

ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСТОЧНИКОВ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА ЧЕЛЯБИНСКА)

**Т.Г. Крупнова¹, О.В. Ракова¹, В.М. Кочегоров², Е.В. Тетерина¹,
К.А. Бондаренко¹, А.Ф. Сайфуллин¹, С.Н. Терехов³**

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Челябинский ЦГМС – филиал ФГБУ «Уральское УГМС», г. Челябинск, Россия

³ АО НПК «ТЕКО», г. Челябинск, Россия

Работа посвящена проблеме контроля содержания формальдегида в атмосферном воздухе промышленного города и идентификации источников повышенных концентраций формальдегида, на примере типичного промышленного российского города-миллионника Челябинска. Согласно данным международного агентства по изучению рака формальдегид относится к веществам, обладающим канцерогенными и токсическими свойствами даже при низких концентрациях. В настоящее время существует несколько методик определения сверхнизких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе. Стандартный анализ на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии является трудоемким и дорогостоящим, не позволяет производить определение среднесуточных концентраций определяемого вещества. По данным государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска в последние годы наблюдается тенденция к росту содержания формальдегида. При этом первичные выбросы формальдегида незначительны, и не могут объяснить наблюдаемые высокие концентрации. В то же время существуют многочисленные источники вторичного формальдегида как природного, так и техногенного характера. Это обуславливает необходимость разработки программно-аппаратного комплекса (ПАК) для определения в непрерывном автоматическом режиме сверхнизких концентраций формальдегида и идентификации его источников. Визуализация моделируемых приземных концентраций формальдегида с помощью ПАК будет производиться в привязке к градостроительному каркасу города с учетом выбросов автотранспорта, промышленных предприятий, кинетики фотохимических реакций и текущих метеоусловий в режиме реального времени. Разработка не имеет российских аналогов и является импортозамещающей. Потенциальными потребителями программно-аппаратного комплекса являются Росгидромет и Росприроднадзор, экологические службы промышленных предприятий и городов, имеющие стационарные и передвижные посты мониторинга состояния атмосферного воздуха.

Ключевые слова: мониторинг состояния воздуха, загрязнение атмосферного воздуха, формальдегид, оксиды азота, тропосферный озон, автоматический анализатор.

Введение

Согласно [1], формальдегид является одним из основных газовых компонентов-загрязнителей атмосферного воздуха городов России, причем проблема загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом обостряется с каждым годом. При этом выбросы формальдегида, обусловленные техногенными источниками, незначительны и не могут объяснить наблюдаемые его высокие концентрации в воздухе многих городов [2]. Воздействие повышенных концентраций формальдегида приводит к таким последствиям, как раздражение верхних дыхательных путей, раздражение глаз, воспалительные и гиперпластические изменения слизистой оболочки носа. В работе [3] сообщается, что вдыхание газообразного формальдегида даже в небольших количествах сопровождается бронхитом и пневмонией, обусловленной ингаляционным воздействием токсиканта, а не вторичной инфекцией. Международное агентство по изучению рака (IARC) классифицирует формальдегид как канцероген [4]. В работах [5, 6] также указывается, что метаналь входит в перечень приоритетных загрязняющих веществ при мониторинге атмосферного воздуха во многих странах, он токсичен и обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. Ряд когортных исследований показывает повышенный риск смерти от лейкемии, особенно мие-

лоидного лейкоза, среди рабочих, подвергшихся воздействию формальдегида [7–10]. Проявление канцерогенных и иммунодепрессивных свойств формальдегида резко усиливается в присутствии обычных для городского воздуха загрязнителей.

В Российской Федерации в соответствии с нормативными документами, регламентирующими содержание загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, формальдегид классифицируется как токсичное вещество 2-го класса опасности, его максимально-разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{м.р.}) в атмосферном воздухе составляет 0,05 мг/м³, среднесуточная ПДК_{с.с.} – 0,01 мг/м³. Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), опасный уровень краткосрочного (30 мин) воздействия формальдегида составляет 100 мкг/м³ [11–13].

Механизм образования формальдегида в атмосферном воздухе является сложным и многофакторным. Существуют источники формальдегида как природные, так и техногенные, первичные и вторичные. Содержание формальдегида в воздухе зависит от многих климатических факторов, имеет сезонную и суточную зависимости [14].

В настоящей работе приведены данные о содержании формальдегида в течение 2020 года на двух постах государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска, выявлена проблема идентификации источников формальдегида и предложены пути ее решения, в том числе с использованием непрерывного автоматического анализа.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в 2020 году на двух постах государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска (рис. 1): пост № 28 – ул. Витебская, 15 (Центральный район) и пост № 18 – ул. Захаренко, 14 (Курчатовский район). Оба поста относятся к категории «городские фоновые» и расположены в жилых районах. Особенностью города Челябинска является скопление крупных промышленных предприятий на относительно небольшой площади, наличие мощного автомобильного трафика. Рядом с каждым постом находятся лесопарковые и зеленые зоны, а также автомобильные дороги.

