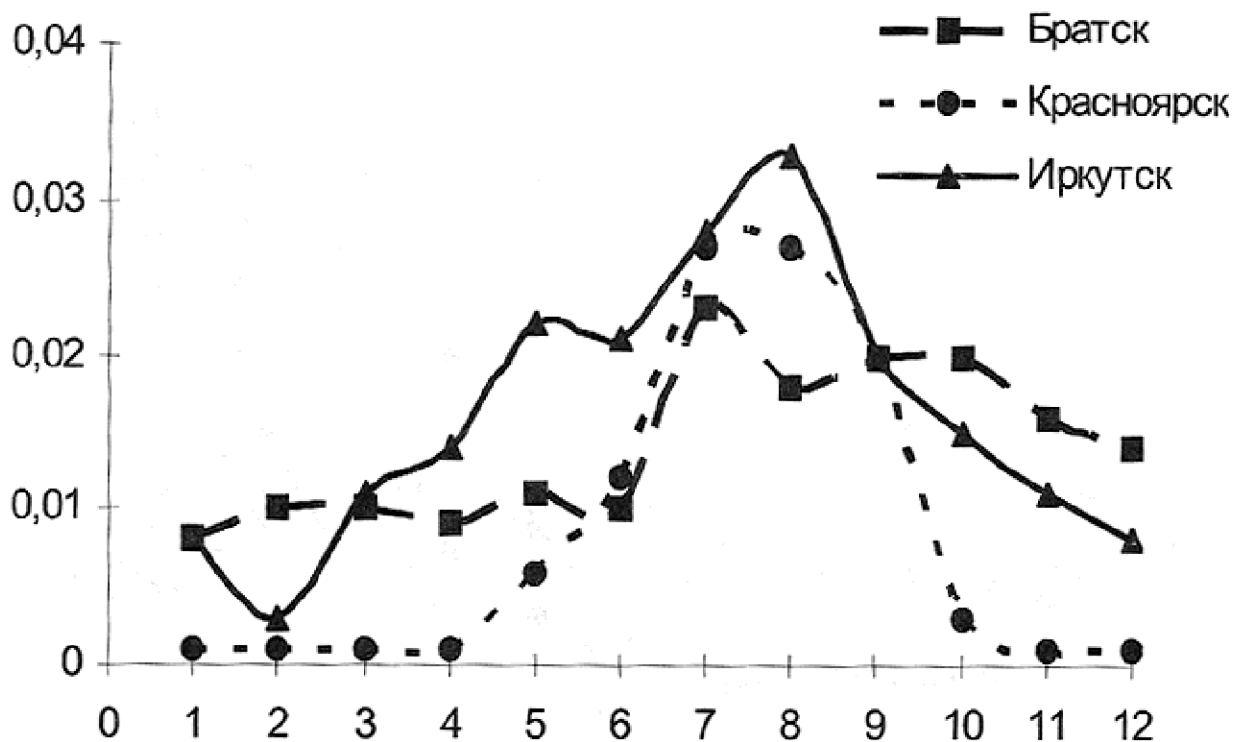


Рис. 3. Годовой ход концентраций формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Братске, Красноярске, Иркутске

