

*С. В. Михайлюта<sup>1\*</sup>, Г. Г. Дульцева<sup>2</sup>, А. А. Леженин<sup>3</sup>*

## **Органические соединения в промышленных выбросах и загрязнение атмосферного воздуха формальдегидом**

<sup>1</sup> Ассоциация Экологических Расследований, г. Красноярск, Российская Федерация

<sup>2</sup> Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

<sup>3</sup> Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

\* e-mail: mikhailuta@gmail.com

**Аннотация.** В работе на основе представлений о структуре выбросов летучих органических соединений (ЛОС) выполнена оценка объёмов вторичного формирования формальдегида в атмосферном воздухе г. Красноярск. Результаты фотохимического моделирования сопоставлялись с данными натурных наблюдений и измеренными концентрациями карбонильных соединений и продуктов фотоокисления в атмосферном воздухе. Полученные оценки показывают, что на фоне первичных объёмов ЛОС в результате фотохимических преобразований в атмосферном воздухе г. Красноярск ежегодно формируется свыше 180 тонн дополнительного формальдегида.

**Ключевые слова:** формальдегид, летучие органические соединения, промышленные выбросы, загрязнение атмосферы, канцерогены, фотохимические трансформации

*S. V. Mikhailuta<sup>1\*</sup>, G. G. Dultseva<sup>2</sup>, A. A. Lezhenin<sup>3</sup>*

## **Organic compounds in industrial emissions and urban air pollution with formaldehyde**

<sup>1</sup> Ecological research and Investigation Association, Krasnoyarsk, Russian Federation,

<sup>2</sup> Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation,

<sup>3</sup> The Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

\* e-mail: mikhailuta@gmail.com

**Abstract.** Based on the structure of VOC emissions, the amount of formaldehyde formed as a secondary pollutant in the urban air of Krasnoyarsk was assessed. The results of photochemical modeling were compared with the field observation data and the measured concentrations of carbonyl compounds and photooxidation products in atmospheric air. The estimates show that against the background of the primary amounts of VOCs, more than 180 tons of additional formaldehyde are formed annually as a result of photochemical transformations in the urban air of Krasnoyarsk.

**Keywords:** formaldehyde, volatile organic compounds, emissions, urban air pollution, carcinogens, photochemical transformations

### ***Введение***

Во многих исследованиях выявлена зависимость между увеличением заболеваемости населения острыми респираторными инфекциями и фотохимическим смогом, формирующимся в загрязненной углеводородами атмосфере горо-

дов. Например, в городах и районах, в которых атмосферный воздух наиболее загрязнен формальдегидом, болезни органов дыхания занимают первое место в структуре общей заболеваемости [1, 2].

По материалам ФГБУ «Среднесибирское УГМС» в 2021 году [3] индекс загрязнения атмосферы ИЗА<sub>5</sub> в г. Красноярске достиг значения 14 – уровень загрязнения очень высокий (рис. 1).

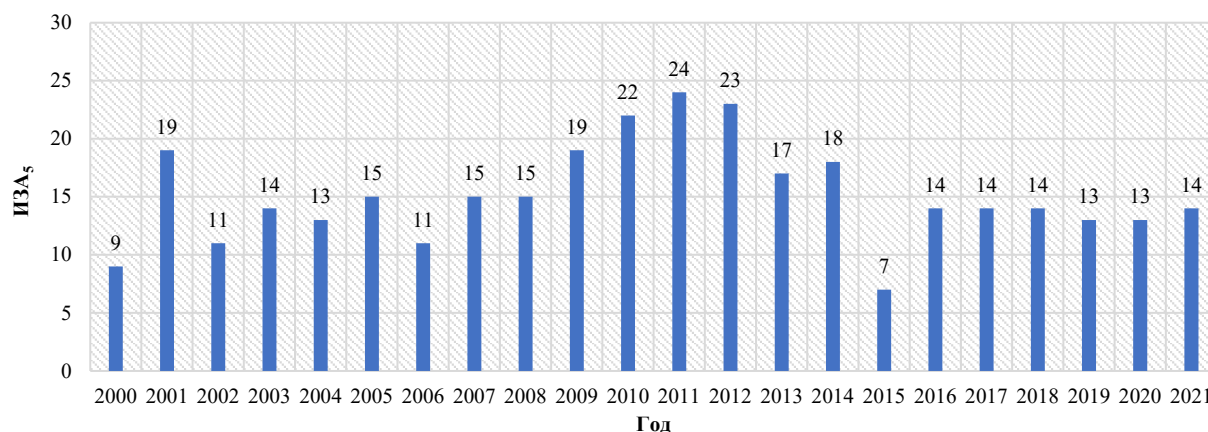


Рис.1. Значения индекса загрязнения атмосферы в г. Красноярске (ИЗА<sub>5</sub>) с 2000 по 2021 гг.

