

УДК 658.382.3

МОНИТОРИНГ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ В ГОРОДАХ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

© 2014 К.И. Трифионов¹, А.И. Кузнецова², С.В. Афанасьев³, О.С. Роценко⁴

¹ ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия им. В.А.Дегтярева»

² ГБОУ СПО ВО «Ковровский медицинский колледж»

³ Тольяттинский государственный университет

⁴ ОАО «Тольяттиазот», г. Тольятти.

Поступила в редакцию 13.01.2014

Рассмотрены причины появления фотохимического смога в различных городах РФ, а также вклад различных источников в загрязнение воздушной среды формальдегидом, оксидами азота, озоном и другими компонентами. Сделан вывод о наличии тесной взаимосвязи между концентрациями токсичных веществ в тропосфере.

Ключевые слова: фотохимический смог, формальдегид, мониторинг, атмосферный воздух.

Проблема борьбы с фотохимическим смогом в последние годы стала особенно актуальной, так как его появление в летний период негативно отражается на здоровье населения и состоянии растительности. [1, 2, 4, 5].

На основании многолетних наблюдений за состоянием воздушного бассейна было установлено, что создаваемые концентрации формальдегида от антропогенных источников невелики и не могут объяснить происходящий в последнее время непрерывный рост числа городов, в которых средние концентрации этой примеси повышаются летом при увеличении температуры воздуха и в условиях влияния солнечной радиации.

В атмосфере, как в огромном реакторе, непрерывно происходят реакции, заканчивающиеся образованием формальдегида, для чего необходимы метан и присутствие катализаторов. По указанной причине его высокие концентрации следует ожидать в местах, где возможен значительный выброс данного углеводорода. Этот важный фактор следует учитывать при интерпретации многолетних изменений концентрации формальдегида как загрязнителя атмосферы.

Достаточно часто о содержании CH_2O судят по коэффициенту трансформации (k_T) в уравнении (1):

$$[\text{O}_3] = k_T [\text{NO}_2] / [\text{NO}], \quad (1)$$

Проверим, выполняется ли указанное соот-

Трифионов Константин Иванович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой БЖД, экологии и химии.

E-mail: kitkgt@mail.ru

Кузнецова Анна Владимировна, заведующая отделением «Фармация». E-mail: avkuznetsova@mail.ru

Афанасьев Сергей Васильевич, доктор технических наук, профессор. E-mail: svaf77@mail.ru

Роценко Ольга Сергеевна, ведущий инженер-технолог ОАО «Тольяттиазот». E-mail: zavod@corpo.toaz.ru

ношение в реальной атмосфере. Для этого используем данные регулярных наблюдений в российских городах. Возможный максимум концентрации озона создается при $k_T = 0,7$, $\text{NO} = 10$ млрд $^{-1}$ и $\text{NO}_2 = 23$ млрд $^{-1}$ (или $\text{NO} = 15$ млрд $^{-1}$, $\text{NO}_2 = 35$ млрд $^{-1}$) и составит 39 % 60 млрд $^{-1}$. Концентрация формальдегида в этом случае окажется равной 16 % 25 млрд $^{-1}$ (21% 32 мкг/м³). Такие значения концентрации формальдегида (7% 11 ПДК) были зафиксированы в 2009 году в гг. Братске, Нерюнгри, Саратове.

В статье Э.Ю.Безуглой и др. по данным измерений концентрации оксидов азота и расчетов коэффициента трансформации показан рост химической активности атмосферы в последнее десятилетие в различных частях территории России. Увеличение степени трансформации за указанный период составило 10 % 60% от исходных значений k_T .

Для анализа тенденции изменения концентрации этого вещества были использованы результаты наблюдений на одних и тех же станциях в течение десяти лет при условии высоких его концентраций.

В 66 из 109 городов РФ отмечен рост средних концентраций CH_2O , который составил примерно 84%. В 43 городах среднее снижение концентрации оказалось равным 38%. Таким образом, показано, что средний прирост концентрации формальдегида в два раза больше, чем его падение в отдельных регионах. С учетом различий в количестве городов, в которых происходил рост или падение, можно заключить, что преобладает тенденция роста концентрации формальдегида. Это подтверждает вывод о росте химической активности атмосферы в последнее десятилетие на территории России.

Протекание реакций с возрастанием концентраций формальдегида возможно при наличии радикалов и дополнительной энергии. Однако сегодня наука не располагает информацией о путях поступления дополнительной энергии.