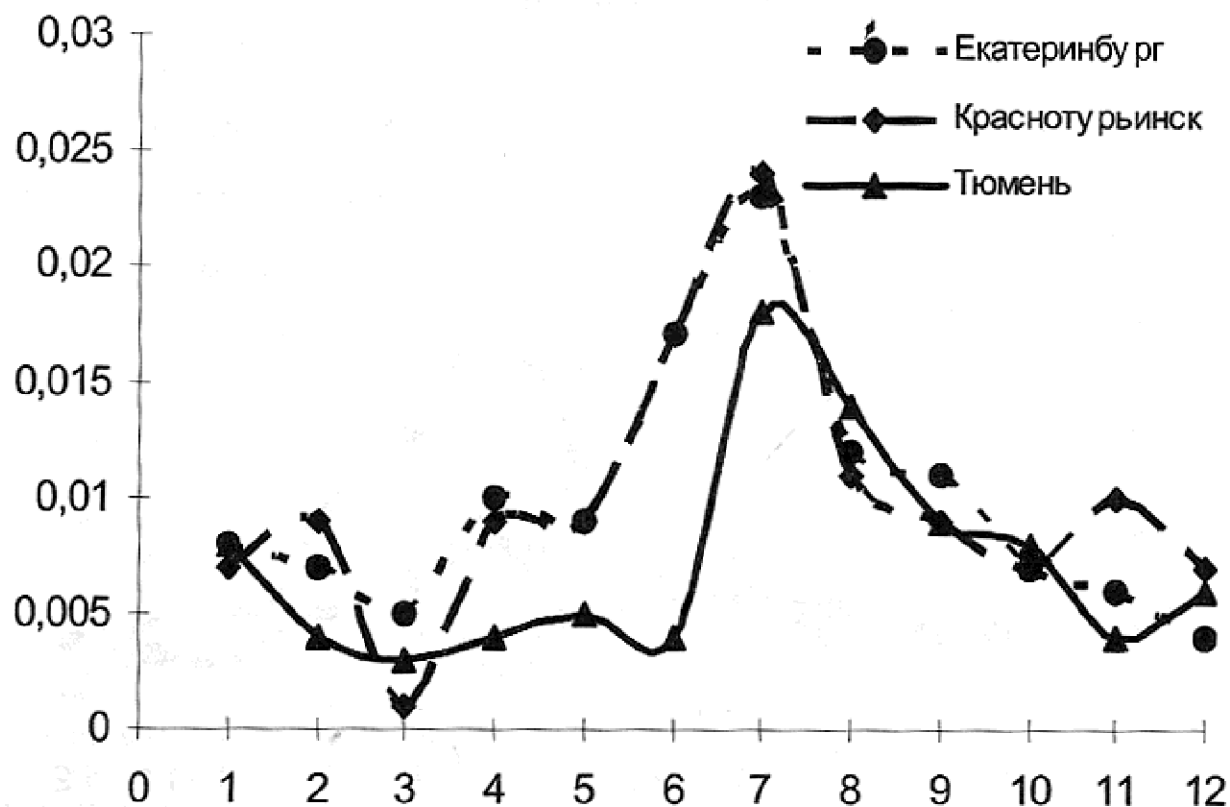
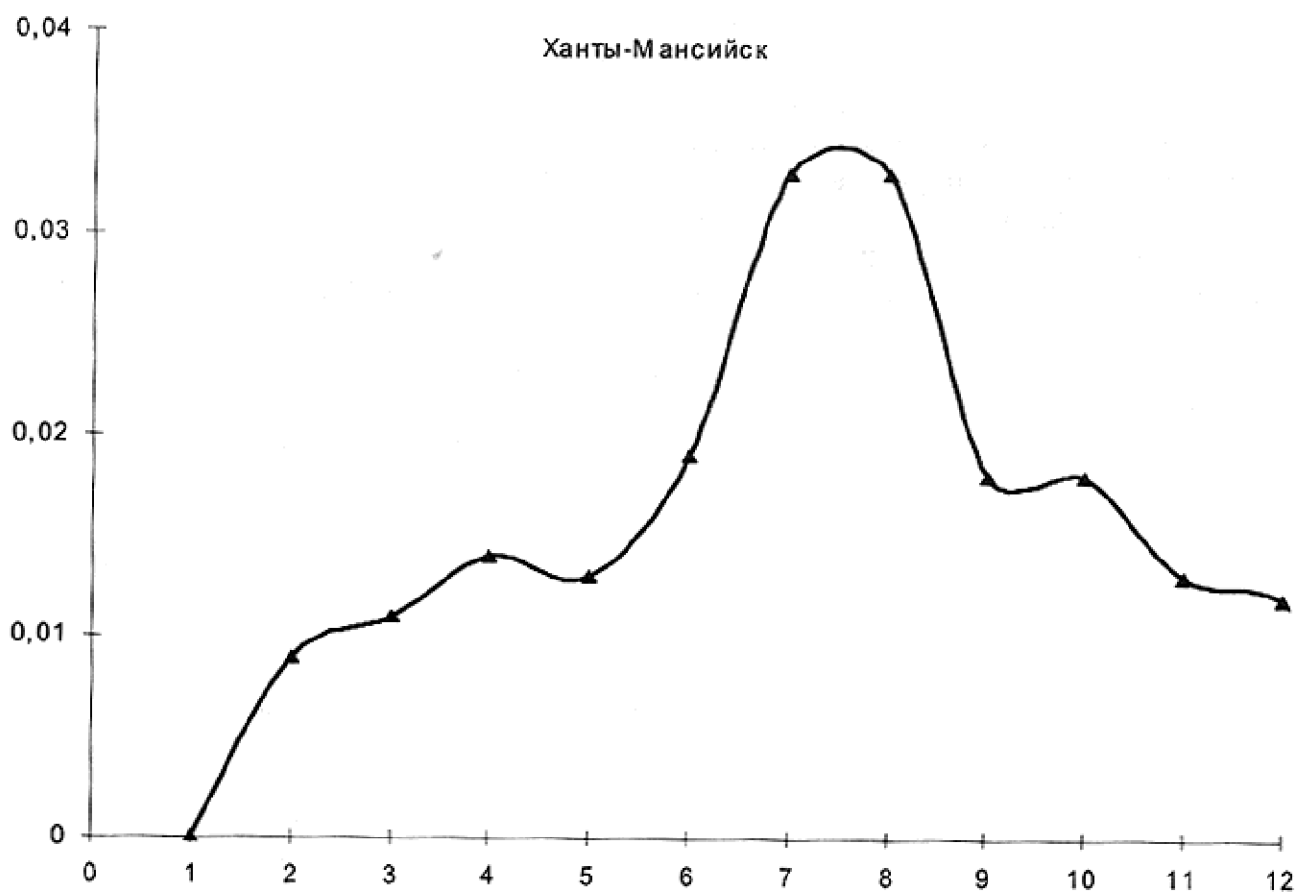
