

Антропогенные выбросы и спутниковые измерения содержания формальдегида в атмосфере в 2000-2023 гг. на примере Владимирской области

Н.В. Родионова

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал, Фрязино, Московская обл.

141190, г. Фрязино, пл. ак. Введенского, 1.

E-mail: rnv1948123@yandex.ru

На основе базы данных CAMS-GLOB-ANT онлайн-сервиса ECCAD сделана оценка межгодовых вариаций антропогенных выбросов формальдегида (HCHO) в атмосферу пяти городов Владимирской области и определены основные секторы, ответственные за эти выбросы, за период 2000-2023 гг. с пространственным разрешением (ПР) 0.1°x0.1°. Сделана оценка сезонных и межгодовых вариаций содержания HCHO в столбе воздуха для исследуемых территорий по спутниковым измерениям OMI/AURA. Показана положительная корреляция концентрации HCHO с температурой воздуха.

Ключевые слова: формальдегид, антропогенные выбросы, спутниковые измерения

Anthropogenic emissions and satellite measurements of atmospheric formaldehyde in 2000-2023 using the example of the Vladimir region

N.V. Rodionova

FIRE RAS.

Based on the CAMS-GLOB-ANT database of the ECCAD online service, an estimate of the interannual variations in anthropogenic formaldehyde emissions into the atmosphere of five cities in the Vladimir region was made and the main sectors responsible for these emissions were identified for the period 2000-2023 with a spatial resolution of 0.1 x 0.1 degrees. Seasonal and interannual variations in the formaldehyde content in the air column for the studied territories are estimated using OMI/AURA satellite measurements. A positive correlation of HCHO concentration with air temperature is shown.

Keywords: formaldehyde, anthropogenic emissions, satellite measurements

Введение

Формальдегид (HCHO) воздействует климатически и токсически на локальные, региональные и глобальные процессы в окружающей среде и способствует высокому уровню загрязнения воздуха. Формальдегид - сильный яд, канцероген. Поражает ЦНС, особенно зрение, верхние дыхательные пути. По своему действию – это сильное раздражающее, прижигающее вещество (омертвление с длительным заживлением), наркотик. Поражает почки, печень. В повседневной жизни встречается в следующем: мебель, ДСП, фанера; текстильная, кожевенная промышленность, производство резины и цемента, пластмасс, химикатов, красителей, лекарств, парфюмерии [1, 2, 3]. Содержится в выхлопных газах и газовых выбросах заводов и мусоросжигательных фабрик. Используется в пищевой промышленности, как консервант, в виде пищевой добавки E240. Формально E240 запрещен в России для применения в пищевых продуктах, но его применяют при производстве мясных изделий (колбаса, сосиски), существенно продлевая срок их годности. Как добавка-консервант применяется в

виноделии и производстве икры. НСНО используется также в качестве консерванта в средствах гигиены, моющих средствах.

Источники поступления НСНО в атмосферу подразделяют на природные и техногенные [1]. В каждой из этих групп выделяют первичные и вторичные источники. Первичные источники выбрасывают непосредственно НСНО в свободном виде, вторичные – выделяют летучие органические соединения (ЛОС), которые при определенных условиях в результате комплекса фотохимических реакций трансформируются в НСНО.

К первичным природным источникам поступления НСНО относится прямая эмиссией НСНО от некоторых видов растений во время цветения или другой жизнедеятельности. К первичным техногенным источникам поступления НСНО относятся тепловые электростанции, металлургические и химические заводы, производство строительных материалов, а также транспорт, предприятия легкой и пищевой промышленности, котельные, печное отопление.

Вторичное образование НСНО в качестве промежуточного продукта в атмосферном воздухе происходит в процессе фотохимического окисления многих классов органических соединений: алканов, алкенов, альдегидов, спиртов, ароматических соединений и других, поэтому содержание формальдегида будет зависеть от количества и разнообразия ЛОС [1]. Вторичные источники поступления формальдегида часто превышают прямую эмиссию из техногенных источников, особенно летом. В глобальной тропосфере до 60% и более обнаружение НСНО может быть связано с фотоокислением метана [4].

Содержание НСНО возрастает в летний сезон при повышении температуры воздуха и интенсивности солнечного излучения, а также увеличения концентраций свободных радикалов, оксидов азота, озона, биогенных прекурсоров [1].

Важную роль в удалении высоко растворимого в воде формальдегида из атмосферного воздуха играют физические процессы, такие как влажное осаждение (дождь, снег) и сухое осаждение на подстилающую поверхность, на которое приходится значительная часть НСНО (выше 90%), выводимого из атмосферы в результате физических процессов [5, 6].

Из-за основных путей физического и химического удаления (фотодиссоциация, реакция с гидроксильными радикалами и нитратным радикалом), средняя продолжительность жизни НСНО в атмосферном воздухе летом в солнечные дни составляет несколько часов [4, 5]. На время жизни также влияют метеоданные (температура, сила ветра, облачность, осадки) и концентрация реакционноспособных частиц. Из-за короткого времени жизни НСНО в атмосфере его перенос на расстояния весьма ограничен.

В данной работе сделана оценка антропогенных выбросов НСНО и НМЛОС (не метановые ЛОС) на основе онлайн сервиса ECCAD для 2000-2023 гг. и оценка содержания НСНО в столбе атмосферы по данным прибора OMI спутника AURA с пространственным разрешением (ПР) $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ для периода 2005-2021 гг. на примере пяти городов Владимирской области: Владимира, Муром, Гусь-Хрустальный, Коврова и Александрова.

Антропогенные выбросы формальдегида во Владимирской области

Оценка антропогенных выбросов НСНО сделана на основе сервиса ECCAD (Emissions of atmospheric Compounds & Compilation of Ancillary Data) (<http://eccad.aeris-data.fr>) [7]. Сервис ECCAD разработан как часть французского портала AERIS (<http://www.aeris-data.fr>), который предоставляет в открытом доступе информацию о различных продуктах, связанных с науками об атмосфере, таких как наземные,

спутниковые наблюдения, лабораторная и спектроскопическая информация, инструменты моделирования и выбросы с поверхности. В онлайн сервисе ECCAD в категорию антропогенных входят 9 проектов, каждый из которых включает в себя несколько баз данных. В настоящей работе использовалась база данных CAMS-GLOB-ANT, входящая в проект CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) (6 баз данных) с ПР $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ для периода 2000-2023 гг. В CAMS-GLOB-ANT v. 5.3 доступна информация о многовременных вариациях 36 параметров (CO , CH_4 и т.д.) и 21 секторе. Пространственное разрешение $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ соответствует размеру ячейки сетки на широте Владимира $11.1 \text{ км} \times 6.2 \text{ км}$.

На рис. 1 показаны графики объемов выбросов НСНО в тысячах тонн в год по сумме секторов для 5 городов Владимирской области по данным кадастра CAMS-GLOB-ANT для ячейки сетки $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ за период 2000-2023 гг. Данные для всех городов, кроме Владимира, приведены на основной шкале. Для Владимира - на вспомогательной шкале. Выбросы НСНО на единицу площади (размер ячейки) во Владимире почти на два порядка превосходят выбросы в других городах.

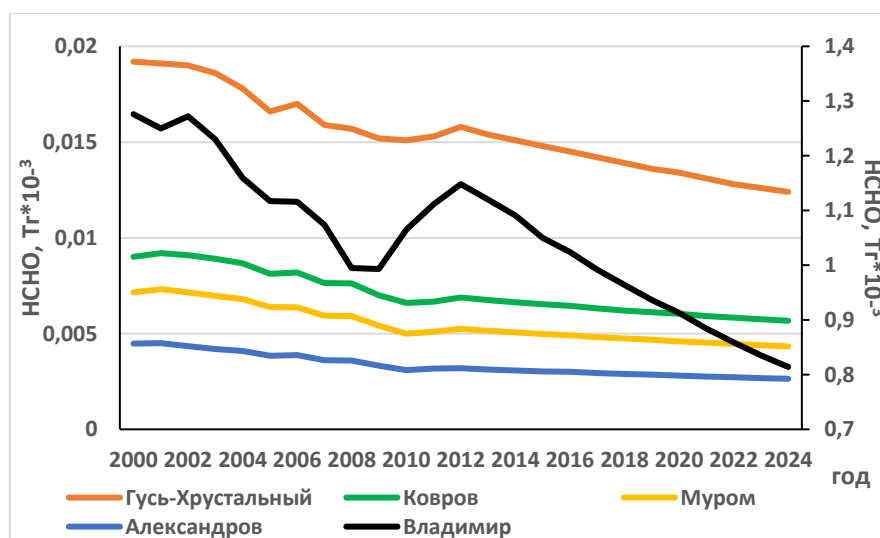


Рис. 1. Межгодовые антропогенные выбросы НСНО в атмосферу по сумме секторов (в пределах ячейки сетки $0.1^\circ \times 0.1^\circ$)

Для Владимира больше 95% антропогенных выбросов НСНО связано с энергетическим сектором. Основные секторы, ответственные за антропогенные выбросы НСНО в других городах Владимирской области, показаны на графиках рис. 2 (ss-сумма секторов, power-энергетический сектор, road-транспорт, residential –бытовой сектор, industry- промышленность, $\text{Tг}=10^6$ тонн). Для Коврова, Муром и Александрова основным сектором, ответственным за выбросы НСНО , является транспорт. На втором месте- бытовой сектор, на третьем – промышленность. Для Гусь-Хрустального три сектора в равной степени ответственны за выбросы НСНО – транспорт, энергетика и бытовой. В меньшей степени – промышленность.

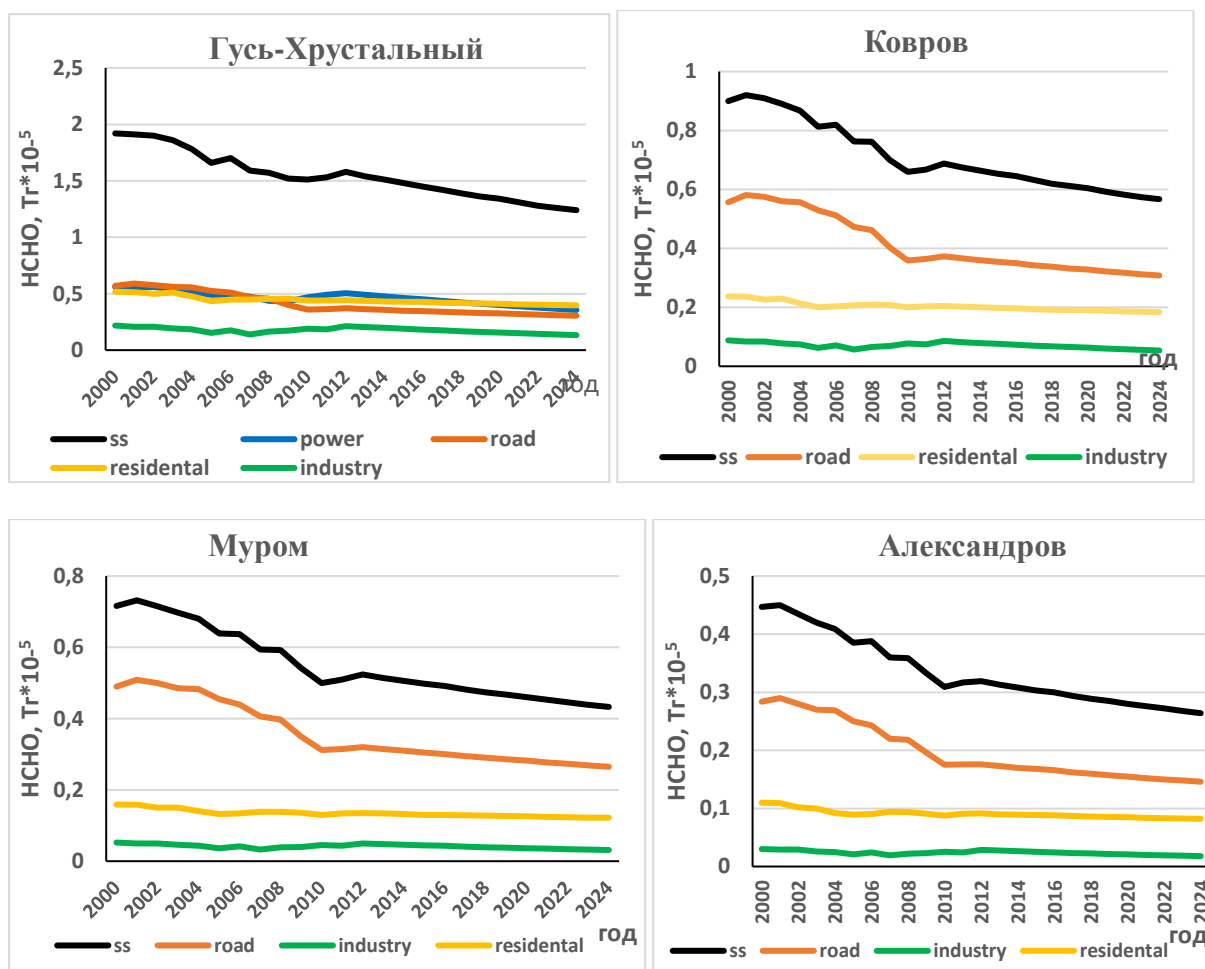


Рис. 2. Основные секторы, ответственные за антропогенные выбросы НСНО в Гусь-Хрустальном, Коврове, Муроме и Александрове

Вторичные источники поступления формальдегида ЛОС (летучие органические соединения) часто превышают прямую эмиссию из техногенных источников. ЛОС выделяются в виде газов из твердых или жидких веществ. Они легко испаряются при комнатной T° . Повреждают органы дыхания, повышают риск развития рака, влияют на репродуктивную функцию. Класс опасности 1÷4.

По происхождению НМЛОС (не метановые ЛОС) подразделяются на природные - продукты обмена веществ в клетках растений, животных и микроорганизмов (изопрен, ацетон и др.), и искусственные. Источниками последних являются химическая промышленность, нефтепереработка, пищевая промышленность и бытовые процессы: производство растворителей, лакокрасочных изделий, пестицидов, фармацевтики. Автотранспорт – выхлопные газы содержат углеводороды, оксиды азота. Бензин и дизельное топливо содержат ароматические углеводороды, такие как бензол (C_6H_6) и толуол (C_8H_8), которые высвобождаются при сгорании топлива [1]. В перечень НМЛОС входят ароматические углеводороды (АУ): бензол, толуол, стирол, нафталин, которые используются в промышленности: производство пластмасс, лакокрасок, растворителей, фармацевтики, духов. АУ входит в состав автомобильных выбросов и табачного дыма. В перечень НМЛОС входят токсичные газы: НСНО, хлороводород, аммиак, оксиды азота и др. В перечень НМЛОС входят также растворители: метиловый и этиловый спирты, ацетон, которые используются в различных промышленных процессах и при изготовлении бытовых предметов. К ЛОС относятся растворители, которые содержатся

во многих продуктах: клей, аэрозоль, краски, промышленные растворители, лаки, бензин, чистящие жидкости, приводящие к отравлению при высоких концентрациях [1].

На рис. 3 показаны графики объемов выбросов НМЛОС в тысячах тонн в год по сумме секторов для 5 городов по данным кадастра CAMS-GLOB-ANT для ячейки сетки $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ за период 2000-2023 гг. Лидирует по выбросам НМЛОС на единицу площади Владимир, превышая более, чем в 2 раза, выбросы в Коврове и Муроме, и более, чем в 3 раза, выбросы в Гусь-Хрустальном. Меньше всего выбросов НМЛОС в Александрове. На рис. 4 показаны основные секторы, ответственные за антропогенные выбросы НМЛОС во Владимире, Гусь-Хрустальном, Коврове, Муроме и Александрове (solvents-растворители, solid waste-твердые отходы, fugitives- неконтролируемые выбросы). Во Владимире половина выбросов НМЛОС приходится на энергетический сектор. В 2 раза меньше на транспорт и растворители. В Коврове и Муроме более половины выбросов НМЛОС вызваны растворителями и в 2 раза меньше- транспортом. В Гусь-Хрустальном и Александрове транспорт и растворители почти одинаково вносят вклад в выбросы НМЛОС, являясь их основными источниками.

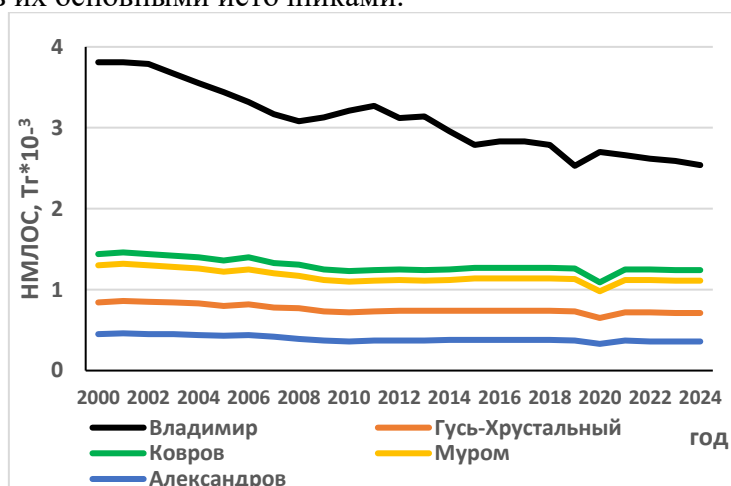
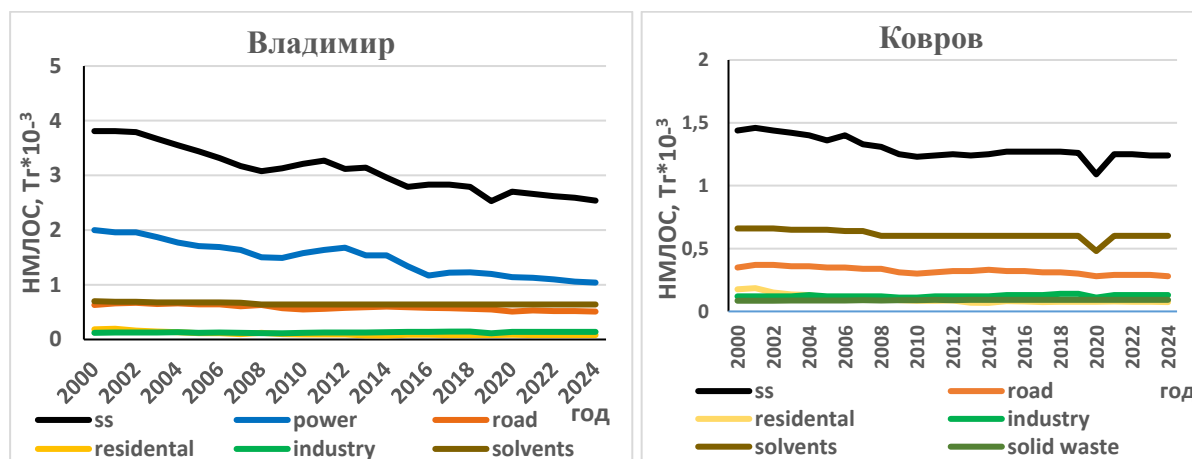


Рис.3. Межгодовые антропогенные выбросы НМЛОС в атмосферу по сумме секторов (в пределах ячейки $0.1^\circ \times 0.1^\circ$) для пяти городов Владимирской области



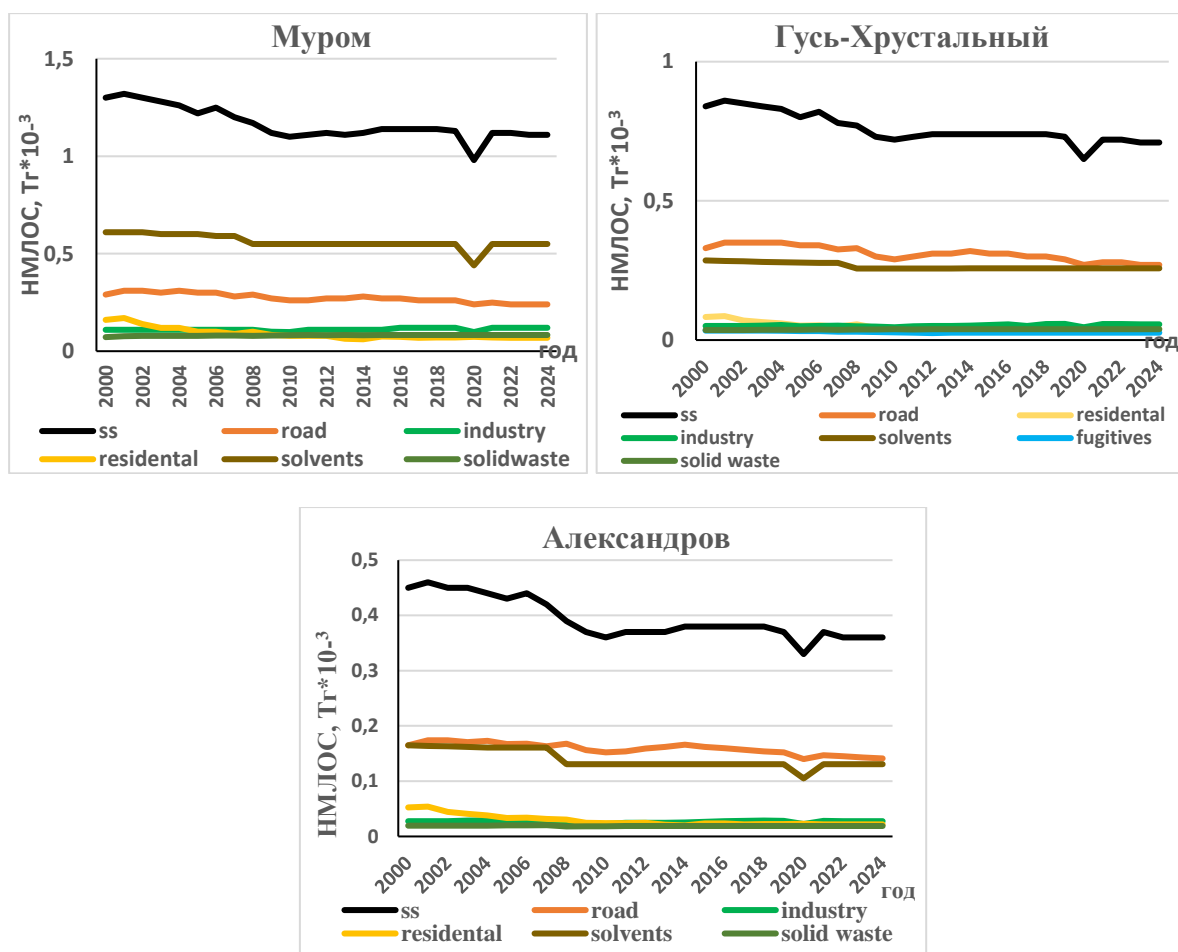


Рис.4. Основные секторы, ответственные за антропогенные выбросы НМЛОС во Владимире, Гусь-Хрустальном, Коврове, Муроме и Александрове

Оценка содержания в атмосфере НСНО по данным прибора OMI/AURA

Спектрометр OMI (Ozone Monitoring Instrument) американского спутника AURA (2004 г.) использует ультрафиолет и видимый свет для составления ежедневных карт содержания различных химических соединений в вертикальном столбе тропосферы, включая НСНО.

На основе системы анализа и визуализации данных Giovanni (giovanni.gsfs.nasa.gov) по данным OMI/AURA (продукт OMI OMHCHOd v.003, ПР 0.1°, column amount) на рис. 5а показаны для Владимира сезонные вариации содержания НСНО в вертикальном столбе атмосферы за период 2005- 2021 гг. Пик содержания НСНО в столбе атмосферы приходится на август. Содержание НСНО возрастает в летний сезон при повышении температуры воздуха и интенсивности солнечного излучения. Коэффициент корреляции Спирмена между средней температурой за 3-8 месяцы с 2005 по 2021 годы и средним за эти же месяцы содержанием НСНО в столбе атмосферы по спутниковым данным для Владимира с ПР 0.1*0.1 равен 0.53 ($p=0.015$, $N=17$). На рис. 5б показаны межгодовые вариации содержания НСНО в столбе атмосферы для Владимира при нахождении среднего значения за период март-август. Отметим максимум содержания НСНО в 2010 году, что совпадает с температурным рекордом 2010 года. Прослеживается положительный тренд в содержании НСНО в столбе атмосферы.

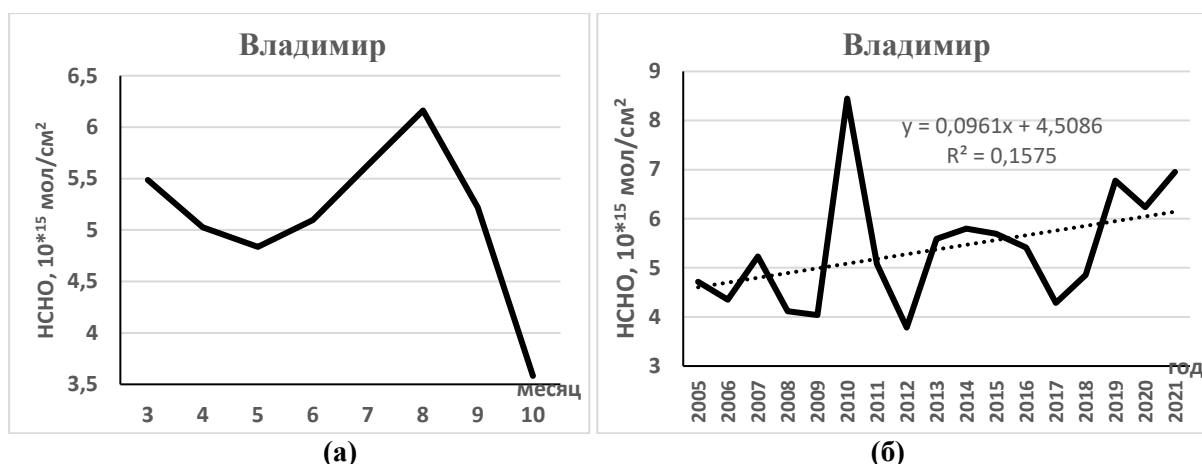


Рис.5. Средние значения сезонных и межгодовых вариаций содержания НСНО в столбе атмосферы по данным OMI за 2005-2021 гг. для Владимира

Следует отметить, что данные OMI/AURA весьма нестабильны, есть значительные пропуски, что приводит к существенным искажениям среднего значения за месяц. Практически отсутствуют данные за период с ноября по февраль.

Выводы

Дана оценка антропогенных выбросов канцерогена НСНО в пяти городах Владимирской области на основе базы данных CAMS-GLOB-ANT онлайн сервиса ЕССАД с ПР $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ за период 2000-2023 гг. Выбросы НСНО на единицу площади во Владимире почти на два порядка превосходят выбросы в других городах. Для Владимира больше 95% антропогенных выбросов НСНО связано с энергетическим сектором. Для Коврова, Муром и Александрова основным сектором, ответственным за выбросы НСНО, является транспорт. Для Гусь-Хрустального три сектора в равной степени ответственны за выбросы НСНО – транспорт, энергетика и бытовой. Вторичные источники поступления формальдегида связаны с НМЛОС. Лидирует по выбросам НМЛОС на единицу площади Владимир, превышая более, чем в 2 раза, выбросы в Коврове и Муроме, и более, чем в 3 раза, выбросы в Гусь-Хрустальном. Меньше всего выбросов НМЛОС в Александрове. Во Владимире половина выбросов НМЛОС приходится на энергетический сектор. В Коврове и Муроме более половины выбросов НМЛОС вызваны растворителями. В Гусь-Хрустальном и Александрове основными источниками выбросов НМЛОС являются транспорт и растворители.

Спутниковая оценка сезонных и межгодовых вариаций содержания НСНО в вертикальном столбе атмосферы по данным спектрометра OMI/AURA для Владимира за периода 2005-2021 гг. показала, что пик содержания НСНО в столбе атмосферы приходится на август месяц, максимум содержания НСНО приходится на 2010 год, что совпадает с температурным рекордом 2010 года. Прослеживается положительный тренд в содержании НСНО в столбе атмосферы для Владимира.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Литература

1. Халиков И.С. Формальдегид в атмосферном воздухе: источники поступления и пути удаления// Экологическая химия. 2019. 28(6). С. 307–317.
2. Бубнова Д.А. Загрязнение атмосферного воздуха формальдегидом в процессе производства продукции деревообработки

URL:https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/27211/Zagryaznenie_atmosfernogo_vozduha_formaldegidom_v_processe_proizvodstva_produkcii_derevoobrabotki.pdf?sequence=1&ysclid=m1gf98hmwn108425660.

3. Вредные вещества в промышленности. Изд. «Химия». М.–Ленинград, 1965.
4. De Blas, M., Ibáñez, P., García, J.A., Gómez, M.C., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J., Gangoiti, G., de Cámara, E.S. (2019), Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area, *Sci. Total Environ.*, 647, 862–877.
5. Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N. *Chemistry of the upper and lower Atmosphere*. San Diego: Academic Press. 1999. 969 p.
6. Luecken, D.J., Hutzell, W.T., Strum, M.L., Pouliot, G.A. (2012), Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling, *Atmos. Environ.*, 47, 477–490.
7. Bessagnet, C.B., et al. (2011), Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period, *Climatic Change*, 109, No. 163.