

УДК 502.3:504.5

О. Шевченко, канд. геогр. наук, доц.,
Ю. Яценко, Н. Данілова
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ОСОБЛИВОСТІ ЧАСОВИХ ЗМІН КОНЦЕНТРАЦІЙ ФОРМАЛЬДЕГІДУ В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ МІСТ УКРАЇНИ

У статті описані основні джерела надходження формальдегіду в атмосферне повітря великих міст. Розглянуто часову динаміку середньорічних концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі Донецька, Києва, Луцька, Миколаєва та Ужгорода за багаторічний період. Досліджено річний хід концентрацій формальдегіду в даних містах. Здійснено порівняльний аналіз забруднення атмосферного повітря формальдегідом у холодний та теплий періоди року.

Ключові слова: забруднення атмосферного повітря, формальдегід, динаміка зміни концентрацій.

Постановка проблеми. Високі концентрації формальдегіду в повітрі великих міст світу останнім часом стають серйозною проблемою. Навіть такі незначні концентрації формальдегіду в повітрі як 100 част. на мільярд призводять до значного подразнення слизової оболонки очей, носової порожнини, горла. Якщо ж концентрація зростає до 100 част. на мільйон, то це стає вкрай небезпечним не лише для людського здоров'я, але й

для життя. Агентством із захисту навколишнього середовища США (U.S. EPA) формальдегід класифікується як ймовірний канцероген для людини з мінімальною разовою інгаляційною дозою $1,3 \times 10^{-5}$ мг/м³. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я у повітрі міст середній вміст формальдегіду коливається в межах від 1 до 20 мг/м³, проте, у випадку інтенсивного автомобільного руху або несприятливих метеорологічних умов

для розсіювання даної домішки (приземні інверсії, високі температури повітря) її вміст може досягати 100 мкг/м^3 ($0,1 \text{ мг/м}^3$) [12].

Враховуючи високу токсичність та канцерогенність формальдегіду, його постійну присутність в атмосферному повітрі міст, виникає потреба дослідити особливості часових змін концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі міст України. Адже, достовірна інформація про особливості змін вмісту формальдегіду в атмосфері може бути використана з метою планування заходів, спрямованих на зниження концентрацій даної домішки та мінімізації її негативного впливу на мешканців міст.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Вивченню якості атмосферного повітря міст України останнім часом приділяється немало уваги [6, 7, 9]. Більшість робіт присвячена комплексній оцінці рівня забруднення окремих міст чи регіонів, в яких серед інших домішок також розглядається вміст формальдегіду в повітрі. Проте, окремі роботи українських вчених сфокусовані на дослідженні лише цієї домішки. Наприклад, в [3] ретельно розглянуто одне з основних джерел надходження формальдегіду в атмосферне повітря – автомобільний транспорт; Беляєва І.В., Орлова С.А., Боробова Н.А. [2] здійснили аналіз джерел забруднення атмосферного повітря м. Донецька формальдегідом. Дослідження забруднення повітря м. Києва формальдегідом виконали співробітники Київського національного університету імені Тараса Шевченка та Українського гідрометцентру [10].

Матеріали та методи досліджень, мета статті.

Для виконання даної роботи було використано матеріали строкових спостережень Державної гідрометеорологічної служби України за вмістом формальдегіду на 5 постах спостереження за забрудненням атмосферного повітря (ПСЗ) м. Донецька, на 10 ПСЗ м. Києва, 2 ПСЗ м. Луцька, на 4 ПСЗ м. Миколаєва та на 2 ПСЗ м. Ужгорода за 2009–2013 рр. Для дослідження багаторічної динаміки вмісту формальдегіду в атмосферному повітрі обраних міст була використана інформація Центральної Геофізичної обсерваторії про середньорічні концентрації формальдегіду з 1998 до 2012 рр.

Для дослідження застосувалися класичні методи прикладної математичної статистики (оцінка статистичних параметрів розподілу концентрацій, побудова часових трендів за методом найменших квадратів, графічні методи візуалізації рівнів забруднення повітря формальдегідами), які були реалізовані за допомогою доступних програм "MS-Excel" та "Statistica-8.0".