По данным Н.М. Бажина [3] количество радикалов над континентами в 5 раз больше, чем над океанами. Поэтому, возможно, химические реакции более активно протекают в континентальных районах, чем вблизи морей, где реже наблюдается рост концентрации формальдегида. Действительно, тенденция снижения отмечена, как показано выше, вблизи водных объектов. Можно лишь предполагать, что увеличение химической активности атмосферы связано с возникновением новых катализаторов, способствующих этим процессам.

Чтобы обнаружить причину роста концентрации формальдегида, нужны измерения постоянно меняющегося состава атмосферы, особенно радикалов. Таких измерений нет, поэтому происходящие в земной атмосфере процессы трудно поддаются объяснениям.

На рис. 1. показаны основные пути поступления формальдегида в атмосферный воздух.

К стационарным источникам относятся крупные промышленные предприятия, имеющие повышенный выброс формальдегида в атмосферу.

К передвижным источникам принадлежит автотранспорт, численность которого резко возросла в последние десятилетия. В настоящее время на долю автомобильного транспорта приходится больше половины всех вредных выбросов, которые являются главным источником загрязнения атмосферы, особенно в крупных городах.

Доминирующей причиной неблагоприятного влияния автотранспорта на окружающую природную среду остается низкий технический уро-

вень эксплуатируемых автомобилей и отсутствие системы нейтрализации отработанных газов.

Газы двигателей внутреннего сгорания содержат сложную смесь, которая насчитывает более 150 соединений. В основном это газообразные вещества и небольшое количество твердых частиц, которые находятся во взвешенном состоянии. Твердые частицы - это продукты дегидрирования топлива, металлы, а также вещества, не способные к сгоранию. Основными представителями альдегидов, которые поступают в атмосферный воздух с выбросами автомобилей, является формальдегид и акролеин. Уровень загрязнения воздуха формальдегидом близ автотрасс довольно высок.

Количество органических соединений, которые выделяются с отработанными газами, зависит от многих факторов. Среди них главными являются тип двигателя и его техническое состояние, режим работы и состав топлива. Степень выгорания углеводородов определяется соотношениям топлива и воздуха в горючей смеси. Бензиновые двигатели с искровым зажиганием работают при соотношении топливо - воздух близкому к стехиометрическому, тогда как двигатели компрессионного типа работают при избытке воздуха. Условия сгорания топлива в них отличаются, что приводит к расхождениям в составе компонентов выхлопных газов. Бензиновые двигатели выбрасывают больше несгоревших углеводородов и продуктов их неполного окисления (углерода и альдегидов), чем дизеля.

Чем выше содержание радикалов в воздушной среде, тем больше вероятность возникновения смога. Полагают, что теперь их стало больше, и они вовлекают в реакции многие находящиеся в атмосфере вещества, которые ранее считались почти инертными.

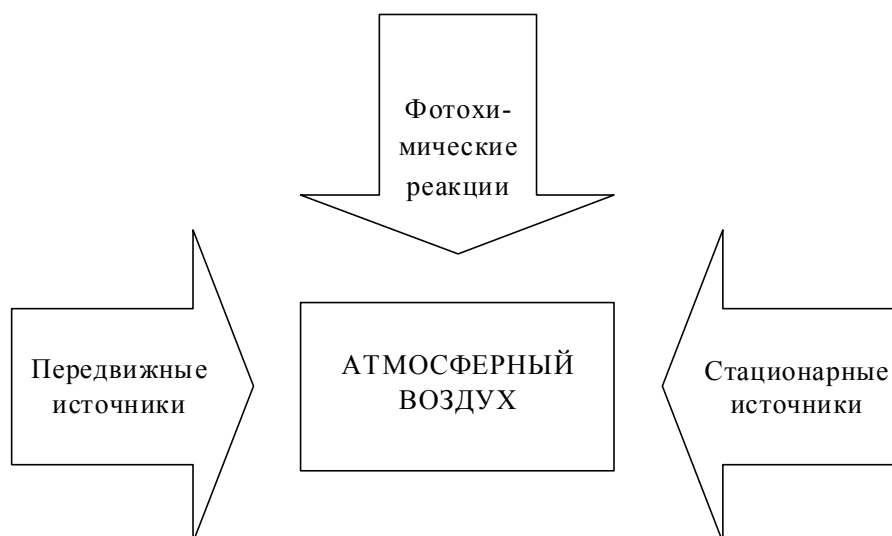


Рис. 1. Источники поступления формальдегида в атмосферный воздух.

К ним относится и метан, средняя концентрация которого в атмосфере равна 1,8 млрд⁻¹. Длительное время она увеличивалась на 0,8-1,2% в год. (в среднем на 16,5 млрд⁻¹), однако в последние годы рост замедлился, хотя потепление приводит к более быстрому высвобождению метана из болот и ледников. Чтобы понять причину роста концентрации формальдегида, нужна информация о концентрации метана и его тенденции, которой недостаточно.

Использование результатов наблюдений за загрязнением атмосферы в городах России и учет основных циклов химии тропосферы, включающих реакции с озоном, с формальдегидом, оксидом и диоксидом азота позволило исследовать временные изменения концентрации этих веществ и получить ряд важных для практики выводов.

1. Проверка модельных расчетов показала наличие в реальной атмосфере тесной связи между k_T и NO, коэффициенты корреляции составляют для разовых концентраций 0,76% 0,94 для средних за месяц значений концентрации 0,52 % 0,8, а для 19 городов % 0,5.

2. Определен характер зависимости коэффициента трансформации от оксида азота, который показал, что k_T в пределах 0,7 % 0,8 наблюдается в основном при концентрациях NO менее 20 мкг/м³. При концентрации более 200 млрд⁻¹ химические реакции замедляются, k_T составляет 0,1 % 0,2.

3. Использование классических химических уравнений, связывающих между собой NO, NO₂ и O₃ показало реальность их выполнения в атмосферном воздухе городов. Это дает широкие возможности для контроля данных измерений, получаемых на сети станций. Максимум концентрации озона возникает при концентрации NO=12 мкг/м³ и $k_T = 0,7$. В этом случае концентрация озона достигает 2,6 ПДК. При $k_T = 0,8$ концентрация озона могла бы достичь 4 ПДК, но такая ситуация в реальной атмосфере практически не создается. Это указывает, что озон не является приоритетной примесью в городах России, имеются другие вещества, достигающие более высоких уровней.

4. Формальдегид как продукт окисления углеводородами является также существенным компонентом тропосферной химии. Использование химических уравнений позволило оценить максимальную концентрацию этого вещества в городской атмосфере, которая достигается при $k_T = 0,7$, NO в пределах от 10 млрд⁻¹ до 15 млрд⁻¹ и NO₂ от 23 до 35 млрд⁻¹. Значение максимума озона в этих условиях составит 39 % 60 млрд⁻¹. При таких ситуациях концентрация формальдегида составит 16 % 25 млрд⁻¹ или 21% 32 мкг/м³, т.е. может достигнуть 7% 11 ПДК. Такие значения зафиксированы в Братске, Нерюнгри и Саратове.

5. Результаты измерений концентрации формальдегида за 1998 % 2007 годы показывают увеличение ее в 66% городов. Средняя величина тенденции роста, составляющая 84% существенно больше, чем тенденция снижения концентрации, достигающая -38%. Это подтверждает вывод, полученный ранее по данным измерений концентрации оксидов азота и расчетам k_T , о росте химической активности атмосферы в последнее десятилетие.

6. Важные особенности взаимосвязи концентрации рассматриваемых газовых компонентов должны учитываться в работах по снижению выбросов оксидов азота промышленными предприятиями. Снижение выбросов оксида азота, а следовательно и концентраций этой примеси в атмосфере, будет сопровождаться ростом трансформации и увеличением количества диоксида азота, а возможно, и озона, то есть веществ, которые более токсичны. Благодаря взаимосвязи оксидов азота и озона становится понятным отсутствие роста концентрации диоксида азота при постоянном увеличении количества автомобилей на дорогах городов России, поскольку рост выбросов оксида азота приводит к уменьшению степени трансформации и снижению или сохранению уровня концентрации диоксида азота, а, следовательно, и озона.

Соединения азота, поступающие в атмосферу от объектов АТК, представлены в основном NO и NO₂. Выбрасываемый в атмосферу монооксид азота под воздействием солнечного света интенсивно окисляется атмосферным кислородом до диоксида азота. Кинетика дальнейших превращений диоксида азота определяется его способностью поглощать ультрафиолетовые лучи и диссоциировать на монооксид азота и атомарный кислород в процессах фотохимического смога.