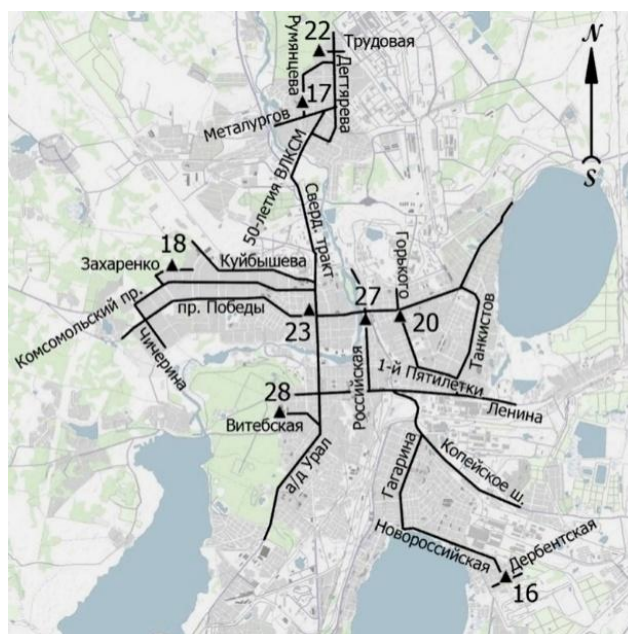


Рис. 1. Расположение постов мониторинга состояния атмосферного воздуха г. Челябинска

Определение формальдегида производилось согласно стандартной методике [15] фотометрическим методом с фенолгидразином три раза в сутки. Измерение оптической плотности производили с помощью спектрофотометра UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, USA).

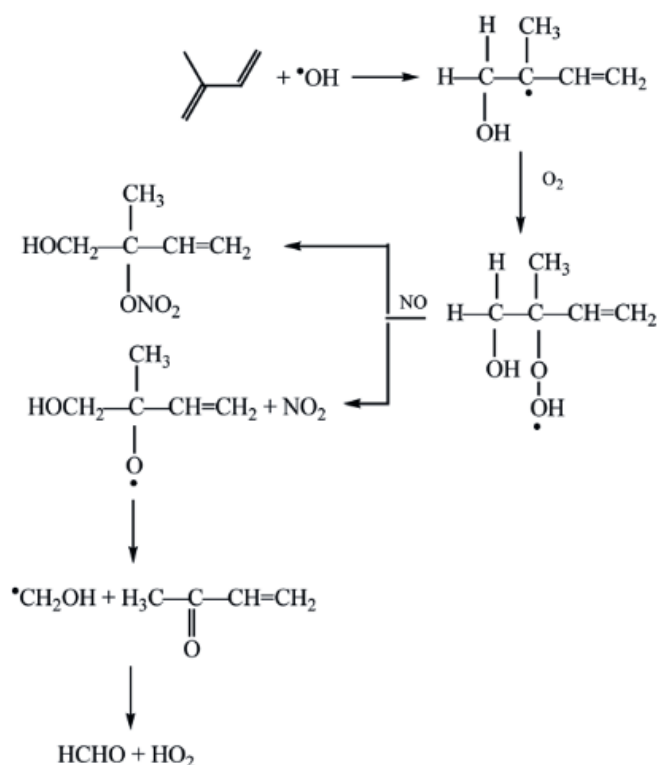
В ходе работы с полученными данными были проанализированы концентрации оксидов азота, озона, сернистого газа, угарного газа, сероводорода, PM_{10} , $PM_{2.5}$ и метеоданные, включая температуру, скорость и направление ветра, полученные с полуавтоматических стационарных постов мониторинга с использованием газоанализаторов P-310 А, СВ-320-А1, Ф-105, DustTrak8533 и метеостанции Vantage Pro.

Организацию и обработку результатов производили с использованием ПО Microsoft Excel 2013 и IBM SPSS 24.0.

Обсуждение результатов

Полученные концентрации оксидов азота, озона, сернистого газа, угарного газа, сероводорода, PM_{10} , $PM_{2.5}$ и метеоданные были подвергнуты предварительному статистическому анализу. Для определения связей между изменением концентрации формальдегида и исследуемыми факторами был использован критерий ранговой корреляции Спирмена (табл. 1). В результате была выявлена связь концентрации формальдегида тропосферным озоном, оксидами азота и температурным фактором.

Из табл. 2 видно, что максимальная положительная корреляция озона и формальдегида наблюдается в июле. Это связано с тем, что формальдегид способствует образованию тропосферного озона. Это в совокупности со значимыми корреляциями формальдегида с температурой атмосферного воздуха и концентрацией оксидов азота подтверждает известный факт формирования формальдегида из изопрена, который является его прекурсором, в присутствии оксидов азота в летний период по следующей схеме:



Согласно литературным данным, выявлено порядка 56 основных прекурсоров озона и формальдегида в атмосферном воздухе, при этом вклад изопрена, выделяемого городской растительностью, в некоторых мегаполисах составляет до 50 % [16–19]. Кроме изопрена, прекурсорами формальдегида в нижних слоях атмосферы являются выбросы автотранспорта (алканы, алкены и др.), а также многочисленные органические поллютанты, источниками которых являются промышленные выбросы (рис. 2). Поставщиками предшественников формальдегида в атмосферный воздух Челябинска являются коксохимическое производство, электродное, выбросы иловых площадок МУП ПОВВ.