На протяжении более чем 20 лет бенз(а)пирен и формальдегид неотступно составляют доминирующую часть ИЗА<sub>5</sub> в г. Красноярске. Именно с этими показателями связывают причину высокого и очень высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха в краевом центре.

При этом в воздух города со стороны промышленных предприятий, автотранспорта и автономных источников теплоснабжения с выбросами поступает огромное количество летучих органических соединений (ЛОС), не входящих в программы наблюдений на сетях, но представляющих собой латентную часть общегородских выбросов, формирующих риск для здоровья населения. Особенно опасны с точки зрения формирования дополнительного, неучтенного риска – вещества, претерпевающие в атмосферном воздухе превращения с образованием вторичных ЗВ, например формальдегида [4] (рис. 2).

Можно видеть (рис. 2), что средние за год концентрации значительно превышают ПДК<sub>ср.</sub> И это при том, что суммарный общегородской выброс формальдегида от промышленных предприятий (112 источников) не превышает 30 тонн в год, а от автотранспорта – 5 т/год [5].

Изобилие исходных веществ (табл. 1) для формирования дополнительного количества формальдегида и др. карбонильных, канцерогенных соединений в атмосфере г. Красноярска – тревожный признак, который необходимо учитывать в природоохранных программах.

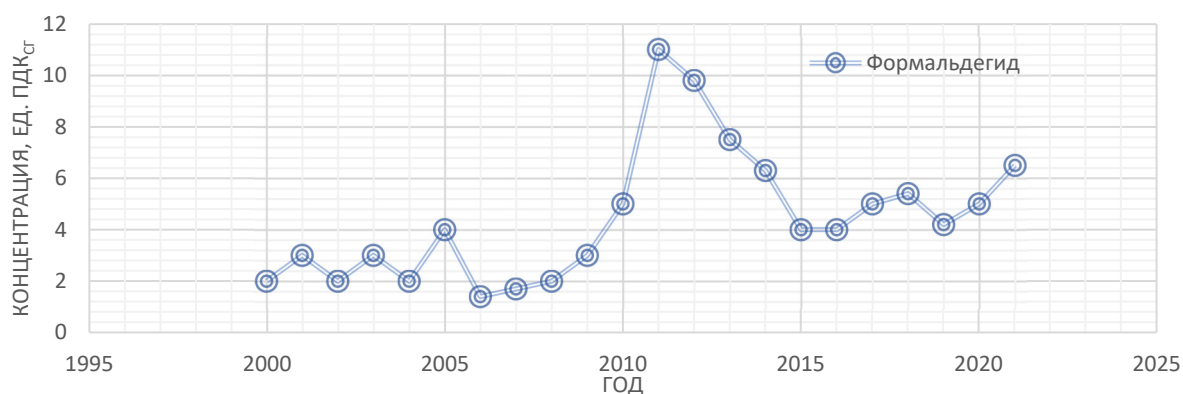


Рис.2. Изменение концентраций формальдегида в атмосферном воздухе г. Красноярска с 2000 по 2021 год [3]

Таблица 1

Основные промышленные источники выбросов реакционноспособных ЛОС в г. Красноярске [5]