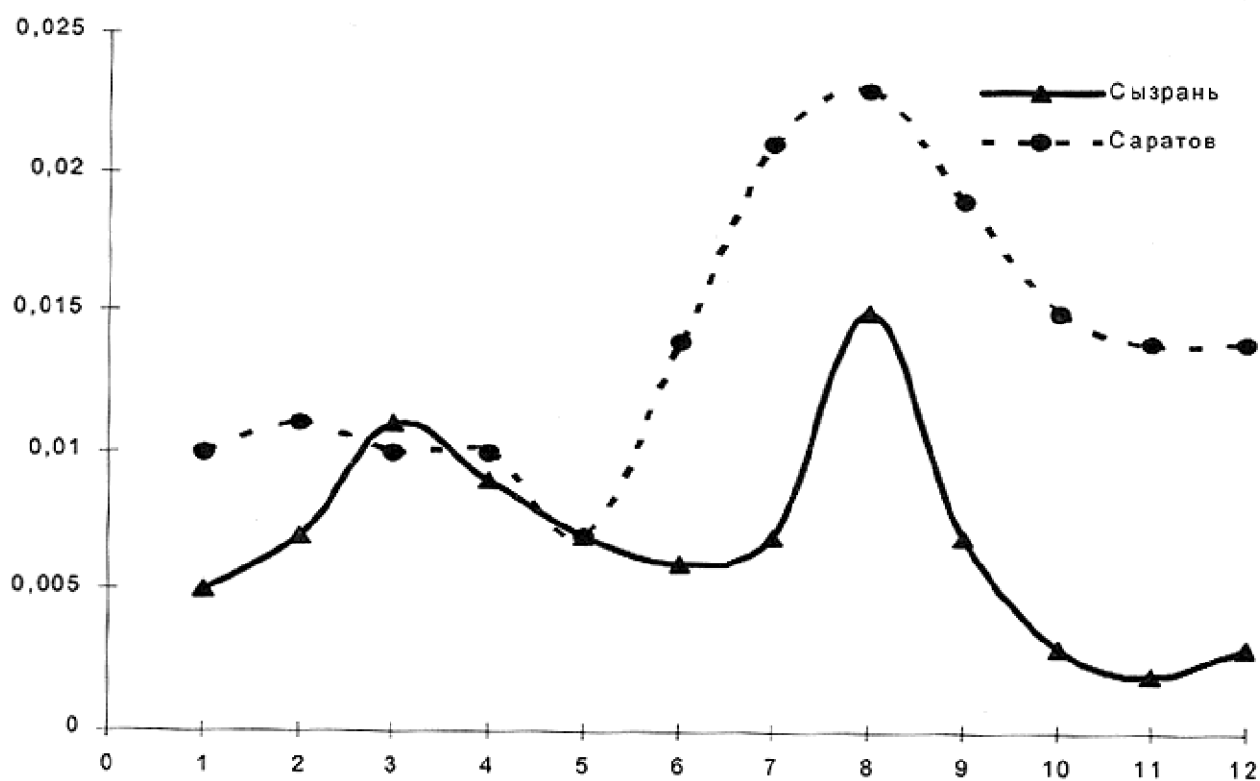