Таблица 1

Коэффициенты корреляции Спирмена между концентрациями загрязнителей и метеопараметрами (N=274), лист №18

Пара- метры	НСНО	NO	NO ₂	SO ₂	H ₂ S	O ₃	CO	PM ₁₀	PM _{2,5}	NOx	T°	Напр. ветра
НСНО	1,000	-0,292**	0,341**	0,078	0,022	-0,238**	0,037	0,064	0,063	-0,235**	-0,261**	-0,087
NO		1,000	-0,255**	-0,227**	-0,143*	0,394**	0,179**	0,133*	0,123*	0,955**	0,595**	-0,131*
NO ₂			1,000	0,274**	0,225**	-0,453**	-0,108	0,449**	0,447**	-0,071	-0,580**	-0,267**
SO ₂				1,000	0,430**	-0,253**	-0,060	0,094	0,099	-0,159**	-0,248**	-0,056
H ₂ S					1,000	-0,233**	0,012	0,097	0,099	-0,118	-0,224**	-0,087
O ₃						1,000	0,073	-0,038	-0,048	0,310**	0,629**	-0,034
CO							1,000	0,098	0,088	0,118	0,362**	-0,112
PM ₁₀								1,000	0,999**	0,226**	-0,102	-0,434**
PM _{2,5}									1,000	0,216**	-0,122*	-0,425**
NOx										1,000	0,478**	-0,214**
T°											1,000	-0,080
Напр. ветра												1,000

Примечание. *p = 0,95; **p = 0,99.

Таблица 2
Коэффициенты корреляции Спирмена между концентрациями
формальдегида и озона по месяцам (N = 274), пост № 18

Месяц	Коэффициент корреляции Спирмена
Январь	-0,134
Февраль	-0,094
Март	-0,248*
Апрель	-0,35*
Май	0,206*
Июнь	0,069
Июль	0,328*
Август	0,104
Сентябрь	0,084
Октябрь	-0,231*
Ноябрь	-0,083

Примечание: *p = 0,95.

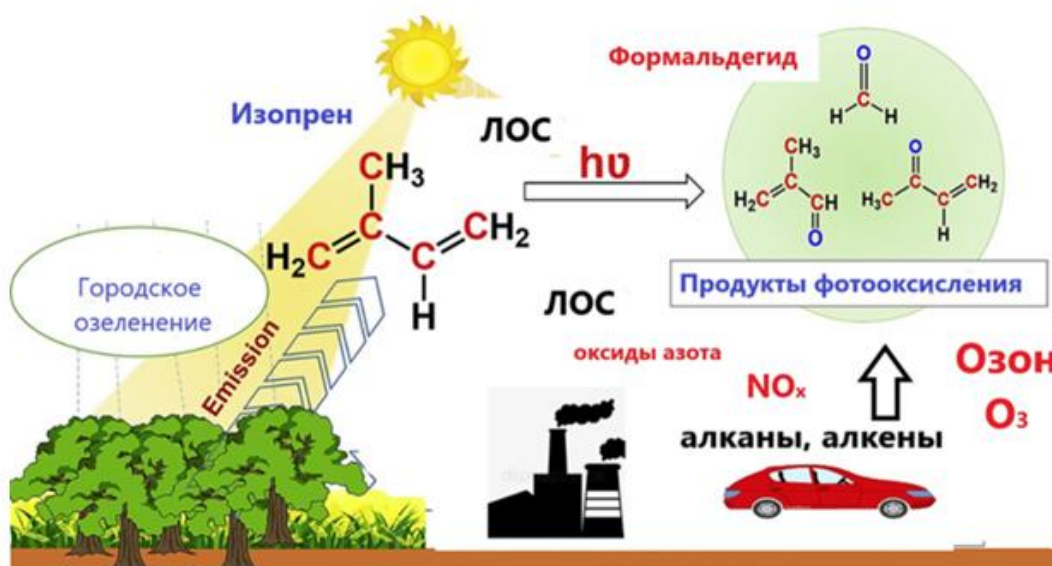


Рис. 2. Схема образования формальдегида в нижних слоях атмосферы

Хотя статистически значимой корреляции между содержанием формальдегида и направлением ветра обнаружено не было, на основании литературных данных была выдвинута гипотеза о повышении уровня формальдегида в воздухе во время метеоусловий, когда преобладали переносы воздушных масс со стороны городского озеленения (пост № 18) и городского соснового реликтового бора (пост № 28). На рис. 3 и 4 представлены концентрации формальдегида, соответствующие направлению ветра для исследованных постов. Каких-либо общих закономерностей обнаружить не удалось. Это говорит о том, что механизм формирования формальдегида в атмосферном воздухе является сложным и многофакторным, определяемая концентрация НСНО в определенный момент времени является результатом баланса его прямой эмиссии и фотохимического образования, с одной стороны, и разложения и осаждения – с другой.