Мета статті – розглянути часову динаміку середньорічних концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі Донецька, Києва, Луцька, Миколаєва та Ужгорода, дослідити річний хід концентрацій формальдегіду в даних містах, здійснити порівняльний аналіз забруднення атмосферного повітря формальдегідом у холодний та теплий періоди року.

Викладення основного матеріалу дослідження. Формальдегід належить до атмосферних забруднювачів, що надходять у повітря від значної кількості різноманітних джерел. Можна виділити наступні групи джерел надходження формальдегіду в атмосферне повітря:

І. Антропогенні джерела:

1. Підприємства, що використовують формальдегід у своїй діяльності. Формальдегід використовується при виробництві деревної продукції; ізоляційних матеріалів з карбамідформальдегідних матеріалів; мінеральної вати та скловати; паперової продукції; лаків та фарб; текстилю; продуктів для чистки та догляду; дезінфікуючих засобів та консервантів; косметики.

В металургії формальдегід використовується в якості антикорозійної речовини для металу, в ливарному виробництві він входить до складу в'язучих речовин для виробництва стрижнів. Крім того, джерелами забруднення повітря формальдегідом є плавильні агрегати, печі термічної обробки та сушки для форм і ковшів. У сільському господарстві формальдегід використовується як фумігант для профілактики плісняви та гнилі в зерні, в птахівництві – для дезінфекції інкубаційних яєць та обладнання, в харчовій промисловості – для зберігання сухих продуктів, риби та деяких масел і жирів, дезінфекції контейнерів [4].

2. Стаціонарне спалювання палива та відходів. Формальдегід утворюється завдяки фотохімічному окисленню вуглеводнів чи інших попередників, що вивільняються в процесі горіння як проміжний продукт. Зі збільшенням температури горіння реакційної суміші викиди формальдегіду збільшуються [5].

3. Пересувні джерела. Джерелом викидів формальдегіду від автотранспорту є вихлопні гази, в складі яких міститься більше цієї домішки порівняно з викидами стаціонарних установок, що спалюють паливо. Це спричинено тим, що в двигунах внутрішнього згорання тривалість горіння обмежена частками секунди, а холодні стінки камери перешкоджають повному згоранню пального, що призводить до викидів продуктів неповного згорання. В [3] зазначається, що обсяги надходження формальдегіду в атмосферне повітря від різних автомобілів значною мірою визначаються типом пального – найбільша кількість цієї забруднювальної речовини надходить у повітря від автомобілів, що працюють на метані. Тому саме зі зростанням частки автомобільного транспорту, який працює на природному газі, і може бути пов'язано підвищення концентрацій формальдегіду в повітрі міст України [3], що спостерігається протягом останніх 5–7 років.

4. Матеріали, що містять формальдегід (відбувається його випаровування).

5. Міські пожежі, звалища побутових та промислових відходів.

Вище зазначені антропогенні джерела формальдегіду належать до групи *первинних*. Крім того, органічні сполуки практично усіх класів фотоокислюючись в атмосфері, утворюють формальдегід (або інші карбонільні сполуки). Відповідно цей процес є важливим *вторинним антропогенним* джерелом утворення формальдегіду у великих містах та промислових регіонах. Основними антропогенними джерелами викидів вуглеводнів, крім вихлопних газів автомобілів, є випаровування бензину, природного та зрідженого газу, нафтопереробка, лакофарбова промисловість, виробництво поліетилену.

У [8] зазначається, що оскільки формальдегід належить до реакційно здатних сумішей, то його вміст в атмосфері формується як результат динамічної рівноваги між джерелами та стоками. Тривалість перебування в атмосфері визначається процесами фоторозкладу та взаємодією з реакційно здатними частинками. Тривалість перебування формальдегіду значною мірою визначається інтенсивністю сонячної радіації (яка залежить від географічної широти місцевості і висоти Сонця над горизонтом) і може суттєво відрізнятися в різні сезони та частини доби.