№	Код ЗВ	Вещество	Источник выбросов	Объём выбросов		Всего по городу
				т/год	г/сек	
1	0410	Метан $\text{CH}_4$	ТБО МП «Автоспецбаза»	1784	104	2099
2	0415	$\text{C}_1\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (Пропан)	АЗС и Топливные компании	181	38	181
3	0503	1,3-бутадиен	Красноярский завод СК	108	4	108
4	0402	Бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$	ОАО «Красноярсккрайгаз»	89	11	90
5	0621	Толуол	АЗС и Топливные компании	54	18	54
6	0501	Амилены $\text{C}_5\text{H}_{10}$ (1-пентен)	АЗС и Топливные компании	8	17	8
7	0602	Бензол	АЗС и Топливные компании	7	14	7
8	0620	Стирол	ОАО «Красноярский завод холодильников»	1.8	0.06	2
9	1052	Метанол	ИК ГУФСИН	1.7	0.7	1.7
10	0526	Этен (Этилен) $\text{C}_2\text{H}_4$	ОАО «Ред Стил Тайерс»	1	0.1	1.6
11	0412	Изобутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$	ОАО «Красноярский завод холодильников»	1	0.07	1

Таким образом (табл. 1), основными источниками реакционноспособных ЛОС в г. Красноярске, со стороны промышленного сектора являются полигоны бытовых отходов, автозаправочные станции и топливные компании.

В данной работе, на основе представлений о структуре выбросов ЛОС (табл. 1) выполнены оценки объёмов вторичного, фотохимического формирования формальдегида в атмосферном воздухе г. Красноярска.

### Методы и материалы

Для определения вклада выбросов ЛОС в образование формальдегида и ацетальдегида (как самых токсичных и канцерогенных представителей класса аль-

дегидов) в атмосферном воздухе г. Красноярска, использовалась следующая информация:

1) Содержание оксидов азота, озона и оксида углерода, по результатам измерений на постах мониторинга Среднесибирского УГМС.

2) Расчетная оценка концентраций короткоживущих свободных радикалов ОН и  $\text{HO}_2$  с учетом реакций их генерации и расходования.

3) По материалам сводных томов ПДВ для г. Красноярка - объёмы выбросов реакционноспособных ЛОС - Алканы  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , Стирол, Толуол, 1,3-Бутадиен, Метан (содержание этих ЛОС в воздухе г. Красноярска оценивалось по результатам измерений, отбора и анализа проб с помощью аккредитованной лаборатории ЦЛАТИ по СФО).

4) Содержание в воздухе г. Красноярска продуктов трансформации ЛОС – Формальдегид, Ацетальдегид, Бензальдегид, Ацетон, Муравьиная кислота (отбор проб на сорбционные трубки с последующим анализом методом ВЭЖХ).

При проведении кинетических расчетов результаты измерений концентраций в атмосферном воздухе использовались для корректировки расчетной схемы. Моделирование фотохимических процессов в атмосфере г. Красноярска проводили при помощи программы NICK [6]. В программе методом итераций решается система линейных дифференциальных уравнений, каждое из которых описывает кинетику определенной элементарной стадии. Входными данными программы являются исходные концентрации всех реагентов, элементарные стадии (реакции первого, второго и третьего порядка) и значения их констант скорости. Результатом работы программы является рассчитанная кривая суточного хода интересующего компонента.

Для моделирования составлялась кинетическая схема – блок исходной информации и химический блок, включающий последовательность реакций (элементарных стадий), описывающих процессы превращения ЛОС в атмосфере. Значения констант скорости этих стадий выбирались из баз данных кинетической информации [7] и из новых публикаций, содержащих кинетическую информацию.

Все данные натурных измерений использовались для корректировки расчетной схемы: измеренные концентрации компонентов должны с хорошей точностью совпадать с расчетными значениями для тех же компонентов, расхождение между расчетной и измеренной концентрациями не более 15–20% считается критерием адекватности составленной схемы.

Для такой корректировки особенно важны концентрации муравьиной, уксусной и бензойной кислот (получены в результате отбора и анализа проб воздуха), так как эти соединения расположены ближе к концу цепочки превращений, так что соответствие расчетной концентрации значению, полученному при измерении в реальной атмосфере, означает, что учет основных реакций генерации и стока всех частиц в схеме до стадии образования карбоновых кислот проведен достаточно полно.

Отбор и анализ проб выполнялся на территории г. Красноярска (в дневное и ночное время в августе 2022 г., в условиях положительных температур и без-

облачной погоды) в местах расположения стационарных постов Среднесибирского УГМС и на фоновом участке, расположенном в юго-западном секторе в 30 км от города.