Одновременно с этим анализ данных с постов мониторинга показал, что постоянный контроль за содержанием формальдегида в воздухе, оценка вклада первичных и вторичных источников формальдегида и путей удаления имеет решающее значение для разработки стратегии эффективного контроля в атмосферном воздухе любого крупного города. Программой федерального проекта «Чистый воздух» национального проекта «Экология», в который вошел

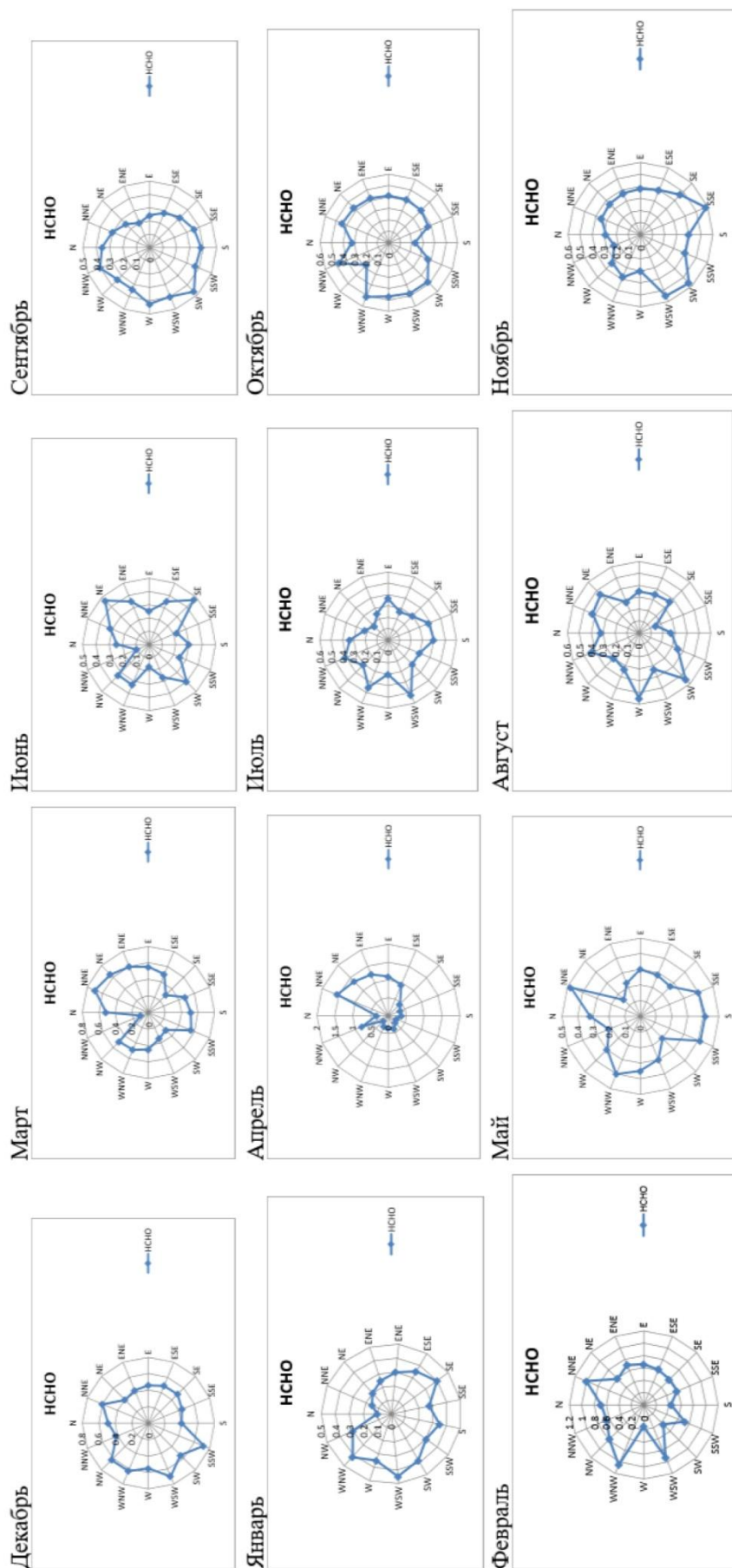


Рис. 3. Концентрации формальдегида, соответствующие направлению ветра для поста № 18

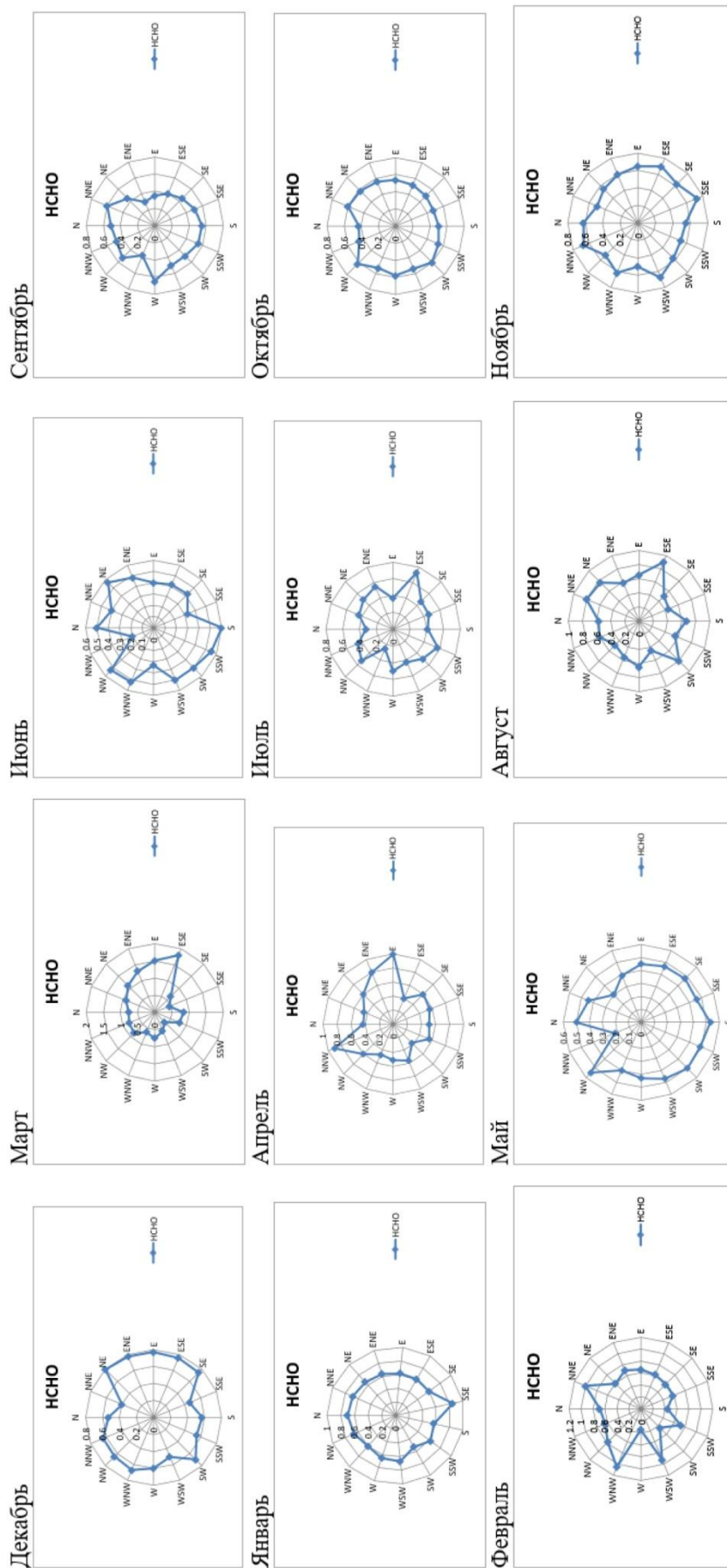


Рис. 4. Концентрации формальдегида, соответствующие направлению ветра для поста №28

и город Челябинск, планируется развитие и совершенствование систем экологического мониторинга для наблюдения за состоянием атмосферы городов и загрязнением окружающего воздуха, приобретаются новые стационарные автоматические станции контроля загрязнения атмосферного воздуха, а также передвижные мобильные лаборатории. Сегодня общепринятой практикой является ведение непрерывного автоматического мониторинга газообразных загрязнителей атмосферного воздуха.

На рынке средств измерений приборы, способные в непрерывном режиме вести мониторинг концентраций неорганических загрязняющих веществ, представлены достаточно широко. Иная ситуация складывается с непрерывным определением группы органических веществ, в особенности, сверхнизких концентраций формальдегида.

В настоящее время в России используются следующие методики определения низких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе.

1. Метод с фенилгидразином основан на улавливании формальдегида из воздуха раствором серной кислоты; получил наиболее широкое распространение, является стандартным для пунктов мониторинга атмосферного воздуха в городах России. Основными недостатками являются ручной отбор пробы и низкие значения средних концентраций формальдегида в атмосферном воздухе, что сказывается на точности измерения.

2. Методика определения формальдегида в воздухе с применением картриджа, заполненного адсорбентом, и последующей ВЭЖХ; в соответствии с методикой пробу воздуха прокачивают через картридж, содержащий силикагель с нанесенным ДНФГ (динитрофенилгидразин). Метод основан на специфической реакции карбонильной группы анализируемого соединения с ДНФГ в присутствии кислоты с образованием стабильных производных. Исходные альдегиды и кетоны определяют по их ДНФГ-производным методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора или детектора на основе диодной матрицы. Основные недостатки связаны с мешающим влиянием озона.

3. Определение с использованием газоанализатора ГАНК-4. Оптроноспектрофотометрический метод с использованием химкассеты, который основан на измерении изменения оптической плотности (скорости потемнения), пропорциональной концентрации определяемого вещества. Недостатки: ГАНК использует метод не прямых, а косвенных измерений; возможность протекания реакции на ленте с мешающими компонентами, например фенолом.

Основным недостатком представленных методик является невозможность непрерывного определения низких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе с высокой точностью.

До недавнего времени на рынке были представлены два импортных газоанализатора Gasera ONE (Финляндия) и Picaso (США). В настоящее время в связи с введенными санкциями поставки данных анализаторов прекращены. Стоит отметить, что первым существенным недостатком данных приборов являлась высокая стоимость, продажи газоанализаторов в Российской Федерации осуществлялись по весьма завышенным ценам, их стоимость на начало 2022 года составляла порядка 7 млн рублей. Второй недостаток понятен лишь узкому кругу специалистов. Дело в том, что измерение концентраций формальдегида данными приборами производится с использованием фотоакустической технологии с применением либо импульсных источников инфракрасного излучения и узкополосных оптических фильтров, либо квантово-каскадных лазеров. И хотя производители заявляют, что влияние сопутствующих компонентов полностью исключается благодаря настройке лазера на узкую полосу поглощения, специалистам понятно, что выделить селективную длину волны, при которой в ИК-области поглощает именно формальдегид невозможно. Мешающее влияние других органических составляющих, таких как метан, других альдегиды кроме формальдегида, в ИК-области поглощения велико. В настоящее время страны производители данного оборудования ведут недружественную политику по отношению к Российской Федерации и ввели санкции на поставку приборов автоматического контроля.

Кроме того, в России производился газоаналитический комплекс ФОРТ, который предназначен для измерения массовой концентрации и объемной доли формальдегида в воздушных средах. Принцип действия газоаналитического комплекса – фотометрический, основан на определении интенсивности света в видимой области спектра, отраженного от окрашенного участка индикаторной ленты (ИЛ) (преобразователя первичного измерительного). Изменение окраски ИЛ связано с химической реакцией взаимодействия реактива, которым пропитана ИЛ, с формальдегидом. Интенсивность окрашивания ИЛ пропорционально содержанию формальдегида в газовой пробе.

Однако основной кассетный газоаналитический блок комплекса производился в Японии. В настоящее время производство комплекса приостановлено.

Нами предложена [20] конструкция импортозамещающего автоматического спектрофлуоресцентного анализатора формальдегида, принцип действия которого основан на использовании высокочувствительной реакции реагентов с формальдегидом, ведущей к образованию флуоресцирующего комплекса. Использование данного анализатора совместно с газовыми хроматографами, работающими в автоматическом режиме, определяющими концентрации летучих органических соединений (ЛОС) – предиктов формальдегида, позволит проводить исследования по идентификации источников формальдегида в городской среде. Для решения этой задачи могут быть использованы два последовательных подхода [21]. Для определения источников и поглотителей НСНО на выбранной территории может быть применен метод расчета на основе химической кинетики. Затем для характеристики вклада источников обычно применяется модель положительной матричной факторизации [21]. Для того чтобы в полной мере реализовать данный научный подход, авторами статьи начаты работы по разработке отечественного программно-аппаратного комплекса, позволяющего идентифицировать источники формальдегида и принять грамотные управленческие решения на уровне городских властей.

Заключение

В работе было показано, что механизм образования формальдегида в атмосферном воздухе города Челябинска является сложным и зависит от многих факторов. Существующие способы в настоящий момент в городе способы мониторинга состояния атмосферного воздуха не позволяют идентифицировать источники формальдегида. Для решения поставленной задачи необходимо использование автоматических анализаторов низких концентраций формальдегида, которые были представлены на рынке, в основном, производителями из недружественных Российской Федерации стран, реализовывались по завышенным ценам, а принципы их работы имеют ряд недостатков и ограничений, являются крайне сложными и основаны на использовании дорогостоящего оборудования для одновременного определения в воздухе формальдегида и его предиктов.

Разрабатываемый авторами работы программно-аппаратный комплекс будет состоять из автоматического спектрофлуоресцентного анализатора формальдегида, не имеющего российских аналогов, и программного комплекса, позволяющего визуализировать в автоматическом режиме текущие концентрации формальдегида в городских каньонах. Визуализация моделируемых приземных концентраций формальдегида будет производиться в привязке к градостроительному каркасу города с учетом выбросов автотранспорта, промышленных предприятий, кинетики фотохимических реакций и текущих метеоусловий в режиме реального времени.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году». М., 2020. 492 с.
2. Халиков И.С. Формальдегид в атмосферном воздухе: источники поступления и пути удаления // Экологическая химия. 2019. № 28(6). С. 307–317.
3. Fischer M.H. The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin // J. Exp. Med. 1905. Vol. 6, no. 4–6. P. 487–518. DOI: 10.1084/jem.6.4-6.487.
4. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. 2006. / International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon: 2007, 497 p.
5. Summertime High Resolution Variability of Atmospheric Formaldehyde and Non-methane Volatile Organic Compounds in a Rural Background Area / M. De Blas, P. Ibáñez, J.A. García // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 647. P. 862–877. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.411
6. Salthammer T. Release of Organic Compounds and Particulate Matter from Products, Materials, and Electrical Devices in the Indoor Environment // Indoor Air Pollution. 2013. Vol. 52. P. 3320–3327.
7. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries / M. Hauptmann, J.H. Lubin, P.A. Stewart et al. // J. Natl Cancer Inst. 2003. Vol. 95(21). P. 1615–1623. DOI: 10.1093/jnci/djg083.