Утворення формальдегіду в реакційній суміші за умов близьких до атмосферних зафіксовано в процесах фотохімічного окислення метану, етану, ізопрену, етилену, 1-бутену, пропілену, ізопрену, толуолу, алкенів $\text{C}_5\text{--C}_8$, метанолу, диметилсульфіду, стиролу, окремих ацетиленових вуглеводнів [8]. За наявності в повітрі оксидів

азоту утворення формальдегіду з органічних домішок відбувається за участю атомів кисню та озону, що утворюються в результаті фотолізу NO_2 . Ці процеси відбуваються в безвітряну ясну сонячну погоду – за метеорологічних умов, що сприяють накопиченню домішок та подальшими їх трансформаціями.

II. *Природні джерела*. Природні джерела формальдегіду поділяють на первинні та вторинні. До *первинних природних* джерел належать лісові пожежі та виділення тваринами, також до цієї групи джерел належать виділення рослинами та вулканічні гази. Значно більша частка формальдегіду в природі формується з *вторинних джерел* – при фотоокисленні різноманітних органічних сполук біологічного походження. Одним з основних попередників формальдегіду у фоновій атмосфері є метан (при фотоокисленні метану в атмосфері формальдегід утворюється як проміжний продукт).

Отже, у великих містах надходження формальдегіду в атмосферне повітря формується за рахунок первинних джерел (тобто – безпосередньо із джерел викидів) та вторинних (утворення цієї забруднювальної домішки з прекурсорів за сприятливих умов унаслідок фотохімічних реакцій в атмосфері).

Вимірювання концентрацій формальдегіду за досліджуваний період проводилося в 43 містах України. За даними Центральної геофізичної обсерваторії (ЦГО) в Україні в 2010 р. у 86 % міст, де проводились спостереження за вмістом формальдегіду, спостерігалось перевищення ГДК за середньорічними концентраціями, а в окремих містах середньорічні концентрації сягали 5 ГДК і вище [11].

Для дослідження часових змін концентрації формальдегіду в повітрі нами були обрані п'ять міст – Донецьк, Київ, Луцьк, Миколаїв та Ужгород, що розташовані в різних регіонах України, відрізняються за кількістю населення (від 117 тис. чоловік в Ужгороді до майже 3 млн., за офіційними даними, у Києві), площею, структурою викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря (співвідношення стаціонарних та пересувних джерел), кліматом та іншими ознаками.

Для встановлення реальних рівнів забруднення атмосферного повітря формальдегідом в обраних містах, нами були виконані деякі узагальнення доступних даних мережі моніторингу забруднення повітря в Україні. Використовуючи стандартні статистичні програми, було розраховано, зокрема, середні (С сер), мінімальні (С мін) та максимальні значення (С max) і коефіцієнти варіації (V, %) середніх річних концентрацій формальдегіду за 1998–2012 рр. (табл. 1).

Таблиця 1

Статистичні характеристики рівнів забруднення повітря міст формальдегідом

Місто	С сер	С мін	С max	V, %
Ужгород	0,013	0,009	0,026	36,4
Луцьк	0,013	0,007	0,018	27,6
Київ	0,005	0,001	0,009	53,5
Миколаїв	0,011	0,010	0,013	9,4
Донецьк	0,007	0,001	0,013	58,5

Дані цієї таблиці свідчать, що за період досліджень максимальні з середніх річних концентрацій спостерігалися у таких містах, як Ужгород (0,026 мг/м^3 – перевищення ГДК майже у 9 разів). Середні річні значення концентрацій були найвищими в Ужгороді та Луцьку – 0,013 мг/м^3 . Значна варіація середніх річних концентрацій, наприклад, Донецьк – 58,5%, Київ – 53,5% свідчить про значну міжрічну мінливість рівнів забруднення повітря формальдегідом, що, очевидно, пов'язано зі зміною

співвідношення між внеском первинних і вторинних джерел цієї забруднювальної речовини.

Аналіз особливостей часової динаміки середньорічних концентрацій формальдегіду в обраних містах виконувався на основі досліджень їх лінійних трендів (табл. 2) із залученням додаткових розрахункових показників: абсолютного приросту концентрації за період досліджень, відносного приросту концентрації за період досліджень та швидкості зміни концентрації [9].

Динаміка зміни середньорічних концентрацій формальдегіду Донецька та Луцька за 1998–2012 рр. представлена на рис. 1.

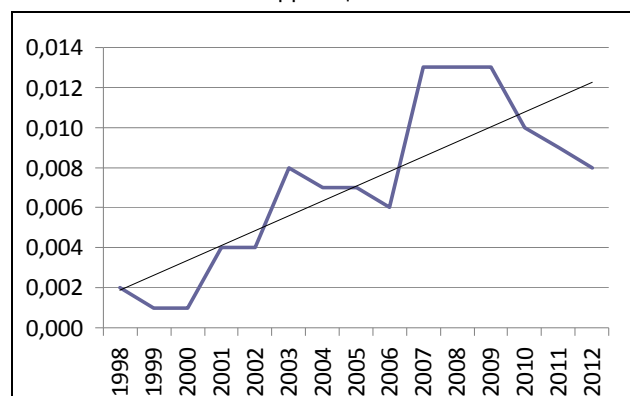
Таблиця 2

Лінійні тренди часової динаміки середніх річних концентрацій формальдегіду у повітрі, обраних для дослідження міст за період 1998–2012 рр. та їх розрахункові параметри

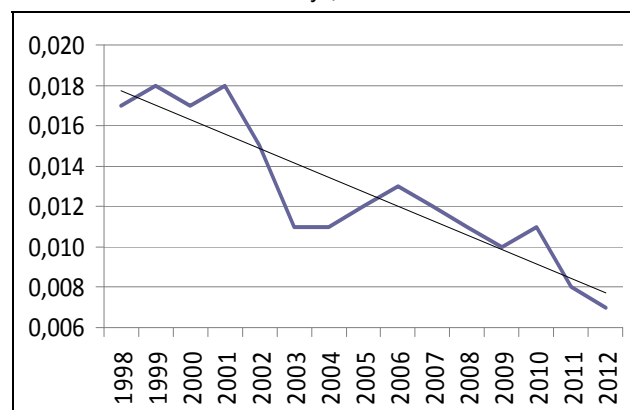
Місто	Рівняння тренду	R^2	C_p	C_k	$\Delta C_{\text{абс}}$	С сер (1998–2012)
Донецьк	$y = 0,0007x + 0,0012$	0,64	0,002	0,011	0,009	0,0071
Київ	$y = 0,0005x + 0,0013$	0,60	0,002	0,008	0,006	0,0051
Луцьк	$y = -0,0007x + 0,0184$	0,83	0,015	0,009	-0,006	0,0127
Миколаїв	$y = 7 \cdot 10^{-5}x + 0,0106$	0,06	0,011	0,012	0,001	0,0113
Ужгород	$y = -2 \cdot 10^{-5}x + 0,0134$	0,00	0,0135	0,013	$-5 \cdot 10^{-4}$	0,0132

З таблиці видно, що часові тенденції розвитку процесів забруднення атмосферного повітря описуються як позитивними трендами (відбувається зростання концентрацій), так і негативними (концентрації зменшуються). Широкий діапазон зміни абсолютних значень коефіцієнтів лінійного тренду свідчить, що виявлені тенденції розвитку характеризуються ще й різним темпом (швидкістю) розвитку процесу в часі.

Донецьк



Луцьк

Рис. 1. Приклади тенденцій зміни концентрацій (мг/м^3) формальдегіду протягом 1998–2012 рр. у повітрі міст України

Отримані значення відносної зміни концентрації (%) за 1998–2012 рр. об'єктивно показують основні тенденції забруднення повітря формальдегідом в обраних містах України. У Донецьку та Києві за обраний для досліджень період спостерігається стрімке зростання концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі – на 450 та 300 %, відповідно. В Ужгороді та Миколаєві значення відносної зміни концентрації є незначними і знаходяться в межах кількох відсотків, тому можна вважати, що рівень забруднення цих міст формальдегідом за обраний 15-тирічний період є стабільним.

У Луцьку спостерігається тенденція до зниження вмісту формальдегіду в повітрі на 40 %.

Варто мати на увазі, що відносна стабілізація забруднення повітря (Ужгород та Миколаїв), та зменшення забруднення (Луцьк) відбуваються на фоні високих абсолютних концентрацій формальдегіду, що перевищували ГДК в 1998–2012 рр. у 3–6 разів.

Розраховані значення швидкості зміни концентрації для досліджуваних міст незначні і коливаються в межах від – 0,0006 до 0,0008 мг/м³ на рік. Найбільші додані значення цього показника характеризують зміну концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі у Донецьку та Києві, а найбільші від'ємні – у Луцьку. Оскільки, швидкості зміни концентрацій є досить низькими, тому помітного ефекту стосовно покращення екологічної ситуації найближчим часом навіть у Луцьку очікувати не доводиться. Адже, при збереженні існуючої тенденції та інтенсивності

зниження концентрації формальдегіду в цьому місті досягнення рівня ГДК без проведення додаткових природоохоронних заходів можливе лише через 25 років.

Оскільки формальдегід належить до реакційно здатних сумішей, то його вміст в атмосфері формується як результат динамічної рівноваги між джерелами та стоками. Вміст формальдегіду в атмосфері значною мірою визначається наявністю по атмосферному повітрі речовин-прекурсорів та інтенсивністю сонячної радіації (яка залежить від географічної широти місцевості і висоти Сонця над горизонтом) і може суттєво відрізнятись в різні сезони та частини доби. Результати досліджень для інших міст [1] показали, що концентрації формальдегіду в холодний період в помірних широтах є невисокими, що спричинено переважанням похмурої погоди та незначним надходженням сонячної радіації і, відповідно, слабкою інтенсивністю перебігу фотохімічних реакцій, які здійснюють значний внесок у надходження формальдегіду в атмосферу міст. У Римі в літній період формальдегід, що утворився шляхом фотохімічних реакцій в атмосфері міста, становить приблизно 80–90 %, а в зимовий період його частка знижується до 35 % [13].

Для дослідження рівня забруднення атмосферного повітря міст України формальдегідом, за даними 23 ПСЗ були розраховані середньомісячні концентрації даного забруднювача за період 2009–2013 рр. для Донецька, Києва, Луцька, Миколаєва та Ужгорода (рис. 2).

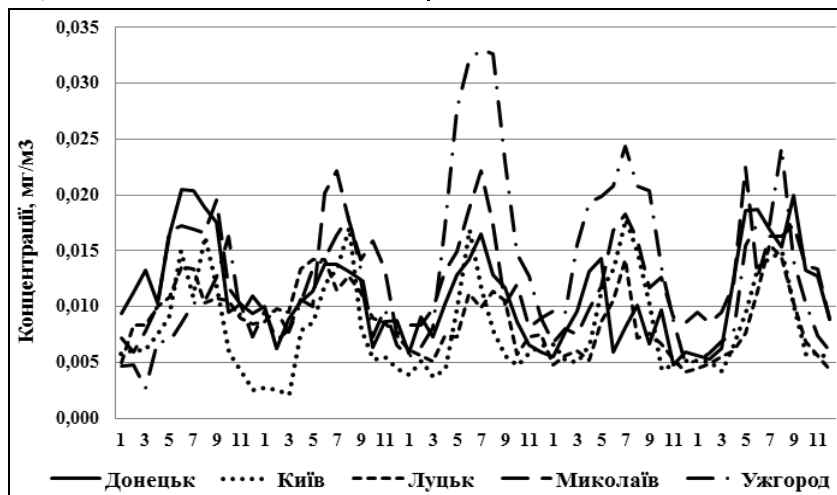


Рис. 2. Багаторічний хід вмісту формальдегіду в атмосферному повітрі міст України (за 2009-2013 рр.)

Як видно з рисунку, найвищі концентрації формальдегіду в досліджуваних містах спостерігаються в теплий період року. Проте, в окремі роки, залежно від переважаних типів погоди в конкретні місяці року можливе

порушення "класичного" річного ходу формальдегіду з максимумом в літні місяці та мінімальними значеннями взимку (рис. 3).