Другие вещества (SO₂), твердые частицы также могут участвовать в смоге, хотя и не являются основными носителями высокого уровня окислительной активности, характерной для фотохимического смога (рис. 2.).

В Москве при обычных условиях концентрация тропосферного озона, который является предвестником образования фотохимического смога, достаточно низкая. Оценки показывают, что генерация озона из оксидов азота и углеводородных соединений и повышение его концентрации, и следовательно, неблагоприятное воздействие происходит на расстоянии 300-500 км от Москвы вследствие переноса воздушных масс (в районе Нижнего Новгорода).

Таким образом, мониторинг состояния воздушного бассейна городов России свидетельствует о повышении окислительной активности компонентов тропосферы, что является причиной роста концентрации токсичных загрязнителей и появления фотохимического смога.

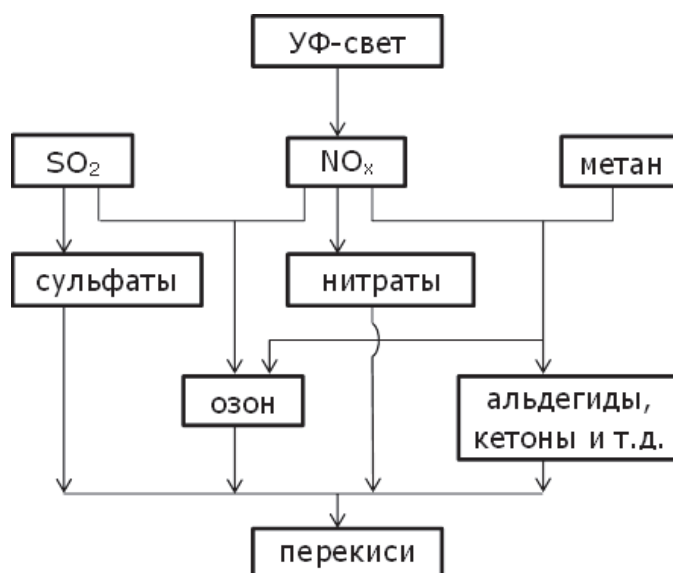


Рис. 2. Схема образования фотохимического смога

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Юрина Т.Н., Шишкина Т.А. Каталитические способы снижения выбросов формальдегида для предотвращения фотохимического смога // Сборник докладов Шестой научно-практ. конф. «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». 30.11. – 1.12.12 г.г. Тольятти. Сам. научн. центр. РАН. 2012. С.21-27.
2. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Юрина Т.Н., Шишкина Т.А. Снижение выбросов формальдегида как способ борьбы с фотохимическим смогом // Сборник научных трудов III Межд. Молодежной научно-практ. конф. «Коршуновские чтения». Тольятти, 26-28 сентября 2012 г. Тольятти. Изд. ТГУ. 2012. С.199-203.
3. Бажин Н.М. Метан в атмосфере // Соросовский образовательный журнал, 2000, №3. С. 52-57.
4. Васильев А.В. Обеспечение экологической безопасности в условиях городского округа Тольятти: учебное пособие. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2012. 201 с.
5. Васильев А.В., Нустрова Е.А. Перспективы и проблемы создания химических парков: пути снижения негативного экологического воздействия (на примере ЗАО «Тольяттисинтез»). Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 42-45.

MONITORING OF FORMALDEHYDE IN URBAN AIR OF THE RUSSIAN CITIES

© 2014 K.I. Trifonov¹, A.V. Kuznetsova², S.V. Afanasyev³, O.S. Roschenko⁴

¹ Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev

²The Kovrov Medical College

³Togliatti State University

⁴JSC Togliattiazot, Togliatti, Russia

The reasons for occurrence of photochemical smog in the cities of the Russian Federation have been studied, as well as the contribution of different sources to air pollution by formaldehyde, nitrogen oxides, ozone and other components. It has been concluded that there is a close interrelation between the concentrations of toxic substances in the troposphere.

Keywords: photochemical smog, formaldehyde, monitoring, atmosphere air

Konstantin Trifonov, Doctor of Chemistry, Professor, Head at the Life Safety, Ecology and Chemistry Department.

E-mail: kitkga@mail.ru

Anna Kuznetsova, Head of office "Pharmacy".

E-mail: avkuznetsova@mail.ru

Sergey Afanasyev, Doctor of Technics, Professor.

E-mail: svaf77@mail.ru

Olga Roshchenko, Principal Process Engineer.

E-mail: zavod@corpo.toaz.ru