8. Beane Freeman L., Blair A., Lubin J.H. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries: The National Cancer Institute Cohort // J. Natl Cancer Inst. 2009. Vol. 101(10). P. 751–761. DOI: 10.1093/jnci/djp096.
9. Greenbalt M. Formaldehyde Toxicology: a Review of Recent Developments // Proc. 2nd. Conf. The Role of Formaldehyde in Biological Systems. Budapest, 1987. P. 53–59.
10. Toxicological Profile for Formaldehyde. US Department of Health and Human Services. 1999. 468 p.
11. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=656010>
12. Air Quality Guidelines for Europe Second Edition. WHO, 2000. 288 p.
13. Environmental Health Criteria 89. Formaldehyde. Geneva. WHO, 1989. 182 p.
14. Formaldehyde Production from Isoprene Oxidation across NO_x Regimes / G.M. Wolfe, J. Kaiser, T.F. Hanisco et al. // Atmos. Chem. Phys. 2016. Vol. 16. P. 2597–2610. DOI: 10.5194/acp-16-2597-2016.
15. РД 52.04.824-2015 «Массовая концентрация формальдегида в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с фенил гидразином».
16. Formation Mechanism of HCHO Pollution in the Suburban Yangtze River Delta Region, China: A Box Model Study and Policy Implementations / K. Zhang, Yu. Duan, J. Huo et al. // Atmospheric Environ. 2021. Vol. 267. P. 118755. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118755.
17. SCIAMACHY Formaldehyde Observations: Constraint for Isoprene Emission Estimates over Europe? / G. Dufour, F. Wittrock, M. Camredon, M. Beekmann, A. Richter, B. Aumont // Atmos. Chem. Phys. 2009. Vol. 9. P. 1647–1664. DOI: 10.5194/acp-9-1647-2009.
18. Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation / H. Fuchs, A. Hofzumahaus, F. Rohrer et al. // Nature Geosci. 2013. Vol. 6. P. 1023–1026. DOI: 10.1038/NNGEO1964.
19. Jenkin M.E., Young J.C., Rickard A.R. The MCM v3.3.1 Degradation Scheme for isoprene // Atmos. Chem. Phys. 2015. Vol. 15. P. 11433–11459. DOI: 10.5194/acp-15-11433-2015.
20. Автоматический спектрофлуориметрический анализатор для определения формальдегида: заявка № 2022110079/28(021176), 14.04.22.
21. Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island / M. Rocco, A. Colom, J.-L. Baray et al. // Atmosphere. 2020. Vol. 11 (2). P. 140. DOI: 10.3390/atmos11020140.

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: krupnovatg@susu.ru

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rakovaov@susu.ru

Кочегоров Валерий Михайлович – начальник Челябинского ЦГМС – филиала ФГБУ «Уральское УГМС». 454080, г. Челябинск, ул. Витебская, 15. E-mail: office@chelpogoda.ru

Тетерина Екатерина Васильевна – начальник патентного отдела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: teterinaev@susu.ru

Бондаренко Кирилл Алексеевич – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: et2142bka@susu.ru

Сайфуллин Артём Фидусович – студент бакалавриата, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: et1932saf@susu.ru

Терехов Сергей Николаевич – генеральный директор, АО НПК «ТЕКО», 454018, г. Челябинск, ул. Кислицина, д. 100. E-mail: eruz@teko-com.ru

Поступила в редакцию 17 мая 2022 г.

PROBLEM OF AIR FORMALDEHYDE CONTENT ANALYSIS AND SOURCE IDENTIFICATION (EVIDENCE FROM CHELYABINSK)

T.G. Krupnova¹, *krupnovatg@susu.ru*

O.V. Rakova¹, *rakovaov@susu.ru*

V.M. Kochegorov², *office@chelpogoda.ru*

E.V. Teterina¹, *teterinaev@susu.ru*

K.A. Bondarenko, *et2142bka@susu.ru*

A.F. Sayfullin¹, *et1932saf@susu.ru*

S.N. Terekhov³, *eruz@teko-com.ru*

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Chelyabinsk CGMS, Chelyabinsk, Russian Federation

³ AO NPK "TEKO", Chelyabinsk, Russian Federation

The paper discusses the problem of controlling the formaldehyde content in the atmospheric air of an industrial city and identifying sources of elevated concentrations of formaldehyde, from the evidence of a typical industrial Russian city of Chelyabinsk. According to the International Agency for Research on Cancer, formaldehyde is classified among substances that have carcinogenic and toxic properties even at low concentrations. Currently, there are several methods for determining ultra-low concentrations of formaldehyde in atmospheric air. Standard procedure, based on the method of high-performance liquid chromatography, is laborious and expensive; it does not provide for determination of the average daily concentrations of the substance. According to the data of the state monitoring of the environmental air of Chelyabinsk, in recent years the content of formaldehyde has an increasing tendency. At the same time, primary formaldehyde emissions are insignificant, so they cannot explain the observed high concentrations. This being said, there are numerous sources of secondary formaldehyde, both natural and technological in nature. This necessitates the development of a software and hardware complex (SHC) for the determination of ultra-low concentrations of formaldehyde in continuous automatic mode, as well as identification of its sources. Visualization of simulated surface concentrations of formaldehyde with the help of this SHC will be carried out in relation to the urban framework of the city, taking into account emissions of motor vehicles, industrial enterprises, the kinetics of photochemical reactions and current weather conditions in the real time mode. The complex has no analogues in Russia and is an import-substituting product. Potential users of the SHC are Federal Services for Meteorology and Environmental Monitoring and Supervision of Natural Resources, environmental services of industrial enterprises and cities that have stationary and mobile monitoring posts for the state of atmospheric air.