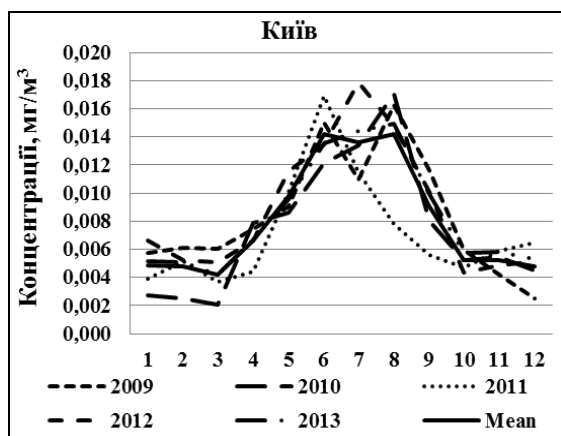


Рис. 3. Річний хід вмісту формальдегіду в атмосферному повітрі Києва та Ужгорода

Дослідження річного ходу концентрацій формальдегіду показали, що у повітрі міст України підвищений вміст даної забруднювальної речовини відмічається у весняно-літній період. Тому логічним є проведення порівняльного аналізу концентрацій формальдегіду в теплий та холодний періоди (рис. 4). Різниця між концен-

траціями формальдегіду в теплий та холодний періоди найсуттєвіша в Києві та Ужгороді – в цих містах в теплий період концентрації в середньому вдвічі вищі, ніж у холодний. В Донецьку, Миколаєві та Луцьку концентрації формальдегіду в теплий період у середньому на 60 % вищі, ніж у холодний.

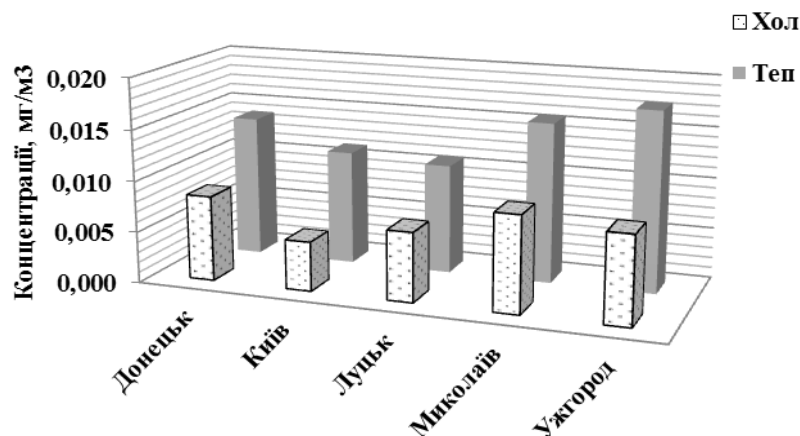


Рис. 4. Концентрації формальдегіду осереднені за теплий та холодний періоди (за 2009-2013 рр.)

Висновки з даного дослідження та перспективи подальших досліджень. Отже, дослідження багаторічної динаміки формальдегіду в атмосферному повітрі показало, що в Донецьку та Києві спостерігається суттєве збільшення концентрацій даного забруднювача – на 450 % та 300 % відповідно; в Ужгороді та Миколаєві концентрації лишаються практично незмінними протягом досліджуваних 15 років, а в Луцьку навіть відбувається поступове зниження концентрацій (на 40 %). Розраховані значення швидкості зміни концентрації для досліджуваних міст незначні і коливаються в межах від – 0,0006 до 0,0008 мг/м³ на рік. Аналіз середньомісячних концентрацій формальдегіду показав, що в досліджуваних містах спостерігається класичний річний хід даної забруднювальної домішки – з максимальними значеннями влітку та мінімумом – в холодний період. Різниця між концентраціями формальдегіду в теплий та холодний періоди найсуттєвіша в Києві та Ужгороді – в цих містах у теплий період концентрації в середньому вдвічі вищі, ніж в холодний. В Донецьку, Миколаєві та Луцьку концентрації формальдегіду в теплий період у середньому на 60 % вищі, ніж в холодний.

Список використаних джерел

1. Безуглая Э.Ю. Потепление как возможная причина повышения химической активности атмосферного воздуха городов / Э.Ю. Безуглая, А.И. Воробьева, Т.П. Ивлева, Е.Л. Махоткина // Труды Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова. – 2008. – Вып. 557. – С. 159–184.
2. Беляева И.В. Анализ источников загрязнения атмосферного воздуха города Донецка формальдегидом / И.В. Беляева, С.А. Орлова, Н.А. Борова // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов:

Сборник трудов международной научно-практической конференции. Донецк, 26–28 мая 2010 г. – С. 78–82.