### *Результаты и обсуждения*

Как было отмечено выше (табл. 1), доминирующая часть реакционноспособных ЛОС в воздух г. Красноярска поступает от многочисленных АЗС и топливных компаний, а также от Красноярского завода синтетического каучука и завода холодильников. Кроме этого, полигоны отходов являются заметным источником метана, который переносится на значительные расстояния и также преобразуется в формальдегид.

В табл. 2 приведены результаты фотохимического моделирования в соответствии с вышеописанной схемой для условий и объёмов эмиссии ЛОС, характерных для г. Красноярска.

*Таблица 2*

Время жизни ЛОС в атмосфере и количество образующегося формальдегида при фотоокислении в приземном слое воздуха г. Красноярска

Углеводород	Время жизни		Объём вторичного формальдегида, кг/т
	Лето	Зима	
Метан	5.5 лет	5.2 лет	82
Дивинил	7 дней	13 дней	286
Толуол	22 дня	39 дней	73
Стирол	2 дня	12 дней	207

Учитывая полученные удельные показатели формирования формальдегида на тонну выбросов ЛОС в г. Красноярске (табл. 2), можно перейти к оценкам объёмов вторичного формальдегида (табл. 3).

В результате фотохимических превращений в воздухе г. Красноярска ежегодно может образовываться еще порядка 180 тонн формальдегида. Это значение может оказаться и выше, если более детально и полно учесть реальный объём эмиссии ЛОС со всех предприятий г. Красноярска и автотранспорта. В табл. 4 приведены показатели характерных времен достижения максимальной концентрации формальдегида в воздухе при окислении ЛОС.

Таким образом (табл.4), при стационарном поступлении выбросов, содержащих органические соединения, в атмосферный воздух г. Красноярска, формирование вторичного формальдегида и других карбонильных соединений, опасных для здоровья, может идти круглый год - в летний и зимний периоды.

Формальдегид формируется в составе вторичных загрязняющих веществ в процессах атмосферного фотоокисления практически любых углеводородов - алканов и алкенов, замещенных ароматических углеводородов, а также органических соединений других классов: спиртов, простых и сложных эфиров.

Таблица 3

Объёмы формирования вторичного формальдегида в атмосферном воздухе  
г. Красноярска

Вещество	Источник выбросов	Объём выбросов, т/год	Объём вторичного формальдегида, т/год
Метан CH <sub>4</sub>	ТБО МП «Автоспецбаза»	1784	146
1,3-бутадиен	Красноярский завод СК	108	31
Толуол	АЗС и Топливные компании	54	4
Толуол	АИТ	5	0.4
Стирол	ОАО «Красноярский завод холодильников»	1.8	0.4
Всего			182

Таблица 4

Характерное время (оценка) достижения максимальной (пиковой) концентрации формальдегида при фотоокислении углеводородов (1 т)

№	Углеводород	Время
1	Метан	17 дней
2	Дивинил	5.5 часов
3	Толуол	16 часов
4	Стирол	3.2 часа

Вторичному образованию карбониллов способствуют ясная погода, преобладание диоксида азота NO<sub>2</sub> над оксидом NO, повышенное содержание озона, а их накоплению способствует безветренная погода летом и температурная инверсия в зимние месяцы.

Относительные вклады выбрасываемых в атмосферу органических соединений в образование карбонильных соединений определяются отношением констант скорости взаимодействия этих соединений с гидроксильным радикалом, а абсолютные вклады - количеством конкретных соединений в выбросах.

Метан в процессе фотоокисления проходит стадию образования формальдегида по прямой последовательности реакций без разветвлений, поэтому можно утверждать, что все поступившее в атмосферу количество метана переходит в формальдегид и затем реагирует далее в соответствии с цепочкой превращений. Максимальная концентрация формальдегида обычно в приземном слое воздуха составляет 1 – 2% от концентрации метана.

Для г. Красноярска первичный объём выбросов метана с полигонов отходов может дополнительно формировать в воздухе города до 150 тонн вторичного формальдегида в год.

Углеводороды C1-C5 реагируют аналогично метану, но с несколько большими константами скорости. Кроме того, стехиометрически количество образу-

ющегося формальдегида зависит от числа атомов углерода в молекуле углеводорода. В среднем концентрация формальдегида, образующегося при фотоокислении пентана в нижней тропосфере, составляет 5 – 8 % от концентрации пентана. Углеводороды C2-C4 дают концентрацию формальдегида, составляющую от 2 до 6 % от концентрации соответствующего углеводорода.

Стирол гораздо быстрее (примерно на три порядка) реагирует с гидроксильным радикалом, чем метан, поэтому максимум концентрации формальдегида, образующегося по цепочке превращений, инициируемой гидроксильным радикалом, на единицу массы поступившего в атмосферу стирола выше, чем для метана, так что максимальное содержание формальдегида составляет до 10 – 15% от концентрации стирола.

Стирол – ароматический углеводород с непредельным заместителем, поэтому, помимо обычного для углеводородов пути образования формальдегида, стирол подвержен также озонолузу по двойной связи в заместителе, что обеспечивает дополнительный вклад в образование формальдегида – до 5 % от концентрации стирола, в зависимости от содержания озона.

Толуол дает вклад в образование дикарбониллов, в том числе с непредельным углеводородным мостиком, вследствие процессов раскрытия ароматического кольца. В процессах дальнейшего окисления образуются преимущественно карбоновые кислоты. Концентрация формальдегида в цепочке первичного фотоокисления толуола составляет не более 2 %, но вклад вторичных процессов окисления образующихся дикарбониллов – достигает 7 %.

Дивинил дает значительный вклад в образование формальдегида, достигающий 12 – 15 %. Это объясняется механизмом фотоокисления этого углеводорода с двумя двойными связями: как отрыв атома водорода гидроксильным радикалом, так и озонолуз двойных связей приводят к образованию формальдегида в качестве промежуточного продукта окисления.

### *Заключение*

Углеводороды, поступающие в атмосферный воздух г. Красноярска под воздействием фотохимических процессов, преобразуются с образованием вторичного формальдегида, объём которого достигает 200 тонн в год, что примерно в 7 раз выше первичного выброса формальдегида.

Выбрасываемые органические вещества являются тем резервуаром, в котором происходит образование вторичных карбониллов. На их содержание в приземном слое воздуха влияют мощность источника, временные характеристики выделения органических веществ, их состав, а также высота точки выброса над поверхностью земли.

Кроме формальдегида в пробах воздуха обнаружены замещенные дифенилкетоны, опасность которых заключается в возможности их хлорирования в случае присутствия хлорсодержащих соединений. Данные о допустимых уровнях воздействия и о токсикологических характеристиках этих кетонов отсутствуют, поэтому не представляется возможным делать выводы об их опасности для человека.

В качестве рекомендаций можно предложить уменьшение мощности источников относительно выбросов реакционноспособных ЛОС, особенно в условиях, способствующих накоплению органических соединений в приземном слое воздуха: при безветренной погоде летом и при температурной инверсии зимой.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Салдан И. П., Ушаков А. А., Катунина А. С. и др. Оценка потенциального воздействия химического загрязнения атмосферного воздуха на здоровье населения Алтайского края // Актуальные вопросы профпатологии, гигиены и экологии человека: материалы XLV науч.-практ. конф. с междунар. участием, 17-18 ноября 2010 г. – Новокузнецк, 2010. – С. 160–163.
2. Филатов Н. Н., Глиненко В. М., Фокин С. Г. и др. Влияние химического загрязнения атмосферного воздуха Москвы на здоровье населения // Гигиена и санитария. – 2009. – № 6. – С. 82–84.
3. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2021 году» – Красноярск, 2022.
4. Pei Zeng, Xiaoru Lyu, Hai Guo, Hairong Cheng Spatial variation of sources and photochemistry of formaldehyde in Wuhan, Central China. // Atmospheric Environment. – 2019. – Vol. 214. – 116826. doi:10.1016/j.atmosenv.2019.116826
5. Отчет по 2-му этапу государственного контракта №35 от 13.06.2017 года о выполнении «Корректировки сводного тома предельно допустимых выбросов для г. Красноярска», Книга 1. Часть 2. ООО «Институт проектирования, экологии и гигиены», Санкт-Петербург, 2017. – 74 с.
6. Кейко А. В. NICK (Numerical Instrument for Chemical Kinetics), версия 2.2. Институт систем энергетики им. Л. А. Мелентьева, 1996.
7. NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Data. Gaithersburg, MD 20899

© С. В. Михайлюта, Г. Г. Дульцева, А. А. Леженин, 2023