Keywords: air monitoring, air pollution, formaldehyde, nitrogen oxides, tropospheric ozone, automatic analyzer.

References

1. State Report [On the State and Environmental Protection of the Russian Federation in 2020]. M., 2020. 492 p (in Russ.).
2. Khalikov I.S. [Formaldehyde in Atmospheric Air: Sources of Intake and Ways of Removal. *Environmental chemistry*. 2019.28(6):307–317 (in Russ.).
3. Fischer M.H. The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin. *J. Exp. Med.* 1905;6(4–6):487–518. DOI:10.1084/jem.6.4-6.487.
4. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. 2006. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, 2007. 497 p.
5. De Blas M., Ibáñez P., García J.A., Gómez M.C., Navazo M., Alonso L. et al. Summertime High Resolution Variability of Atmospheric Formaldehyde and Non-methane Volatile Organic Compounds in a Rural Background Area. *Sci. Total Environ.* 2019;647:862–877. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.411.

6. Salthammer T. Release of Organic Compounds and Particulate Matter from Products, Materials, and Electrical Devices in the Indoor Environment. *Indoor Air Pollution*. 2013; 52: 3320–3327.
7. Hauptmann M., Lubin J.H., Stewart P.A., Hayes R.B., Blair A. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries. *J. Natl Cancer Inst.* 2003;95(21):1615–1623. DOI:10.1093/jnci/djg083.
8. Beane Freeman L., Blair A., Lubin J.H. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries: The National Cancer Institute Cohort. *J. Natl Cancer Inst.* 2009;101(10):751–761. DOI: 10.1093/jnci/djp096.
9. Greenbalt M. Formaldehyde Toxicology: a Review of Recent Developments. Proc. 2nd. Conf. The Role of Formaldehyde in Biological Systems. Budapest, 1987:53–59.
10. Toxicological Profile for Formaldehyde. US Department of Health and Human Services, 1999. 468 p.
11. SNR 1.2.3685-21 [Hygienic Standards and Requirements for Ensuring the Safety and (or) Harmlessness of Environmental Factors for Humans]. (In Russ.) URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560IO>.
12. Air Quality Guidelines for Europe Second Edition. WHO, 2000. 288 p.
13. Environmental Health Criteria 89. Formaldehyde. Geneva. WHO, 1989. 182 p.
14. Wolfe G.M., Kaiser J., Hanisco T.F., Keutsch F.N., de Gouw J.A., Gilman J.B. et al. Formaldehyde Production from Isoprene Oxidation across NO_x Regimes. *Atmos. Chem. Phys.* 2016;16:2597–2610. DOI:10.5194/acp-16-2597-2016.
15. RD 52.04.824- 2015 [Mass Concentration of Formaldehyde in Atmospheric Air Samples. Measurement Method by Photometric Method with Phenyl Hydrazine] (in Russ.).
16. Kun Zh., Liumei Y., Qing Li, Rui Li, Dongping Zh., Wen Xu et al. Formation Mechanism of HCHO Pollution in the Suburban Yangtze River Delta Region, China: A Box Model Study and Policy Implementations. *Atmospheric Environ.* 2021;267: 118755. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118755.
17. Dufour G., Wittrock F., Camredon M. et al. SCIAMACHY Formaldehyde Observations: Constraint for Isoprene Emission Estimates over Europe? *Atmos. Chem. Phys.* 2009;9:1647–1664. DOI: 10.5194/acp-9-1647-2009.
18. Fuchs H., Hofzumahaus A., Rohrer F. et al. Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation. *Nature Geosci.* 2013;6:1023–1026. DOI: 10.1038/NNGEO1964.
19. Jenkin M.E., Young J.C., Rickard A.R. The MCM v3.3.1 Degradation Scheme for Isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 2015; 15: 11433–11459. DOI: 10.5194/acp-15-11433-2015.
20. [Automatic Spectrofluorimetric Analyzer for the Determination of Formaldehyde]: N. 2022110079/28(021176), 14.04.22.
21. Rocco M., Colomb A., Baray J.-L., Amelynck C., Verreyken B., Borbon A. et al. Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island. *Atmosphere*. 2020;11(2):140. DOI: 10.3390/atmos11020140.

Received 17 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Проблема анализа содержания формальдегида в атмосферном воздухе и идентификации источников (на примере города Челябинска) / Т.Г. Крупнова, О.В. Ракова, В.М. Кочегоров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 139–150. DOI: 10.14529/chem220315

FOR CITATION

Krupnova T.G., Rakova O.V., Kochegorov V.M., Teterina E.V., Bondarenko K.A., Sayfullin A.F., Terekhov S.N. Problem of air formaldehyde content analysis and source identification (evidence from Chelyabinsk). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):139–150. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220315