Рис. 4. Годовой ход концентраций формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Екатеринбурге, Красноярске, Тюмени



*Рис. 5. Годовой ход концентраций формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Ханты-Мансийске*



*Рис. 6. Годовой ход концентрации формальдегида ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в Сызрани и Саратове*

Четко проявленный летний максимум в большинстве городов можно объяснить ускорением приведенных выше реакций при высоких летних температурах воздуха и значительной интенсивности солнечной радиации в этот период. Иначе говоря, в летнее время происходит активизация фотохимических процессов, приводящих к образованию формальдегида в атмосфере. К этому следует добавить, что в городах в атмосферу выбрасывается большое количество различных углеводородов, которые способствуют протеканию реакций. Наконец, в большинстве городов России в атмосфере содержатся высокие концентрации диоксида азота, свидетельствующие о протекании реакции (Ежегодник... Российской Федерации, 2003).

Зимний максимум наблюдается редко и выражен он менее четко, чем летний.

Южно-Сахалинск расположен в условиях высокой влажности и годовой ход формальдегида с максимумом летом выражен слабее. Кроме того высокая облачность и нестабильная синоптическая обстановка в летний период приводит к тому, что максимум, хотя и наблюдается в теплый период, не имеет четко выраженной временной принадлежности и в различные годы приходится на разные месяцы.

Летом в большинстве городов образуется вдвое большее количество формальдегида, чем зимой. Как показывают наблюдения 70–80% формальдегида образуется в результате реакции с окислами азота (Безуглая, Ивлева, 2003).

Анализ данных о концентрациях формальдегида в городах России показывает, что формальдегид, в основном, является вторичной примесью, образованной в процессе реакции углеводородов в атмосфере. В ряде случаев его образованию способствует наличие в атмосфере высоких концентраций оксида азота. В результате реакции образования формальдегида происходит трансформация оксида азота в диоксид азота. В Южно-Сахалинске в средний уровень содержания диоксида азота в период 2000–2003 гг. составляла 0,08 мг/м<sup>3</sup> (2 ПДК), оксида азота – 0,06 мг/м<sup>3</sup> (1 ПДК).

Высокое содержание метанала не всегда напрямую зависит от выбросов в атмосферный воздух данного вещества. Повышенный фон загрязнения формальдегидом может образовываться вследствие общего очень большого уровня загрязнения воздуха города. Снижение концентраций метанала возможно только при снижении загрязнения воздуха оксидами азота и углеводородами.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРЕ ЮЖНО-САХАЛИНСКА

Город Южно-Сахалинск расположен на месте японского поселения Тоёхара: при строительстве и проектировании города не учитывалась возможность резкого увеличения количества единиц автотранспорта. Так, две основные автодороги (ул. Ленина и пр. Мира) имеют малую пропускную способность, что приводит к ежедневным заторам в часы «пик».

Для детализации и дополнения имеющейся информации о загрязнении атмосферного воздуха в г. Южно-Сахалинске специалистами лаборатории мониторинга загрязнения атмосферы (ЛМЗА) Сахалинского территориального управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Сахалинское УГМС) в 2002–2003 гг. был проведен ряд маршрутных наблюдений. На основании полученных результатов был выявлен характер распространения формальдегида в пределах воздушного бассейна Южно-Сахалинска. Были построены карты полей концентрации данного загрязняющего вещества в холодный и теплый периоды.

Пробоотбор и пробоопределение проводилось в ЛМЗА Сахалинского УГМС в соответствии с (Руководство по контролю..., 1991).

## УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

В холодный период в атмосферном воздухе города отмечались аномально высокие значения формальдегида. Уровень загрязнения атмосферного воздуха этой примесью колебался в пределах 4–6 ПДК, а средняя за зиму концентрация изменялась в пределах 0,011–0,018 мг/м<sup>3</sup>. В отличие от других загрязняющих примесей максимальные значения формальдегида в холодный период отмечались в южной и юго-восточной части города. Наиболее высокие значения формальдегида отмечались на пересечении улиц Пуркаева и Горького. Здесь концентрация формальдегида в атмосферном воздухе составляла 0,018 мг/м<sup>3</sup> (6 ПДК). Данная часть города является местом расположения т. н. «спальных районов» и отличается от других большим скоплением автомобильных стоянок, в утренние часы играющих роль площадных источников загрязнения атмосферы. В этом районе за последние несколько лет построены модули, оборудованные бойлерными установками, которые работают на жидком топливе. Последние также вносят свою лепту в общий фон загрязнения. От этого района зона с повышенными значениями формальдегида, о контуренная изолинией 0,016 мг/м<sup>3</sup> распространялась в западном и северо-западном направлении, охватывая центральную часть города, которая характеризуется постоянными «пробками» и заторами в течении почти всего дня. Скопления автомобилей на дорогах, низкая скорость передвижения транспортных средств, особенно в часы «пик», позволяют рассматривать некоторые улицы города как линейные источники загрязнения атмосферного воздуха. Кроме того, в холодный период преобладают ветра северных румбов, что также сказывается на наличии высоких концентраций формальдегида в южной части города.

Повышенный уровень загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом сохранялся и в теплый период. Как и в холодный период, средняя концентрация формальдегида изменялась в пределах 4–6 ПДК. Но характер распределения формальдегида на территории города существенно изменился. Область максимальных значений формальдегида сместилась в северо-западную часть города. Наиболее высокие концентрации формальдегида наблюдались на пересечении улиц Ленина и Украинской – 0,019 мг/м<sup>3</sup> (6,2 ПДК). Наименьшие значения формальдегида отмечались в южной и юго-восточной части города – 0,008–0,010 мг/м<sup>3</sup> (3,6–3,8 ПДК). В центральной части города в теплый период также присутствуют ежедневные заторы (Ким, 2004).

Практически всегда высокие концентрации формальдегида в атмосферном воздухе сопровождались повышенным содержанием диоксида азота, концентрации метаналя были, как правило, выше в ясные безветренные дни, что говорит и о фотохимическом генезисе данного загрязняющего вещества, а, следовательно, данный ингредиент является веществом вторичного загрязнения атмосферы (Solberg, Dye, Walker, Simpson, 2001).

Анализ результатов наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха г. Южно-Сахалинска позволяет сделать некоторые выводы:

1. Уровень загрязнения атмосферы формальдегидом выше нормы на всей территории города;
2. Концентрации выше ПДК наблюдаются во все сезоны года;
3. Формальдегид является веществом вторичного загрязнения атмосферы;
4. Уменьшение содержание формальдегида в атмосфере Южно-Сахалинска возможно только при снижении уровня загрязнения оксидами азота и углеводородами.

## ЛИТЕРАТУРА

Безуглая Э. Ю., Ивлева Т. П. Формальдегид в атмосфере городов // Вопросы охраны атмосферы от загрязнения. СПб., 2003. С. 73–81.

Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л., 1986. 154 с.

Ежегодник состояния загрязнения атмосферного воздуха в городах на территории России. СПб., 2003.

Ежегодник состояния загрязнения атмосферного воздуха городов на территории деятельности Сахалинского УГМС. Южно-Сахалинск, 2003. 45 с.

Ким С. О загрязнении воздушного бассейна г. Южно-Сахалинска формальдегидом. Южно-Сахалинск, 2004. 76 с.

Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Санкт-Петербург – XXI век, 2000. 192 с.

Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 267–271.

David C. Lowe and Ulrich Schmidt. Formaldehyde. (HCHO) Measurements in the Nonurban Atmosphere // Journal of geophysical research, vol. 88, NO, C15, pages 10.844–10.858, desember 20, 1983.

Sverre Solberg, Christian Dye, Sam-Erik Walker, David Simpson. Long – term measurements and model calculation of formaldehyde at rural European monitoring sites. Atmospheric Environment 35 (2001) 195–207.

L. Benning and A. Wahner. Measurements of atmospheric formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) during POPCORN 1994 using 2.4-DNPH coated silica cartridges // Journal of Atmospheric Chemistry 31: 105–117, 1998. Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands.