

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Институт химической кинетики и горения

Серия "Экология"
Издается с 1989 г.
Выпуск 31

Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева

ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Аналитический обзор

Новосибирск, 1994

ББК Д232.27

Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Загрязнение атмосферы формальдегидом = Formaldehyde as an Air Pollutant: Аналит. обзор / РАН. Сиб. отд-ние. ГПНТБ, ИХКиГ. - Новосибирск, 1994. - 70 с. (Сер. Экология. Вып. 31).

В обзоре на основе отечественных и зарубежных данных за период 1987 - 1993 гг. представлена информация о путях поступления формальдегида в атмосферу, его химических превращениях под действием естественных факторов, наблюдаемых уровнях концентрации формальдегида как в фоновой атмосфере, так и в воздухе промышленных районов, а также помещений. Рассмотрены наиболее перспективные и широко используемые методы определения формальдегида в газовой фазе (спектрофотометрические, газохроматографические, ВЭЖХ, полярография и др.). Обсуждаются проблемы, связанные с биологическим действием формальдегида и нормами контроля качества воздуха.

Обзор предназначен для специалистов, занимающихся контролем качества воздуха, гигиеной, анализом карбонильных соединений в объектах ОС, а также для читателей, интересующихся проблемами экологии.

The present review is based on the home and foreign (1987 - 1993) publications concerning the sources of atmospheric formaldehyde, its chemical transformations under natural conditions, H₂CO concentration in the remote and industrial areas, as well as indoors. The experimental methods of formaldehyde determination are described. Formaldehyde impact on biological systems is discussed, as well as the question of ambient air quality standards.

The review can be recommended for the specialists engaged in air quality control, hygiene, the determination of environmental carbonyls. It will be useful for the readers interested in environment protection.

Ответственный редактор д.х.н., Н.М. Бажин

Обзор подготовлен к печати: к.п.н. О.Л. Лаврик
Н.И. Коноваловой

ISBN 5-7623-0865-0

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 1994

ВВЕДЕНИЕ

Карбонильные соединения ($R_1R_2C=O$), в микроколичествах сопутствующие основным газам - азоту, кислороду и аргону, являются постоянными компонентами нижних слоев земной атмосферы. В последние десятилетия в воздухе крупных городов мира отмечается существенное увеличение содержания многих органических соединений, в том числе и карбониллов. Карбониллы могут воздействовать на окружающую среду как климатически, так и токсически, причем воздействие их на локальные, региональные и глобальные атмосферные процессы практически еще не выяснено. Токсическое действие карбониллов, особенно формальдегида, изучается относительно недавно. Считается доказанной его экотоксичность на клеточном уровне.

Проблема влияния формальдегида на химические процессы в атмосфере привлекает внимание все более широкого круга исследователей главным образом в связи с актуальными оценками его участия в формировании экологически опасных смоговых ситуаций. Содержание формальдегида отражается на концентрации озона, приводит к появлению в воздухе более сильных токсикантов, например пероксиацилнитратов. В связи с этим активно изучаются возможные источники и стоки карбониллов. Большое развитие получили исследования химии простейшего карбонила - формальдегида во всех аспектах: методы его определения в атмосфере на уровне миллионных и миллиардных долей по объему, натурные измерения в разных регионах мира, фотохимия в реальной атмосфере, лабораторные исследования кинетики его газофазных реакций в обычных условиях, под действием ультрафиолетового облучения и в процессах горения, теоретические и модельные расчеты в моделях разного масштаба. Выполненные измерения позволяют получить представление об участии карбониллов в глобальных атмосферных и биогеохимических циклах.

Токсикологов и гигиенистов интересует биологическое действие в первую очередь формальдегида, поскольку доказано, что для многих живых организмов это сильнейший мутаген, причем он влияет на строго определенные стадии клеточных циклов.

Следует отметить, что, несмотря на большое число публикаций, касающихся различных аспектов загрязнения воздуха формальдегидом, ощущается недостаток фактических данных по содержанию формальдегида в атмосфере урбанизированных районов земного шара. Мало работ, посвященных распределению во времени (суточный и сезонный ход). Недостаточно изучены источники.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить опубликованные в последнее десятилетие работы, исследующие загрязнение воздуха формальдегидом. В первой главе охарактеризованы источники формальдегида, фотохимические свойства, его реакции в атмосфере. Рассмотрено участие формальдегида в процессах горения. Приведены результаты измерений содержания формальдегида в городах, сельских районах, в воздухе над океанами, в фоновой атмосфере над сушей. Уделено также внимание работам по контролю содержания формальдегида в воздухе помещений. Во второй главе рассматриваются основные экспериментальные методы, используемые и разрабатываемые для измерения содержания карбонильных соединений в воздухе. Третья глава посвящена токсикологической характеристике формальдегида.

Авторы надеются, что предлагаемый вашему вниманию обзор будет полезен специалистам в области химии атмосферы, охраны природы, гигиены, аналитической химии объектов окружающей среды, а также всем интересующимся вопросами экологии.

Авторы настоящего обзора выражают благодарность В.И. Жейвот (ИК СО РАН), А.С. Заниной (ИХКиГ СО РАН), Е.Э. Перемысловой (ИЦиГ СО РАН) за консультации и полезные замечания.

Работа поддержана грантом Экологической программы ННЦ СО РАН.

Глава 1. ИСТОЧНИКИ, ХИМИЯ И СОДЕРЖАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРЕ

1.1. Источники атмосферного формальдегида

Впервые присутствие формальдегида в атмосфере было зафиксировано в 30-х годах. За прошедшие десятилетия накоплен достаточно большой объем информации о его содержании в воздухе. Формальдегид относится к малым газовым примесям, и его концентрация на 6 - 8 порядков ниже, чем концентрации основных компонентов атмосферы: азота, кислорода, аргона, углекислого газа. Несмотря на малое содержание, формальдегид играет ключевую роль в химии атмосферы и является одним из приоритетных загрязнителей [1]. Этим объясняется интерес исследователей к изучению содержания НСНО в атмосфере, его источников и стоков.

Концентрацию формальдегида в воздухе обычно выражают в миллиграммах на кубический метр или микрограммах на кубический метр, однако в атмосферных исследованиях чаще используется другая единица измерения уровня НСНО - объемная доля млрд⁻¹, или ppbv (иногда просто ppb)*. В загрязненном воздухе наблюдаются значительно большие уровни НСНО - до нескольких миллионов долей, млн⁻¹ или ppm. 1 ppm = 1000 ppb. В дальнейшем содержание формальдегида будет указываться в тех единицах, которые приняты в цитируемых работах. При помощи указанных коэффициентов пересчета сопоставление осуществить несложно.

1.1.1. Природные источники формальдегида и других карбонильных соединений

В фоновой (незагрязненной) атмосфере концентрация формальдегида определяется природными источниками. Их можно подразделить на первичные, из которых соединение попадает в атмосферу, и вторичные, из которых выделяются вещества, трансформирующиеся под действием естественных факторов с образованием формальдегида [3].

Первичные источники. Работы, связанные с изучением первичных источников карбонильных соединений, рассмотрены в обзоре [4]. Авторы выделяют два важнейших природных источника формальдегида - лесные пожары и выделения животных, но при этом отмечают, что эти источники находятся под сильным влиянием деятельности человека (животноводство, разведение и уничтожение лесов) и лишь условно могут считаться природными. Меньшее значение в качестве первичных источников формальдегида имеют выделения растительности и вулканические газы. Выделение формальдегида растениями невелико, но для его гомологов - альдегидов C₂ - C₇ - это достаточно важный источник [5]. В табл. 1.1 приведены примеры выделения альдегидов широко распространенными растительными видами.

Выделение карбонильных соединений деревьями, используемыми для озеленения городов США, исследовано в работе [6]. Для многих видов характерно выделение альдегидов и кетонов с 3 - 5 атомами углерода.

* 1 часть примеси приходится на 10⁹ частей воздуха: буква v означает, что используются объемные величины, а не массовые. Для формальдегида (мол. масса 30) выполняется соотношение 1 ppb = 1,3 мкг/м³, или 1 мкг/м³ = 0,77 ppb [2].

Т а б л и ц а 1.1

Выделение альдегидов растениями [5]

Альдегид	Растение
Ацетальдегид	Ива, тополь
Пропаналь	Рябина, папоротник
Бутаналь	Папоротник
α -метилакролеин	Ива, осина, тополь, дуб, лиственница, папоротник, сосна

Вторичные источники. Большая часть формальдегида в фоновой атмосфере образуется из вторичных источников - при фотоокислении разнообразных органических соединений, в основном биологического происхождения. Одним из важнейших предшественников формальдегида в фоновой атмосфере является метан - главный органический компонент атмосферы [5]. Объемная доля метана в воздухе северного полушария колеблется от 1,6 до 2,9 ppm. Наиболее высокое содержание (до 5 ppm) наблюдается

над территориями, в недрах которых залегают нефть, природный газ, каменный уголь, и над районами сейсмической активности [7]. Средняя фоновая концентрация составляет 1,65 ppm. При фотоокислении метана в атмосфере образуется формальдегид как промежуточный продукт. Рассмотрению механизмов таких процессов посвящена гл. 1.2.

О мощности биогенных источников углеводородов свидетельствуют оценки, приведенные в работе [8]: выделение растительностью неметановых углеводородов, в основном изопрена и α -пинена, составляет в США 30·10⁹ - 60·10⁹ кг в год (в пересчете на C). Поступление углеводородов из источников, связанных с деятельностью человека (антропогенных), составляет около 18·10⁹ кг в год (по C). Как видим, мощности природных и антропогенных источников углеводородов сравнимы, причем первые из них могут преобладать (в субтропическом поясе).

Концентрации монотерпеновых углеводородов, которые количественно окисляются в атмосферных условиях до альдегидов, составляют, по данным [5], от 0,07 до 70,7 ppb, в зависимости от типа растительности. Наблюдаемые концентрации монотерпенов приведены в табл. 1.2.

В целом все природные источники ответственны за небольшую долю поступления формальдегида в атмосферу [3]. Количественные оценки этой доли неточны, поскольку недостаточно исследована мощность биогенных источников углеводородов, а также выходы формальдегида при атмосферном фотоокислении индивидуальных углеводородов.

Т а б л и ц а 1.2

Содержание монотерпенов в воздухе лесов [5]

Тип леса	Геогр. расположение	Содержание терпенов, ppb
Хвойный с преобладанием ели	Горы Адирондак, США	0,3 - 8,2
Еловый	Норвегия	8,8 - 70,7
Сосновый	Вологодская область	0,6 - 5,8
Тропический (сельва)		1,75 - 10,7

1.1.2. Антропогенные источники карбонильных соединений

Первичные. Формальдегид выбрасывают в атмосферу предприятия ряда отраслей промышленности: нефтехимия, угольная промышленность, производство пластмасс, лаков и красок, органический синтез, деревообработка [9]. Немалый вклад в загрязнение формальдегидом вносят сооружения биологической очистки сточных вод. Но преобладающим источником формальдегида являются установки сжигания топлива - теплоэлектростанции, котельные, мусоросжигатели (стационарные установки); наконец, двигатели внутреннего сгорания (передвижные установки).

Автотранспорт выходит на одно из первых мест по общим выбросам органических соединений [10]. Выделение формальдегида автотранспортом велико. По данным [11], в Великобритании на долю карбонильных соединений приходится 6,7% общего выброса органических соединений автотранспортом. По оценкам [12], из общего количества формальдегида, поступающего в воздушный бассейн южного побережья Калифорнии (около 20 т в год), около 55% приходится на долю автотранспорта. Поступление формальдегида в атмосферу Новосибирска оценивается в 30 - 40 т в год [13]. Как видим, количественные оценки вполне согласуются с результатами авторов [12].

Следует отметить, что приводимые величины поступления формальдегида в атмосферу из первичных источников могут служить лишь нижней границей истинного выброса НСНО, потому что в различных технологических процессах часто происходят нерегламентированные выбросы карбонильных соединений (вследствие неполного сгорания топлива или других нарушений, трудно поддающихся контролю), которые могут достигать значительных величин [14].

Как отмечено в [12], доля формальдегида в общем содержании карбонильных соединений составляет 70 - 80%, однако в связи с применением систем очистки (например, каталитические дожигатели на автомобилях), наблюдается уменьшение относительного вклада формальдегида по сравнению с ацетальдегидом, ацетоном, метилэтилкетонам.

Выбросы автотранспорта представляют собой один из доступных контролю источников первичного загрязнения формальдегидом. В индустриально развитых странах этот источник находится под жестким контролем. Зависимость состава выхлопных газов от типа, режима работы и регулировки двигателя, а также от вида топлива интенсивно изучается [15 - 17]. Предпринимаемые меры по снижению выбросов дают ощутимые результаты. Например, в Лос-Анджелесе удалось при помощи таких мер снизить максимальные наблюдаемые концентрации формальдегида со 130 - 150 ppb в начале 60-х годов до 40 - 70 ppb в начале 80-х годов [12]. Следует отметить, что первоначально сосредоточение усилий на снижении выбросов углеводородов несколько ослабило внимание исследователей к контролю содержания других, более токсичных компонентов, в том числе и альдегидов. Однако новые токсикологические исследования стимулировали изучение влияния разных факторов на содержание высокотоксичных и экологически опасных соединений в выхлопных газах. В работах [18, 19] отмечается, что из более чем 200 продуктов, выбрасываемых бензиновым двигателем, наиболее опасны полиароматические углеводороды и альдегиды, которые на несколько порядков более токсичны, чем основные компоненты выхлопных газов - алифатические углеводороды, оксиды углерода и азота. В настоящее время во многих странах (США, Западная Европа) строго регламентируются выбросы карбонильных соединений автотранспортом.

Вторичные источники. Органические соединения практически всех классов при фотоокислении в атмосфере образуют формальдегид или другие карбонильные соединения. В работе [3] приводится перечень углеводородов, кислороди серусодержащих веществ, при фотоокислении которых отмечено образование альдегидов и кетонов. В **табл. 1.3** приведены некоторые вещества из этого перечня.

Таким образом, существенным вторичным источником формальдегида и других карбонильных соединений является процесс фотоокисления углеводородов. Как было отмечено

Образование карбонильных соединений при фотоокислении углеводородов [3]

Углеводород	Карбонил	Углеводород	Карбонил
Метан	Формальдегид	1-пентен	Бутанон, формальдегид
Этан	Формальдегид, ацетальдегид	1-гексен	Формальдегид, пентаналь
n-бутан	Метилэтилкетон, ацетальдегид	1,3-бутадиен	Акролеин, ацетальдегид
Пропан	Ацетон	Толуол	Бензальдегид, формальдегид
Изопентан	Ацетон, ацетальдегид	Метанол	Формальдегид
Этилен	Формальдегид	Диметилсульфид	Формальдегид
Пропилен	Формальдегид, ацетальдегид	Стирол	Бензальдегид, формальдегид
Изопрен	Метил-2-акролеин, формальдегид		

ранее, одним из главных источников загрязнения атмосферы городов углеводородами стали выбросы автотранспорта. Например, в Великобритании на долю автотранспорта приходится 33% выбросов летучих органических веществ [11].

К основным источникам углеводородов в атмосфере относят, помимо выхлопных газов автотранспорта, также потери топлива при испарении (бензин, природный и сжиженный газ), нефтепереработку, очистку сточных вод, лакокрасочную промышленность, производство полиэтилена [11]. В Новосибирске, по данным [13], большая часть углеводородов поступает в атмосферу от предприятий энергетики и автотранспорта. Выбросы углеводородов от автотранспорта за 1990 г. составили более 11 тыс.т, а от стационарных источников - 7,6 тыс. т. В работе [11] исследована структура выбросов углеводородов в Великобритании. Алканы составляют 32% от общей массы выбросов углеводородов, ароматические углеводороды 21%, алкены 7%, карбонильные соединения 6,7% (табл. 1.4).

Если принять за меру экологической опасности отношение этих величин к значению предельно допустимой концентрации (ПДК) для наиболее широко распространенного представителя каждого класса соединений, то на первом месте окажется класс карбонильных соединений.

1.2. Атмосферная химия формальдегида

Формальдегид относится к реакционноспособным примесям, а его содержание в атмосфере формируется в результате динамического равновесия между источниками и стоками. При этом фотохимические реакции образования и расходования НСНО играют важную роль. За

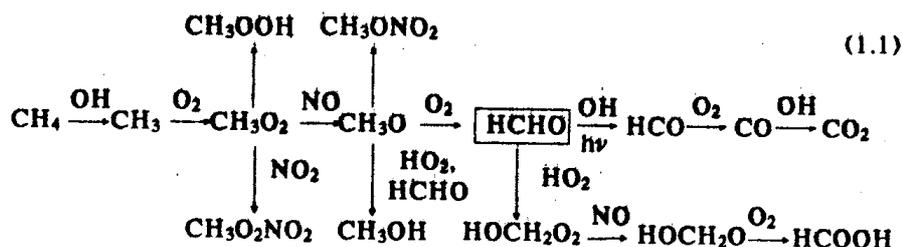
Относительная экологическая опасность разных классов органических соединений

Класс соединений	С. % по массе [10]	ПДК _{с.с.} , мг/м ³ [20]	С/ПДК _{с.с.}
Алканы	32,2	60 (гексан)	0,54
Алкены	6,5	3 (этилен)	2,17
Алкины	1,3	1650 (пропин)	$7 \cdot 10^{-4}$
Арены	21,2	0,1 (бензол)	212
Карбонилы	6,7	0,003 (формальдегид)	2233
Спирты	11,1	0,3 (пропанол)	37
Эфиры	1,9	300 (диэтиловый)	$6 \cdot 10^{-3}$
Галоидуглеводороды	5,7	0,4 (хлорметаны)	14,3

последние десятилетия это доказано экспериментами в естественных и лабораторных условиях [1, 5]. Определяющее влияние солнечного света в трансформациях НСНО выявлено опытами в специальных смоговых камерах, имитирующих действие света на смеси компонентов разного состава, характерных для реальной атмосферы. Особенно много работ посвящено процессам трансформации примесей в экологически неблагоприятных условиях фотохимического смога [21 - 23].

Для выяснения сложных деталей кинетики реакций и подробного фотохимического механизма участия формальдегида в химии атмосферы применяется математическое моделирование. Основная цель моделирования кинетики с помощью ЭВМ - в численных экспериментах воспроизводить содержание некоторых компонентов, в том числе и формальдегида, в реальных условиях. Для смоговых камер удается получить хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными профилями концентраций НСНО на основе расчета сложного фотохимического механизма, состоящего из большого числа элементарных стадий [10]. Для реальной атмосферы в моделях необходимо рассматривать процессы диффузии, изменение метеоусловий и колебания солнечной активности. Учитывая эти обстоятельства, в комплексные модели закладывается гибкая структура, позволяющая оценивать различные пути формирования НСНО в атмосфере, обусловленные совместным действием естественных и антропогенных факторов.

Примером реакций образования и расходования формальдегида в ходе фотохимической трансформации органических примесей в атмосфере может служить фотоокисление метана [24]:



Процесс инициируют активные промежуточные частицы - свободные радикалы, и в первую очередь гидроксильный радикал OH. Непосредственно HCHO образуется в реакциях алкоксильных радикалов с кислородом. Формальдегид, таким образом, является промежуточным продуктом, в свою очередь окисляющимся в атмосфере в такие продукты, как оксид углерода и углекислый газ. Известно, что увеличение содержания диоксида углерода влечет за собой климатические последствия, но по остроте воздействия на экосистемы немаловажны и другие превращения (на формуле (1.1) они показаны вертикальными стрелками). Здесь образуются пероксиалкили ацилнитраты, метанол, муравьиная кислота, перекиси. Большинство этих продуктов легко подвергается фотолизу с образованием новых радикальных частиц [25, 26].

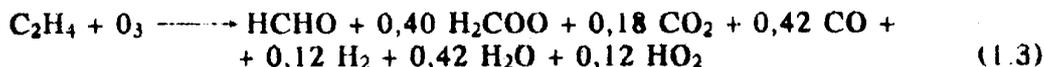
Образование формальдегида в реакционной смеси при условиях, приближенных к атмосферным, зарегистрировано в процессах фотохимического окисления метана, этана, изопентана, этилена, пропилена, 1-бутена, изопрена, алкенов C₅ - C₈, толуола, *m*-ксилола, метанола, диметилсульфида, стирола, некоторых ацетиленовых углеводородов [3]. Наиболее эффективно оно происходит в случае алкенов. Двойная связь C=C создает предпосылки для инициирования процесса не только свободными радикалами, но также атомарным кислородом и озоном [10].

Типичный пример - образование формальдегида при окислении изопрена [5]. Основными продуктами реакции, начинающейся с присоединения гидроксильного радикала к молекуле изопрена, являются метилвинилкетон, метилакролеин и формальдегид.

В случае озона реакция с олефинами протекает через начальные стадии с образованием озонидов, распадающихся на альдегиды и промежуточные активные частицы-бирадикалы, например [3].



Полная реакция может быть записана в виде



Бирадикалы, в свою очередь, распадаются с образованием муравьиной, уксусной кислот и оксидов углерода.

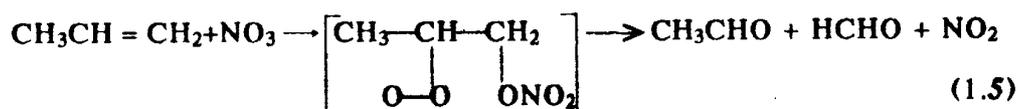
Аналогично ведут себя и терпены. Так, в смоговой камере при смешении 1,7 ppm апинена с озоном (12 ppm) уже через 5 мин исчезает терпен, а инфракрасный спектр смеси указывает на присутствие новых соединений с характерными для карбонильной группы полосами поглощения.

В присутствии оксидов азота образование HCHO из органических примесей в атмосфере происходит с участием атомов кислорода и озона, которые образуются в результате фотолиза NO₂

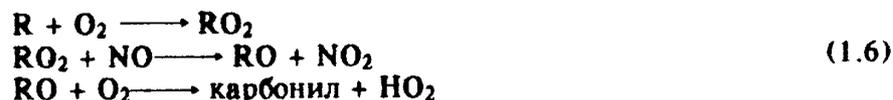


Последующие реакции аналогичны описанным выше.

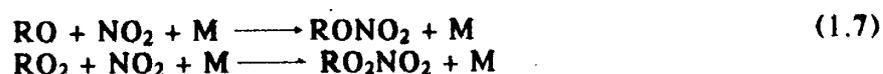
В темноте формальдегид возникает в реакциях с радикалом NO_3 , например [1]:



В общем случае, любой органический радикал R реагирует в атмосфере следующим образом [3]:



В то же время возможно образование алкили пероксиалкилнитратов:



Эти молекулы, термически неустойчивые и фотохимически активные, дают свободные радикалы и карбонильные соединения.

Таким образом, формальдегид возникает в ходе фотоокисления многих классов органических соединений в атмосфере. Повышенные концентрации оксидов азота и озона, а также органических примесей в условиях фотосмога приводят к появлению повышенных концентраций формальдегида (до 200 ppb), например в смоге Лос-Анджелеского типа [12]. Это характерно для метеоусловий, способствующих накоплению примесей и последующих фотохимических трансформаций, в безветренную ясную солнечную погоду с большим содержанием загрязнителей.

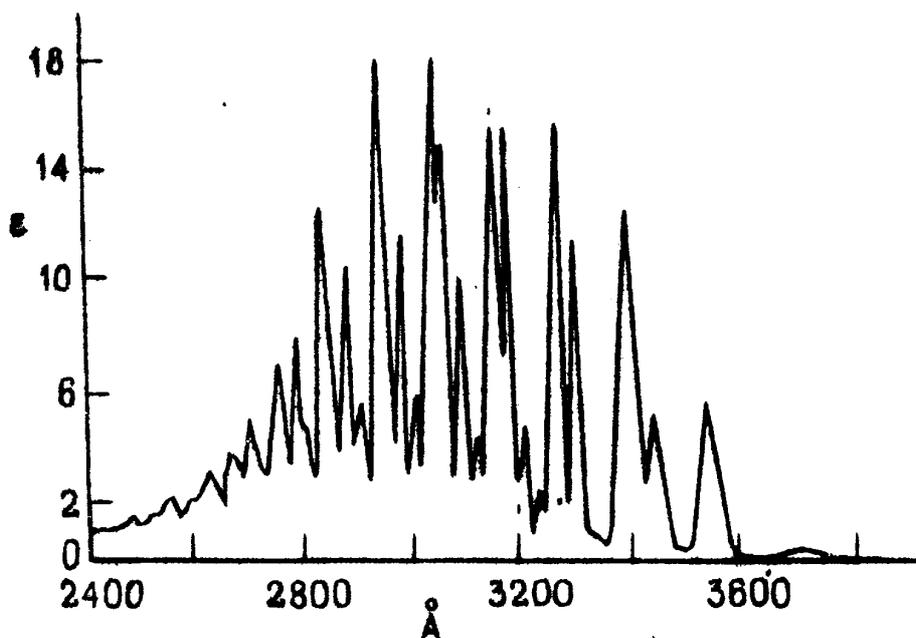
Роль альдегидов в увеличении уровня озона в атмосфере рассмотрена в работе [27]. На первый взгляд, такое увеличение противоречит известному факту участия озона в окислительных процессах. Однако, как обнаружено в [28], в общем случае накопление озона в результате взаимодействия органических соединений с гидроксильным радикалом в присутствии оксидов азота зависит от соотношения реагентов.

Попадая в атмосферу, формальдегид испытывает дальнейшие химические превращения либо под действием солнечного света, либо реагируя с другими примесями. Рассмотрим фотохимические превращения формальдегида. HCHO поглощает солнечный свет при длинах волн менее 370 нм. Ультрафиолетовый спектр поглощения состоит из большого числа резких полос, расположенных в области 240 - 370 нм. Этот электронный переход является запрещенным по симметрии [29], поэтому сечения поглощения HCHO невелики и составляют $(0,0057 - 6,902) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ [30]. Коэффициенты поглощения HCHO в области 2400 - 3700 °А (в единицах л·моль⁻¹·см⁻¹, основание 10, при комнатной температуре) приведены на рисунке.

Более полная информация о фотохимии формальдегида изложена в монографиях и обзорах [1, 3 - 5, 10, 31, 32].

Фотодиссоциация формальдегида осуществляется двумя путями:





Спектр поглощения формальдегида [29]

Пороговая длина волны для реакции (1.8) составляет примерно 3500 Å [29]. Энтальпия реакции (1.8) составляет $H_{298} = 363,8$ кДж/моль, а реакции (1.9) - $H_{298} = -1,9$ кДж/моль [30].

Величина энергии диссоциации $D_0(\text{H}-\text{CHO})$ точно не установлена. Исходя из последних данных по теплотам образования HCHO и HCO , $D_0(\text{H}-\text{CHO}) = 359,8 \pm 8,4$ кДж/моль, или $3,7 \pm 0,1$ эВ, что соответствует длине волны падающего света 3325 Å.

Сумма квантовых выходов первичных реакций фотолиза $\Phi(1) + \Phi(2)$ близка к 1 во всей области поглощения вплоть до длины волны $\lambda = 330$ нм, затем несколько уменьшается при больших длинах волн (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Квантовые выходы
при фотолизе HCHO [30]

Длина волны, нм	Φ_1	Φ_2
240	0,27	0,49
260	0,30	0,49
280	0,57	0,32
300	0,78	0,21
320	0,62	0,38
340	0,00	0,56
360	0,00	0,03

Радикальный распад (1.8) преобладает в коротковолновой части спектра ($\lambda \leq 320$ нм), а молекулярный распад - в длинноволновой. Рассчитанные константы скорости фотодиссоциации HCHO приведены в табл. 1.6.

Исходя из этих данных, можно оценить время жизни формальдегида в атмосфере ($t_{\text{ж}} = 1/K$ дисс).

Таким образом, фотодиссоциация формальдегида относится к одному из основных путей стока HCHO в атмосфере. Молекулярный распад по реакции (1.9) приводит к образованию оксида углерода и водорода. Фотодиссоциация HCHO на свободные радикалы H и HCO по реакции (1.8) является одним из ключевых моментов фотохимии атмосферы, поскольку эта реакция в тримолекулярных столкновениях с O_2 инициирует образование пероксидного радикала HO_2 [30].

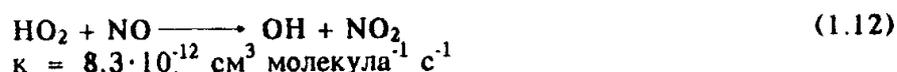


Т а б л и ц а 1.6

Константы скорости фотодиссоциации $K_{\text{дисс}}$ (10^{-5} с^{-1}) в приземном слое в зависимости от зенитного угла Солнца [33]

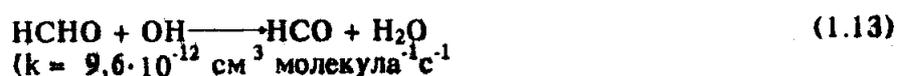
Зенитный угол	$\text{НСНО} \rightarrow \text{Н} + \text{НСО}$	$\text{НСНО} \rightarrow \text{Н}_2 + \text{СО}$
0	3,73	4,93
20	3,48	4,68
40	2,71	3,87
60	1,43	2,35
70	0,72	1,33
78	0,27	0,57
86	0,04	0,11

В нижних слоях тропосферы радикалы Н и НСО практически нацело переходят в радикал НО_2 . Концентрации пероксидного радикала в загрязненной атмосфере достигают значительных величин - около 10^9 см^{-3} [10], и этот радикал активно участвует в дальнейших реакциях со многими примесями [34]. Одной из наиболее важных является реакция НО_2 с оксидом азота, в которой образуется гидроксильный радикал ОН.

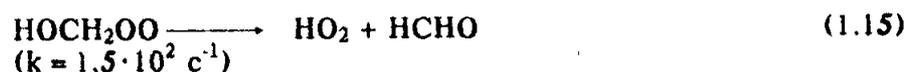
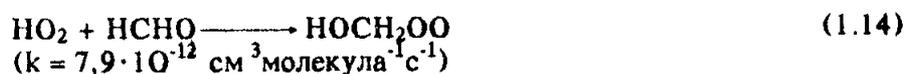


Гидроксильный радикал ОН наиболее быстро реагирует со всеми примесями в атмосфере и его считают ключевой промежуточной частицей в химии атмосферы [1, 10].

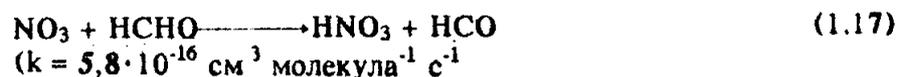
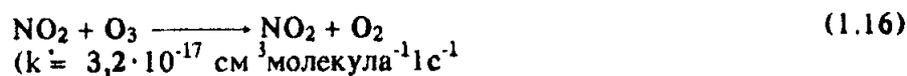
Окисление альдегидов, в том числе и НСНО, в атмосфере инициируют свободные радикалы, и первую очередь гидроксильный радикал ОН. Процесс начинается с отщепления атома водорода



Для пероксидного радикала НО_2 характерно обратимое присоединение к молекуле НСНО



Ночью в реакции NO_2 с озоном возникает нитрат-радикал NO_3 , который реагирует с НСНО, давая азотную кислоту [35]:



Время жизни формальдегида ($t_{ж}$) в атмосфере определяется процессами фоторазложения и взаимодействия с реакционноспособными частицами. По отношению к фотолизу время жизни определяется интенсивностью солнечной радиации, которая, в свою очередь, зависит от географической широты местности и от высоты поднятия Солнца над горизонтом. Так, в средних широтах в январе в полдень время жизни равно 8,6 ч, в июле в полдень 3,8 ч, а во время восхода или захода Солнца - 174 ч [10].

Реакции формальдегида с радикалами OH, HO₂ и NO₃ сравнимы с фоторазложением HCHO. В табл. 1.7 приведены рассчитанные типичные для атмосферных условий концентрации этих радикалов и озона, константы скоростей реакций с формальдегидом и времена жизни HCHO, ожидаемые по каждой из реакций.

Как видно, фоторазложение формальдегида и реакции с радикалами дают сравнимые оценки времени его жизни в атмосфере.

Общепризнано, что формальдегид является одним из активных инициаторов фотосмога, поскольку служит источником свободных радикалов в атмосфере. Однако в литературе практически отсутствуют данные о содержании HCHO в аэрозолях и о протекающих при этом гетерогенных процессах. Имеются лишь данные о том, что концентрация формальдегида в частицах превышает ожидаемые равновесные значения, оцененные на основе закона Генри [12].

Таким образом, формальдегиду присущи разнообразные химические превращения в атмосфере. Однако уровень современных представлений об атмосферной химии формальдегида еще недостаточен для сбалансированного описания его участия в химии атмосферы.

1.3. Формальдегид в процессах горения

Технологические системы, использующие сжигание топлива, - важнейшие источники загрязнения атмосферы. В стационарных установках сжигание топлива производится в камерах, где обеспечивается стабильное пламя и достаточное время для протекания реакций окисления. Основными загрязнителями при этом являются оксиды азота, серы и частицы дыма. В отличие от стационарных систем, в двигателях внутреннего сгорания продолжительность горения ограничена долями секунды, а холодные стенки камеры препятствуют полному сгоранию топлива. Это приводит к образованию и выбросу продуктов неполного сгорания. В табл. 1.8 показаны примерные величины выбросов от источников сгорания топлива.

Т а б л и ц а 1.7

Рассчитанные времена жизни HCHO по реакции
HCHO + M [30]

Реагент	[M], см ⁻³	k, см ³ /с	τ
O ₃	5 · 10 ¹²	≤ 2 · 10 ⁻²⁴	≥ 3 · 10 ³ лет
OH	10 ⁷	9 · 10 ⁻¹²	3 ч
HO ₂	2 · 10 ⁹	8 · 10 ⁻¹⁴	2 ч
O(³ P)	8 · 10 ⁴	2 · 10 ⁻¹³	2,5 лет
NO ₃	10 ¹⁰	6 · 10 ⁻¹⁶	2 дня

Т а б л и ц а 18

Выбросы от источников сгорания топлива, кг/т топлива [36]

Компонент	Внутреннее сгорание*		Внешнее сгорание	
	система Отто	Дизель	нефтяное топливо	уголь
Оксид углерода	395	9	0,025	25
Оксиды азота	20	33	10	4
Углеводороды	34	20	0,26	5
Альдегиды и органические кислоты	1,4	6,1	0,25	0,0025

* Существуют два типа систем внутреннего сгорания: зажигание искрой (система Отто) и зажигание компрессией (Дизель).

Оптимизация эффективности топочных устройств и сокращение выбросов экологически вредных продуктов сгорания могут быть основаны только на понимании детальной кинетики и механизмов химических превращений в пламени [37]. Горящее топливо представляет собой сложную реагирующую систему. Для полного описания этого многостадийного и многокомпонентного процесса экспериментальные исследования должны быть дополнены адекватным методом описания результатов. Для этого применяется математическое моделирование. Широкое использование возможностей компьютерного моделирования для описания процессов горения обеспечивает необходимую надежность результатов [37].

Обратимся к рассмотрению работ, посвященных участию НСНО в химии горения.

Процессы горения характеризуются высокими концентрациями активных короткоживущих частиц - свободных радикалов. Стадии воспламенения сопровождаются резким ростом концентрации радикалов Н, О, ОН. Эти радикалы вступают в реакции с молекулами углеводородного топлива. Образуются алкильные радикалы, концентрации которых в зоне горения также достигают высоких значений. В табл.1.9 приведены типичные концентрации свободных радикалов в пламени и для сравнения концентрации тех же радикалов при фотохимическом окислении углеводородов в атмосфере.

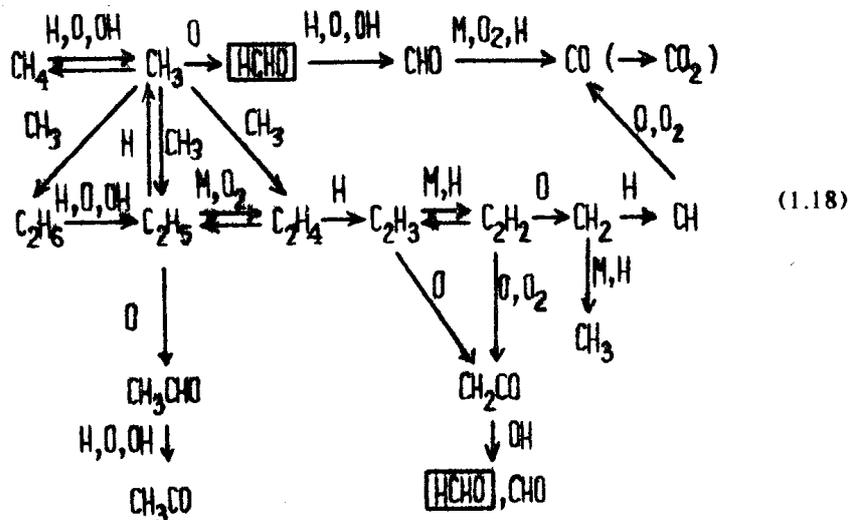
Образовавшиеся в пламени алкильные радикалы быстро распадаются на алкены и меньшие алкильные радикалы. Только самые малые алкильные радикалы метил и этил - относительно медленно диссоциируют по сравнению с реакциями окисления и рекомбинации.

Т а б л и ц а 1.9

Концентрации свободных радикалов в пламени и атмосфере, см⁻³ [24, 38, 39]

Радикал	Пламя	Атмосфера	Радикал	Пламя	Атмосфера
ОН	10 ¹² - 10 ¹⁷	5 · 10 ⁵ - 10 ⁷	С ₂ Н ₅	10 ¹² - 10 ¹⁴	
Н	10 ¹⁴ - 10 ¹⁷	10 ²	СН	10 ¹⁵	
О	10 ¹² - 10 ¹⁴	10 ⁴	СН	10 ¹³	
СН ₃	10 ¹³ - 10 ¹⁴	1 - 7	НН	10 ¹⁵	

Эта часть кинетического механизма определяет скорость пламен насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Она также ответственна за сходство свойств таких пламен. Рассмотрим, например, окисление метана в пламени [37]:



Видно, что формальдегид образуется в пламени как промежуточный продукт. Следует отметить, что цепочка превращений от молекулы метана до HCHO при горении короче, чем при фотоокислении в атмосфере (ср. с (1.1)). Причина этого заключается в высоких концентрациях свободных радикалов в пламени, что приводит к увеличению скоростей реакций. В пламени формальдегид образуется из метильного радикала CH₃, а при фотоокислении в атмосфере метильный радикал практически нацело окисляется до CH₃O₂, затем CH₃O и только тогда образуется формальдегид (см. гл. 1.2).

Образование формальдегида экспериментально зафиксировано при горении многих органических веществ [39]. Так, в пламени гексана существует область накопления формальдегида, где его концентрация достигает 0,4% (объемных), в пламени пропана – 0,36%. В случае пропана также образуются ацетальдегид и пропаналь, причем их суммарная концентрация примерно равна концентрации формальдегида. Есть данные о том, что в пламени ацетилена также образуется формальдегид. Отмечена общая закономерность - выход формальдегида увеличивается с ростом температуры реакционной смеси [38].

Поскольку химия горения органических топлив сложна, то лучшего понимания можно достичь при изучении простых топлив в модельных условиях. Одна из традиционных систем, достаточно подробно исследованных, - это метановоздушные пламена. Работы по этой теме продолжают развиваться. Так, в [40] исследована структура ламинарного пламени в смесях CH₄-NO₂-O₂ и HCHO-NO₂-O₂. В случае метана часть NO, образующейся из NO₂, переходит в N₂. В случае формальдегида молекулярного азота образуется очень мало. Другое отличие заключается в том, что при горении HCHO даже для смесей с малым содержанием топлива велика концентрация молекулярного водорода, причем она остается высокой и в конечных продуктах. В случае метанового пламени концентрация H₂, наоборот, ниже пределов обнаружения. В работе приводятся схемы реакций, протекающих при горении метана и формальдегида в присутствии диоксида азота.

Теоретически процесс горения метана на воздухе рассмотрен в [41]. Используется схема из 58 реакций. Показан профиль концентрации формальдегида, образующегося в пламени. Массовая доля его достигает 0,6, затем плавно уменьшается до 0,2 с увеличением расстояния от зоны воспламенения.

Помимо метановых пламен, довольно простой модельной системой является метанольно-воздушное пламя. Интерес исследователей к горению метанола связан с тем, что это вещество предлагается в качестве альтернативного топлива для двигателей внутреннего сго-

рания. При горении CH_3OH также образуется формальдегид. В [15] представлены результаты численного моделирования структуры и механизма распространения диффузионного пламени, стабилизированного между двумя встречными потоками метанола и воздуха. В структуре пламени метанола выделяется участок накопления формальдегида. Максимальная мольная доля HCHO достигает 0,02.

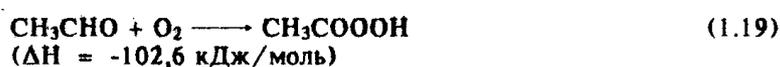
В работе [16] исследовано образование формальдегида в двигателе, работающем на метаноле. При этом обогащение смеси кислородом увеличивает выброс формальдегида. Причины такого увеличения не рассматриваются. В [17] показано, что в двигателе, работающем на этаноле, образуется значительное количество формальдегида. Его содержание в отходящих газах зависит от величины коэффициента избытка воздуха. С ростом этого параметра концентрация формальдегида в выхлопах увеличивается в 2 - 3 раза и достигает 200 ppm, а ацетальдегида - практически не меняется (100 - 120 ppm).

Формальдегид сам по себе - горючее вещество. Пределы его воспламенения в смеси с воздухом составляют от 7 до 72% об. [46]. Процесс горения формальдегида представляет интерес, во-первых, с точки зрения пожаробезопасности используемых в органическом синтезе смесей, во-вторых, поскольку формальдегид образуется при горении органических топлив, его окисление интересно для химии горения.

Кинетика горения формальдегида на воздухе экспериментально исследована в [43]. При низкотемпературном окислении формальдегида (около 400°C) главный промежуточный продукт - надуксусная кислота. Экспериментально показано, что скорость исчезновения формальдегида контролируется суммарной концентрацией всех радикалов. Это свидетельствует о близости значений констант скорости реакций формальдегида со всеми радикалами около 1500°C . Результаты работы [43] использованы в [44] при обсуждении результатов по математическому моделированию пламени формальдегида. В целом отмечено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных профилей концентраций.

Проблема низкотемпературного окисления углеводородных топлив связана с прикладным вопросом возникновения детонации в двигателях с искровым зажиганием. Замечено, что реакции низкотемпературного окисления в цилиндрах могут вызывать частичное окисление и саморазогрев топлива. Создаются условия для горячего самовоспламенения, ответственного за детонацию. В [45] отмечается, что шагом к изучению низкотемпературного (500 - 800 K) окисления органических топлив может быть исследование горения более простых смесей. Особый интерес с этой точки зрения представляет ацетальдегид - важный промежуточный продукт при окислении органических топлив. Его поведение в пламени сходно с поведением других органических топлив.

Окисление ацетальдегида начинается при температуре 425 K. Основным продуктом является надуксусная кислота, согласно схеме



Реакция автокаталитическая, при повышении температуры (500 K) образуется смесь продуктов: CO_2 , H_2O , HCHO , CH_3OH , H_2O_2 .

С дальнейшим повышением температуры становится существенным образование из формальдегида метилгидроперекиси, через которую идет радикальное разветвление процесса:



Реакция ускоряется, и при 950 K происходит воспламенение.

В [46] медленное окисление ацетальдегида исследовано экспериментально. В табл. 1.10 сопоставлены результаты расчета [45] с экспериментальными данными [46].

Т а б л и ц а 1.10

Выходы продуктов относительно израсходованного ацетальдегида при степени превращения около 50%

Продукт	Относительный выход		
	713 К [45]	713 К [46]	553 К [46]
CO	1,112	1,13	0,55
CO ₂	0,087	0,06	0,36
CH ₄	0,054	0,06	0,01
HCHO	0,475	0,54	0,18
CH ₃ OH	0,272	0,22	0,50
H ₂ O	0,364	0,57	0,46
CH ₃ OOH	-	-	0,11

Выход формальдегида меняется при изменении температуры. Режим смешивания, степень обогащения смеси также влияют на выход продуктов, как это видно из результатов работ [15 - 17], рассмотренных выше.

Таким образом, из сопоставления схем химических превращений в пламени и экспериментальных результатов очевидно, что образование и расходование карбонильных соединений в пламени - обязательные стадии в процессах горения любых органических веществ. Выходы карбониллов могут достигать существенных величин. В табл. 1.11 представлены данные о содержании формальдегида в пламени разных органических топлив.

Для того чтобы снизить содержание углеводородов и карбониллов в отходящих газах, требуется высокая турбулентность, температура и адекватное время нахождения реакционной смеси в зоне горения. Поэтому, как отмечено в [48], для минимизации выбросов необходимы тщательный контроль избытка воздуха, высокая температура горения, конструкция, обеспечивающая тесный контакт топлива с окислителем.

Т а б л и ц а 1.11

Относительный выход HCHO и его содержание в пламени

Топливо	Отн. выход	Мольная доля	Ссылка
Метан	0,02	$2 \cdot 10^{-4}$	38
Этилен	0,1 - 0,4	$- 3 \cdot 10^{-3}$	38
Ацетилен		$(2-6) \cdot 10^{-3}$	38
Пропан	0,08 - 0,15	$4 \cdot 10^{-3}$	38
Гексан		0,01	38
Гексен		$5 \cdot 10^{-4}$	38
Метанол		0,02	15
Ацетальдегид	0,2 - 0,5		47
Диэтиловый эфир		10^{-4}	39

Серьезную экологическую проблему представляет снижение содержания загрязнителей в выхлопах автомобильных двигателей. В течение ряда лет первостепенное значение придавалось разработке механических модификаций для снижения выбросов [36]. При этом попытки уменьшить содержание, например, оксида углерода в выхлопах могли приводить к резкому увеличению содержания продуктов неполного окисления топлива (формальдегид, органические перекиси и т. п.).

Возрос интерес к применению химических методов очистки выхлопных газов. Целью химического процесса очистки выхлопных газов является окисление CO, органических продуктов неполного окисления, несгоревших углеводородов и разложение оксидов азота до N₂ [36]. Эти реакции могут быть осуществлены в условиях каталитического окисления. Этот путь предполагает использование катализаторов, обладающих высокой реакционной способностью для специфических реакций при всех режимах работы двигателя. Разработано несколько типов таких катализаторов [47]. В [49] проанализированы известные исследования в области кинетики глубокого каталитического окисления алифатических, ароматических углеводородов, спиртов, эфиров, альдегидов, кислот и их смесей. Альдегиды в этом ряду выделяются большей адсорбционной способностью [47], что делает возможным накопление их в реакционной зоне.

Механизмы полного каталитического окисления крупных органических молекул, особенно разветвленного строения, изучены в малой степени, и катализаторы подбираются в основном эмпирически. Разработаны катализаторы очистки от формальдегида [47], однако они применяются главным образом для очистки промышленных выбросов. Каталитические дожигатели, применяемые на автомобилях, обеспечивают высокую эффективность окисления формальдегида только при использовании свежего катализатора [17]. Из-за высоких температур в процессе эксплуатации, а также высокого содержания веществ, отравляющих катализатор (например, соединения свинца), срок их службы невелик. Исследования в этой области заметно отстают от потребностей практики [36].

1.4. Содержание формальдегида в атмосфере

К настоящему времени в литературе накоплен достаточно большой объем информации о содержании формальдегида в разных районах земного шара. Для систематизации данных используется критерий, учитывающий удаленность изучаемого района от источников загрязнения воздуха [1, 5, 50]. Согласно такому подходу, все пункты, в которых измерялось содержание карбониллов, можно разделить на отдаленные, сельские, пригородные, городские. Иногда выделяют еще одну группу - измерения вблизи точечного источника [12].

1.4.1. Измерения в отдаленных, сельских и городских районах

Отдаленные районы. Под отдаленными понимаются районы, воздушные массы которых не подвержены действию антропогенных источников загрязнения [5]. Это атмосфера незаселенных территорий на суше и воздух над океанами вдали от побережий. Уровень формальдегида в воздухе отдаленных районов формируется природными источниками, причем преобладают вторичные (см. гл. 1.1), из которых в атмосферу выделяются предшественники карбониллов - разнообразные органические соединения биогенного происхождения [51]. Качественный состав этих соединений зависит от типа растительности, а значит, и от климатического пояса. Выделение углеводородов растениями тропического леса изучено в [52], лиственного и хвойного - в [53]. Данные по содержанию углеводородов в воздухе отдаленных районов обобщены в [54]. Образование карбонильных соединений при окислении непредельных и ароматических углеводородов биогенного происхождения рассмотрено в [55, 56].

Содержание формальдегида в воздухе отдаленных районов на суше составляет от сотых долей до 2 - 3 ppb [5]. В таких же концентрациях он присутствует в воздухе над океана-

ми. Вдали от побережья в Тихом и Индийском океанах содержание формальдегида колеблется от 0,7 до 3 ppb [57], однако вблизи материков и островов возрастает. Например, в Южно-Китайском море вблизи Филиппинских островов оно достигает 11 ppb [57]. Возможной причиной такого увеличения авторы считают близость мощного биогенного источника углеводов - тропического леса.

В воздухе над океанами содержание формальдегида в солнечную теплую погоду немного увеличивается, а во время выпадения осадков уменьшается в несколько раз [5]. В высоких широтах обоих полушарий уровень формальдегида ниже, чем в воздухе тропических районов. Вероятно, это связано с более высоким уровнем солнечной радиации в тропиках, интенсифицирующим образование карбониллов при фотохимическом окислении углеводов [10].

В фоновой атмосфере содержание НСНО мало меняется в течение суток. Отмечается увеличение [НСНО] на 5 - 10% в полуденные часы, что также связано с фотоокислением атмосферных углеводов [57].

Сельские районы. Одним из существенных источников загрязнения воздуха сельских районов карбонильными соединениями являются животноводческие предприятия [3]. Как правило, содержание формальдегида в воздухе сельских районов выше, чем в фоновой атмосфере. Например, в сельскохозяйственной провинции Онтарио (Канада) оно составляет в среднем 12 ppb, тогда как в воздухе малонаселенных северных территорий Канады не превышает 2 - 3 ppb [58].

Помимо формальдегида, в воздухе сельских районов присутствуют ацетальдегид, пропаналь и высшие альдегиды. Концентрации формальдегида, ацетальдегида и ацетона в течение суток изменяются синхронно: примерно с 10 ч утра они увеличиваются. Параллельно отмечается увеличение содержания озона. Авторы предполагают, что сходство суточного хода веществ, различающихся по химическим свойствам, свидетельствует о преобладании физических факторов в формировании уровня этих микропримесей. Утренний пик, возможно, связан с увеличением высоты инверсионного слоя по мере поднятия солнца над горизонтом. Небольшое увеличение содержания микропримесей ночью авторы связывают с влиянием нисходящих потоков загрязненного воздуха, поступающего из городских районов.

Воздух городов. В отличие от фоновых и сельских районов, город характеризуется близким расположением разнообразных источников загрязнения формальдегидом и другими карбонилами. Качественный состав и концентрации карбонильных соединений в городском воздухе меняются в чрезвычайно широких пределах от десятых долей до ~ 200 ppb в условиях смога [5, 12]. Некоторые типичные результаты измерений содержания карбонильных соединений в воздухе городов представлены в **табл. 1.12**.

Наибольшее число опубликованных результатов измерений относится к городам США [59, 60, 62 - 64].

В Клермоне [59] в течение 10 дней наблюдений уровень НСНО составлял 0,5 - 2 ppb, однако зафиксировано и кратковременное увеличение содержания до 12 ppb. Сопутствовавшие этому условия авторы не упоминают.

В работе [61], посвященной сопоставлению разных экспериментальных методов измерения концентрации формальдегида в воздухе, отмечается, что она непостоянна в течение суток. В период наблюдений содержание формальдегида плавно увеличивалось от 1 ppb в 24 ч до 5 ppb к 12 ч дня и затем держалось на уровне 5 - 8 ppb до 23 ч. В исследуемом районе ход интенсивности движения автотранспорта в целом соответствовал ходу [НСНО]. Автотранспорт в городах, как было показано в гл. 1.1, является одним из главных источников загрязнения воздуха формальдегидом. Измерения подтверждают этот вывод. Вблизи автодорог наибольшие концентрации формальдегида соответствуют по времени наибольшей интенсивности движения автотранспорта по близлежащим магистралям [5, 50, 65]. Зарегистрирован суточный ход концентрации формальдегида с ночным минимумом (4 - 6 ppb) и

Т а б л и ц а 1.12

Содержание карбониллов в воздухе городов, ppb

Город	НСНО	Другие карбонилы	Ссылка
Париж	2 - 14	Ацетальдегид до 11	50
Клермон, США	0,5 - 2		59
Шенектеди, США	0,70 - 30,5		60
Трайэнгл Парк, США	4 - 8		61
Даунэй, США	0,2 - 22,5	Ацетальдегид до 28.4	62
Глендора, США	8 - 10		63
Клермон, США	1,5 - 11,2	Ацетальдегид 1-7 Пропаналь 0,2-16 Бутаналь 0,6 - 0,7	64
Будапешт	20 - 40	Ацетальдегид 5-7	65
Сеул, Корея	15 - 48	Ацетальдегид 2-5	66
Москва	27 - 185		67
Новосибирск	4 - 105		13
Новосибирск (Академгородок)	0,2 - 97	Ацетальдегид до 12 Бензальдегид до 5	14
Кемерово	7,4 - 66,6	Ацетальдегид до 1 ppb Акролеин 15 - 49 Ацетон до 338	68

двумя дневными максимумами (12 - 18 ppb) [63]. В работе не приводятся данные об интенсивности источников и о метеорологических условиях, обусловивших такой тип суточного хода.

В [62] отмечено, что концентрации формальдегида и ацетальдегида в воздухе городов летом значительно выше, чем зимой. В Даунэе концентрация НСНО была максимальной с 5 до 8 ч утра и с 21 ч до 1 ч ночи, ацетальдегида - с 5 до 6 ч и с 23 до 24 ч. Авторы не высказывают предположений для объяснения такой картины. В Клермоне (шт. Калифорния, США) содержание формальдегида составляло 1,5 - 11,2 ppb, некоторое увеличение наблюдалось с 12 до 16 ч, а в ночные часы было минимальным [64]. Ацетальдегид присутствовал в концентрациях от 1,0 до 7,4 ppb, причем максимальные концентрации наблюдались между 8 и 12 ч утра. Были обнаружены пропаналь (0,2 - 1,6 ppb, в ночные часы меньше, чем днем), *n*-бутаналь, *n*-пентаналь и бензальдегид в концентрациях до 0,6 - 0,7 ppb, причем для этих альдегидов выраженные максимумы не наблюдались.

Суточный ход концентрации формальдегида и ацетальдегида близок, что связано с общностью путей образования и гибели этих альдегидов. Отношение концентрации альдегидов к [СО] непостоянно в течение суток, причем суточный ход этого отношения коррелирует с ходом концентрации озона. Максимумы в обоих случаях достигаются в послеобеденное время. Это позволяет предположить существенную роль фотохимического образования альдегидов в процессе переноса воздушных масс, содержащих органические предшественники альдегидов [64]. Отношение концентрации карбонила к концентрации оксида углерода может быть использовано для оценки соотношения между первичными и вторичными источниками загрязнения карбонилами [12]. Утром, когда преобладают первичные источники, величина [НСНО]/[СО] в воздухе составляет $(2 - 3) \cdot 10^{-3}$, а после полудня, когда Клермона

достигают загрязненные воздушные массы из близлежащих промышленных центров, это отношение увеличивается до $8 \cdot 10^{-3}$. В фоновой атмосфере $[\text{НСНО}]/[\text{СО}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{СНЗСНО}]/[\text{СО}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$. Эти расчетные значения соответствуют значениям концентраций карбониллов и СО, наблюдающимся ночью [12].

Изменения концентраций альдегидов в ночное время трудно интерпретировать из-за отсутствия данных о концентрации нитрат-радикала, реакция с которым является основным каналом гибели карбониллов ночью (см. гл. 1.2). По измеренным концентрациям диоксида азота (10 - 40 ppb) и озона (0 - 3 ppb) ночью авторы [64] оценили концентрацию NO_3 , которая оказалась пренебрежимо малой. Соответственно мал и вывод альдегидов из атмосферы в реакции с NO_3 . Указывается, что взаимодействие альдегидов с пероксирадикалом HO_2 может служить одним из возможных путей образования карбоновых кислот, концентрации которых также были измерены в этой работе [64].

Измерения содержания альдегидов и углеводов выполнены в Будапеште [65]. Работы проводились в течение трех летних полевых сезонов 1987 - 1989 гг. Пункты наблюдений были расположены вблизи центра города и в пригороде. В обоих пунктах отмечено резкое увеличение содержания неметановых углеводов между 7 и 10 ч утра. Концентрации формальдегида и ацетальдегида при этом не давали выраженных пиков, причем в центре города соответствующие концентрации были примерно в 2 раза выше, чем на окраине. В центре $[\text{НСНО}]$ менялась в пределах 20 - 40 ppb, на окраине - 10 - 20 ppb. Ацетальдегид присутствовал в концентрациях 5 - 7 ppb в центре и 3 - 4 ppb на окраине. Максимальная зафиксированная концентрация формальдегида составляла 180 ppb. Высокие уровни загрязнения воздуха углеводородами и карбонилами объясняются преимущественным использованием автомобилей с двухтактными двигателями, в выхлопах которых содержатся меньшие концентрации оксидов азота, но гораздо большие концентрации органических веществ, чем в выхлопах автомобилей с четырехтактными двигателями.

1.4.2. Сопоставление содержания формальдегида в городских и сельских районах

Сравнение концентраций НСНО в городе и в сельской местности выполнено в работе [60]. Измерения проводились в центре городской застройки г. Шенектеди (шт. Нью-Йорк) на высоте 4-го этажа, причем с двух сторон были расположены автодороги, и в гористой местности на расстоянии не менее 100 миль от ближайших городов - в середине парка Адирондак, на вершине горы Уайтфейс высотой 4900 футов. Движение автотранспорта в этом районе было минимальным. Средняя концентрация НСНО в г. Шенектеди 7,6 ppb, средние концентрации в июне были 10 - 20 ppb, в июле 5 - 15, в августе 3 - 8 ppb. Причины такого уменьшения не обсуждаются. Из других альдегидов отмечался только ацетальдегид, причем его содержание было примерно на порядок меньше, чем формальдегида. Концентрация формальдегида в течение суток может изменяться почти в 5 раз (от 1,7 до 8,1 ppb). Два дневных максимума концентрации формальдегида - с 7 до 10 ч утра и с 18 до 20 ч вечера коррелируют с движением автотранспорта по близлежащим улицам. Концентрация формальдегида минимальна около 3 ч ночи. Концентрации формальдегида на горе Уайт-фейс значительно ниже - от 0,6 до 2,6 ppb, ацетальдегида - до 0,8 ppb. Отмечено соответствие с суточным ходом озона. Это может свидетельствовать об общем пути образования обоих загрязнителей как вторичных продуктов. Характер суточного хода концентрации формальдегида на горе отличается от городского: максимум наблюдается между 22 и 24 ч, минимум в 12 - 14 ч. Очевидно основным каналом распада формальдегида в условиях гор является фотолиз, приводящий к понижению его концентрации в солнечное время суток. Вечерний максимум может означать при отсутствии фотолиза образование формальдегида в реакциях озонлиза углеводов, присутствующих в атмосфере. В течение недели, когда оба пункта наблюдений находились под влиянием одних и тех же воздушных масс, средние концентрации формальдегида составили 6,7 ppb в г. Шенектеди и 1,3 на горе Уайтфейс. Уровни ацетальдегида

в тех случаях, когда он присутствовал в измеримых концентрациях, были близки в обоих пунктах.

Поведение альдегидов в атмосфере вблизи Парижа исследовано с привлечением анализа метеоусловий и других сопутствующих факторов, что делает эту работу методически ценной [50]. Пункты наблюдений выбирались с учетом розы ветров таким образом, чтобы возможно было иметь данные о содержании альдегидов как с подветренной, так и с наветренной стороны от города. В центре Парижа пункт наблюдений располагался на высоте 55 м (на башне Сен-Жак) и предназначался для измерения содержания альдегидов в воздушных массах, циркулирующих над городом. Перенос воздушных масс от центра Парижа до любого из трех пригородных пунктов занимал 2 - 4 ч. Для того, чтобы следить за расположением "дымового шлейфа" (plume) города, использовалось поле ветров над Парижем, составленное по данным нескольких метеорологических станций. В случае стабильных метеоусловий выделены три типа измерений. Первый - это сельская зона без влияния города. Концентрации альдегидов менялись в соответствии с изменениями температуры, которые в свою очередь связаны с изменением интенсивности солнечной радиации. Авторы связывают дневное увеличение содержания альдегидов с тем, что солнечная погода благоприятствует выделению углеводов из биогенных источников (растительность) и их фотоокислению, и отмечают, что соответственно возрастает и фотоокисление самих альдегидов, но их концентрация тем не менее растет, поскольку природные углеводороды содержат большую долю веществ более реакционноспособных, чем альдегиды. Сухое осаждение альдегидов - важный канал вывода альдегидов из атмосферы, К сожалению, количественными данными авторы не располагают.

Среднедневные концентрации формальдегида зависят от температуры воздуха. Так, при 22 - 28°C среднедневное содержание формальдегида было 7 - 10 ppb, 14 - 22°C - 2 - 3 ppb. Содержание ацетальдегида в теплые дни 3 ppb, при более низких температурах - 1 - 2 ppb. Более высокое содержание ацетальдегида, чем отмеченное в литературе, объясняется различием метеоусловий и типов растительности.

Второй тип измерений характеризует городскую атмосферу. В пасмурную погоду содержание формальдегида и ацетальдегида мало, минимум приходится на 10 - 12 ч, а утром и в послеобеденное время наблюдаются небольшие максимумы, которые соответствуют увеличению интенсивности движения автотранспорта. В таких условиях воздух загрязняется первичными альдегидами, выбрасываемыми автотранспортом. Хотя нельзя исключить возможность образования альдегидов при окислении реакционноспособных углеводов, также содержащихся в выхлопах автомобилей (олефинов, алкилбензолов), этот источник играет меньшую роль, чем первичное загрязнение. В ясную погоду концентрации альдегидов выше, чем в пасмурную, причем они возрастают с увеличением интенсивности солнечного света, достигая максимума в полуденное время. Это позволяет сделать вывод, что основной источник альдегидов в городском воздухе в солнечный день - фотоокисление углеводов.

Было отмечено резкое уменьшение содержания формальдегида (с 32 до 17 ppb) и ацетальдегида (с 9 до 7 ppb) во время кратковременного дождя, что связано с хорошей растворимостью этих альдегидов в воде.

Третий тип измерений - это сельский район под воздействием воздуха из города. Концентрации альдегидов в пригороде могут даже превосходить те, которые наблюдались над городом в то время, когда там находились переносимые воздушные массы. Так, с подветренной стороны от города содержание формальдегида и ацетальдегида было соответственно 8 и 5 ppb, с наветренной стороны - 3 и 1 ppb, а в центре Парижа - 5 и 2 ppb. Сделан обоснованный вывод, что большая часть формальдегида и ацетальдегида, измеренных с подветренной стороны, образовалась из углеводов в процессе переноса воздушных масс из города. Общий вывод состоит в утверждении, что альдегиды - это в основном вторичные загрязнители, кроме тех случаев, когда есть интенсивные первичные источники. Наибольшая степень

загрязнения альдегидами может быть не в центре города, а по пути прохождения шлейфа, на таком расстоянии, когда из содержащихся в городском воздухе углеводородов успевает образоваться значительное количество альдегидов, а рассеяние еще не произошло.

В городах нашей страны содержание формальдегида в воздухе существенно возросло за последнее десятилетие. Крупные промышленные центры России входят в сотню наиболее загрязненных карбонилами городов мира [2].

Максимальная концентрация формальдегида в воздухе Москвы наблюдалась в летнее время (июль) и достигала $0,24 \text{ мг/м}^3$, а в холодные месяцы наибольшее из зафиксированных значений приходилось на январь - $0,036 \text{ мг/м}^3$ [67]. Всего 2% измерений в зимние месяцы превышали значение максимальной разовой ПДК ($0,035 \text{ мг/м}^3$), тогда как летом - 41% измерений.

Измерения, выполненные в г. Кемерово, показали, что по содержанию карбонильных соединений этот город относится к числу наиболее неблагоприятных среди промышленных районов мира. Помимо формальдегида, наблюдались также высокие концентрации других карбонильных соединений. Высокие концентрации ацетальдегида были зафиксированы в жилых кварталах (11,4 - 82,6 ppb), а в непосредственной близости от некоторых предприятий химического профиля, служивших главным источником ацетальдегида, его содержание в воздухе составляло 300 - 1000 ppb, или 0,3 - 1,0 ppm. Из других карбонильных соединений необходимо отметить акролеин (15,5 - 46,9 ppb) и ацетон (до 337,8 ppb).

Содержание формальдегида в Новосибирске, по данным Центра наблюдения за загрязнением природной среды [13], превышает допустимые нормы [20]. Так, среднегодовые концентрации в 3 - 4 раза превышают ПДК. Как в любом крупном промышленном центре, в Новосибирске велика интенсивность первичных источников загрязнения воздуха формальдегидом. Общий его выброс от стационарных источников составляет около 28 т в год. Важную роль играют и вторичные источники, поскольку в атмосферу города выбрасывается большое количество углеводородов (в 1990 г. - 18,6 тыс. т, причем 59% этого количества приходится на автотранспорт).

Максимальные разовые концентрации формальдегида в воздухе Новосибирска достигали в 1990 - 1991 г. $0,110 - 0,130 \text{ мг/м}^3$ (85 - 100 ppb). Наиболее сильно загрязнены Центральный, Заельцовский и Кировский районы.

Нами были выполнены измерения содержания карбонильных соединений в воздухе пригорода Новосибирска - Академгородка (ННЦ) в 1989 - 1993 гг. [14]. Несмотря на то, что в этом районе отсутствуют крупные промышленные предприятия и основным источником загрязнения является автотранспорт, содержание формальдегида часто превышало величину ПДКм.р.. Так, в солнечные жаркие летние дни в безветренную погоду наблюдалось увеличение концентрации формальдегида до 65,5 - 82,4 ppb. В дождливую погоду она обычно не превышала 6,0 - 9,2 ppb. Было отмечено резкое уменьшение [НСНО] во время сильного дождя - 31,1 ppb до начала дождя и 4,2 ppb в первые 10 мин дождя (аналогичное уменьшение содержания НСНО отмечено в [50]). Зимой [НСНО] обычно гораздо меньше, чем летом. Выявлена зависимость средней концентрации формальдегида от направления ветра в устойчивых метеорологических условиях. Попытки составить карту загрязнения формальдегидом территории ННЦ показали, что места наибольшего загрязнения располагаются вдоль автодорог, особенно велико содержание формальдегида вблизи перекрестков, светофоров, остановок автобуса. Измерения под факелом котельных показали, что в количественном отношении этот источник имеет меньшее значение, чем автотранспорт, хотя содержание формальдегида велико, особенно вблизи котельной, работающей на газе, где [НСНО] достигала 320 ppb. Концентрация ацетальдегида в воздухе ННЦ обычно составляла 10 - 15% величины [НСНО], а другие альдегиды (пропаналь, акролеин, бензальдегид) отмечались эпизодически в концентрациях 0,2 - 1,5 ppb.

Следует отметить, что состав атмосферных альдегидов меняется в зависимости от соотношения между природными и антропогенными источниками на исследуемой территории. Как отмечено в [58], бензальдегид образуется в основном при окислении углеводородов ан-

тропогенного происхождения, а метакролеин и метилвинилкетон - при атмосферном окислении изопрена, выделяемого растительностью. Одним из индикаторов присутствия антропогенного загрязнения может служить отношение концентраций ацетальдегида и пропаналя [58]. Это отношение близко к 1 в загрязненном городском воздухе [12] и увеличивается до 21 в воздухе сельского района [58]. Вероятно, причина такого различия заключается в том, что пропаналь имеет предшественников антропогенного происхождения, а ацетальдегид - и антропогенного, и природного.

Еще одним показателем вклада природных углеводородов в фотохимическое образование карбониллов может служить отношение концентраций формальдегида и ацетальдегида. В фоновой атмосфере, когда основным предшественником карбониллов является изопрен, выделяемый растительностью, отношение $[HCHO]/[CH_3CHO]$ составляет около 10 [52]. В воздухе сельских районов - 3 - 4 [58], в городах - обычно 1 - 2 [12]. Однако в [69, 70] отмечено, что в некоторых случаях это отношение может быть и меньше 1. Например, в воздухе Рио-де-Жанейро $[HCHO]/[CH_3CHO] \sim 0,75$, что объясняется преимущественным использованием в городах Латинской Америки этанолсодержащего автомобильного топлива [69]. Необходимо отметить, что ацетальдегид в сочетании с оксидами азота является предшественником образования в атмосфере чрезвычайно токсичного соединения - пероксиацетилнитрата [70].

Таким образом, отношение концентраций формальдегида и ацетальдегида, меняющееся от ~ 1 в загрязненном воздухе городов до ~ 10 в воздухе лесов, может быть в локальном масштабе мерой вклада природных углеводородов в фотохимическое образование карбониллов.