3. Гомонай В.І. Формальдегід – головний компонент забруднення атмосфери автомобільним транспортом в містах України / В.І. Гомонай, В.Ю. Лобко, В.С. Ходаловський // Екологічний вісник. – 2007. – № 1 (41). – С. 10–12.

4. Какарека С.В. Анализ и оценка источников выбросов формальдегида в атмосферный воздух на территории Беларуси / С.В. Какарека, Ю.Г. Ашурко // Природопользование. – 2012. – Вып. 21. – С. 75–82.

5. Какарека С.В. Оценка источников и уровней поступления формальдегида в атмосферный воздух (на примере г. Гомеля) / С.В. Какарека, А.В. Мальчихина // Природные ресурсы. – 2011. – № 1. – С. 107–115.

6. Кіптенко Є.М. Вплив метеорологічних умов забруднення повітря у промислових містах України / Є.М. Кіптенко, Т.В. Козленко // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2007. – № 13. – С. 208–216.

7. Лосева І.Д. Оцінка антропогенного навантаження на повітряний басейн м. Одеси / І.Д. Лосева, П.Х. Грудєв, Н.М. Демчишина // Метеорологія, кліматологія і гідрологія. – 2004. – Вып. 48. – С. 279–286.

8. Скубневская Г.И. Загрязнение атмосферы формальдегидом : [монография] / Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева. – Новосибирск, 1994. – 70 с.

9. Сніжко С.І. Урбометеорологічні аспекти забруднення атмосферного повітря великого міста: [монографія] / С.І. Сніжко, О.Г. Шевченко. – К. : Обрії, 2011. – 297 с.

10. Шевченко О.Г. Рівень забруднення атмосферного повітря міста Києва формальдегидом / О.Г. Шевченко, М.І. Кульбіда, С.І. Сніжко, Л.С. Шербуха, Н.О. Данилова // Український гідрометеорологічний журнал. – 2014. – № 14 – С. 25 – 34.

11. Щорічник стану забруднення атмосферного повітря на території України за даними державної системи спостережень гідрометслужби за 2010 рік. – К. : ЦГО, 2011. – 68 с.

12. Environmental Health Criteria for Formaldehyde. – 1989. – Vol. 89. World Health Organization, Geneva, Switzerland. – 168 p.

13. Possanzini M. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air / M. Possanzini, V. Di Palo, A. Cecinato // Atmospheric Environment. – 2002. – Vol. 36. – Issue 19. – P. 3195–3201.

Надійшла до редколегії 21.07.16

С. Сніжко, д-р геогр. наук, проф.,
О. Шевченко, канд. геогр. наук, доц.,
Ю. Яценко, Н. Данилова
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ОСОБЕННОСТИ ВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ГОРОДОВ УКРАИНЫ

В статье описаны основные источники поступления формальдегида в атмосферный воздух больших городов. Рассмотрена временная динамика среднегодовых концентраций формальдегида в атмосферном воздухе Донецка, Киева, Луцка, Николаева и Ужгорода за многолетний период. Исследован годовой ход концентраций формальдегида в данных городах. Осуществлен сравнительный анализ загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом в тёплый и холодный периоды года.

Ключевые слова: загрязнение атмосферного воздуха, формальдегид, динамика изменения концентраций.

S. Snizhko, Doctor of Sciences in Geography, Professor
O. Shevchenko, PhD in Geographical Sciences, Associate Professor
Y. Yatsenko, N. Danilova
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

FEATURES OF TEMPORAL CHANGES OF FORMALDEHYDE CONCENTRATIONS IN THE AIR OF UKRAINIAN CITIES

Main formaldehyde emissions sources in big cities have been analyzed in the article. The temporal dynamics of average concentrations of formaldehyde in the air of Donetsk, Kyiv, Lutsk, Nikolayev and Uzhgorod for a long period of time is shown. The annual variation of formaldehyde concentrations in these cities has been studied. The comparative analysis of air pollution by formaldehyde in cold and warm seasons has been conducted.

Keywords: air pollution, formaldehyde, dynamics of concentrations changes.