1.4.3. Формальдегид в атмосферных осадках и аэрозолях

Существенными каналами стока атмосферного формальдегида и других карбониллов являются гетерогенные процессы - влажное осаждение водорастворимых альдегидов и кетонов и сухое осаждение, включающее адсорбцию газовых компонентов аэрозольными частицами и поглощение подстилающей поверхностью [5]. Важную роль в формировании влажного осаждения играют гомогенные химические процессы в водной фазе. Так, в каплях воды облаков и туманов содержание формальдегида на несколько порядков превышает равновесные значения, вычисленные по закону Генри [5, 12, 71]. Например, в тумане над городами Калифорнии содержание формальдегида составляло 0,7 мМ, тогда как равновесное значение, вычисленное с учетом коэффициента Генри ($2,97 \cdot 10^3$ для формальдегида [72]) по измеренному содержанию HCHO в газовой фазе, около 0,010 мМ [12]. Расчеты показали, что превышение равновесных концентраций может быть достигнуто только при условии образования аддукта - бисульфитного производного. Этот вывод подтверждается и тем фактом, что концентрация четырехвалентной серы в каплях туманов и на аэрозольных частицах также превышает равновесные значения и возрастает с увеличением концентрации HCHO в газовой фазе [73].

В [74] изложены результаты 6-летней работы по измерению содержания альдегидов, перекиси водорода и карбоновых кислот в дождевой воде. Обнаружено, что концентрация альдегидов в дождевой воде уменьшается с увеличением объема осадков, тогда как содержание H_2O_2 и карбоновых кислот практически не меняется с изменением объема выпавших осадков. На основании этого сделан вывод, что содержание альдегидов в дождевой воде, в отличие от содержания прочих перечисленных примесей, контролируется преимущественно процессами разбавления.

По измеренным концентрациям формальдегида и ацетальдегида в дождевой воде рассчитаны соответствующие равновесные концентрации в воздухе [74]. Сопоставление этих результатов с экспериментальными данными о содержании HCHO и CH_3CHO в воздушном бассейне южной Калифорнии [12] (табл. 1.13) позволяет заключить, что концентрация формальдегида в дождевой воде соответствует равновесному значению.

Т а б л и ц а 1.13

Содержание альдегидов в дождевой воде и в воздухе Калифорнии

Альдегид	Вода, μM [74]	Воздух, ppb	
		равновесное, вычислен- ное [72, 74]	наблюдаемые [12]
Формальдегид	1,5 - 64	0,5 - 21,5	0,5 - 70,2
Ацетальдегид	0,1 - 2,3	8,8 - 201	0,1 - 56,2

Расчеты [74], показывают, что 97% формальдегида, выводимого из атмосферы в результате гетерогенных физических процессов, приходится на долю сухого осаждения и только 3% - на долю влажного осаждения. Более 99% ацетальдегида выводится сухим осаждением (включающим поглощение аэрозольными частицами и подстилающей поверхностью). Аналогичные результаты получены и в работе [75].

Содержание формальдегида в аэрозолях измерено в работе [12]. Показано, что 99% атмосферного формальдегида находится в газовой фазе и только 1% - в аэрозоле. Однако и эта величина на 2 - 3 порядка превышает равновесное значение, полученное термодинамическим расчетом. Одним из возможных объяснений авторы считают образование аддуктов формальдегида с азот- и серусодержащими соединениями, присутствующими в аэрозолях. Другой причиной может быть образование органической пленки на поверхности аэрозольных частиц, что изменяет процесс взаимодействия газофазного формальдегида с каплями или твердыми частицами [83].

В дождевых каплях и аэрозолях возможно протекание процессов окисления углеводородов с образованием карбонильных соединений как промежуточных продуктов [5]. Такие процессы катализируются ионами переходных металлов (марганца, никеля, меди, железа), которые являются постоянными компонентами атмосферной влаги. Содержание органических веществ в дождевой воде исследовано в [77, 78], однако химические процессы, приводящие к образованию карбониллов в дождевых каплях, остались за рамками упомянутых работ.

При окислении карбонильных соединений в каплях образуются карбоновые кислоты [79 - 82]. Согласно данным [74], 27% общей кислотности осадков приходится на долю органических кислот, главным образом муравьиной и уксусной. Этот вклад вполне сопоставим с вкладами серной (39%) и азотной (34%) кислот. В [83] приведены оценки, согласно которым доля муравьиной и уксусной кислот в общей кислотности осадков составляет от 16 до 35% в промышленных районах и от 25 до 98% в отдаленных.

Таким образом, загрязнение воздуха карбонилами может приводить к увеличению кислотности осадков.

1.4.4. Содержание формальдегида в воздухе помещений

Проблема загрязнения формальдегидом воздуха помещений стала привлекать внимание исследователей со второй половины 70-х годов. Поскольку человек проводит в помещении около 80% времени, эту проблему можно считать не менее актуальной, чем проблему загрязнения воздуха городов. За последнее десятилетие было проведено несколько конференций, полностью или частично посвященных изучению содержания органических загрязнителей (в том числе и альдегидов) в воздухе помещений [66, 84 - 91].

Источники органических веществ, выделяющихся в воздух помещений, исследованы в [92 - 94].

В работе [89], посвященной стратегии контроля качества воздуха в жилых помещениях, обосновывается выбор двух веществ как индикаторов качества воздуха - бенз(а)пирен и формальдегид. Максимально допустимый уровень бенз(а)пирена 1 нг/м^3 при воздействии в течение года. Для формальдегида законодательствами европейских стран принята величина 120 мкг/м^3 при воздействии в течение 1 ч, что составляет 92,4 ppb. В соответствии с рекомендациями ВОЗ, опасный уровень воздействия формальдегида на человека составляет 100 ppb. Измерения показывают, что содержание формальдегида в помещениях часто превышает установленные нормы. Так, в Сеуле 15% обследованных жилых помещений имеют уровень НСНО выше 100 ppb [66]. Показано, что в среднем концентрация формальдегида в помещениях выше, чем в наружном воздухе. В кухнях отмечено содержание формальдегида 41 - 73 ppb, в жилых комнатах 33 - 156, тогда как в уличном воздухе 15 - 38 ppb. В помещениях, занятых складами одежды, тканей, и в магазинах с такими товарами наиболее высокие уровни НСНО - до 405 ppb, при соответствующей концентрации НСНО на улице 21 - 48 ppb. Показано, что содержание формальдегида в воздухе помещений зависит от возраста постройки. В домах, построенных более 15 лет назад, средний уровень НСНО был 53 ppb, от 5 до 15 лет - 67, меньше 5 лет - 95 ppb.

Источниками формальдегида в воздухе помещений являются новые материалы, используемые в строительстве и для внутренней отделки помещений, - панели и плиты, изготовленные из прессованной древесины или пластмасс с применением мочевиноформальдегидных или фенолоформальдегидных смол. Выделяют формальдегид лаки, краски, декоративные покрытия, ткани, используемые для отделки помещений и обивки мебели. Мебель, особенно изготовленная из древесно-стружечных плит, также является источником формальдегида. В большинстве западноевропейских стран введены нормы допустимого выделения формальдегида строительными материалами и тканями, используемыми в быту [95 - 99].

В [90] изложены результаты 4-летней программы по снижению содержания формальдегида в воздухе дошкольных учреждений. В результате замены древесно-стружечных плит, панелей и других деталей на конструкционные материалы, не выделяющие формальдегида, удалось снизить среднее содержание формальдегида с 75 до 52 ppb.

Загрязнение воздуха в учебных заведениях Марселя исследовано в работе [91]. Показано, что на уровень формальдегида влияет тип и скорость вентиляции помещения, тип отопления, наличие курильщиков. Средний уровень НСНО в помещениях составил $24,8 \text{ мкг/м}^3$ (21,9 ppb) без отопления (соответствующее значение для уличного воздуха $8,4 \text{ мкг/м}^3$, или 6,5 ppb) и $17,9 \text{ мкг/м}^3$ (13,8 ppb) при включенном отоплении (на улице в этом случае $4,7 \text{ мкг/м}^3$, или 3,6 ppb).

Все альдегиды, регистрируемые в воздухе помещений, выделяются внутренними источниками [95]. При уровне формальдегида в городском воздухе 3 - 7 ppb в помещениях наблюдается 6 - 20, для ацетальдегида соответствующие величины составляли 1 - 4 и 4 - 13 ppb, причем исследования проводились в домах без печного отопления, присутствие курильщиков исключалось. Сделаны попытки установить соответствие между скоростью выделения карбониллов из внутренних источников и содержанием этих соединений в воздухе помещений. Средняя скорость выделения карбонильных соединений из типичных источников исследованных помещений составляет, мг/ч: формальдегид $2,7 \pm 1,5$; ацетальдегид $2,6 \pm 1,4$; ацетон $4,2 \pm 1,8$; пропаналь $0,39 \pm 0,19$.

Содержание органических загрязнителей в воздухе жилых помещений составляет от 1,6 до $31,7 \text{ мг/м}^3$, причем жалобы на дискомфорт возникают при общем содержании органики выше 2 мг/м^3 [96]. В новых домах доля кислородсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, спиртов) больше, чем в домах старой постройки. В новых домах наиболее велико содержание *n*-гексаналя - до $1,75 \text{ мг/м}^3$. Это соединение образуется при разложении жирных кислот, входящих в состав красок. Содержание формальдегида достигает $1,2 \text{ мг/м}^3$. Поскольку формальдегид очень активен химически, то не исключены его реакции с другими

загрязнителями в воздухе помещений. В этой связи интересна работа [100], где рассматривается взаимодействие и взаимовлияние различных источников загрязнения помещений.

Поскольку содержание карбонильных соединений в воздухе помещений определяется множеством факторов, которые нередко трудно охарактеризовать количественно, можно надеяться на возможность выяснения отдельных вопросов при использовании методов математического моделирования. Такие работы ведутся [101, 102], однако с химической точки зрения используемые модели недостаточно полны, поскольку в них не учитываются процессы химической трансформации карбонилов.

Таким образом, уровень загрязнения воздуха помещений карбонилами зависит от следующих факторов: наличие материалов, выделяющих свободный формальдегид, вентиляция [91], тип отопления - печное или центральное, в случае печного - вид топлива [66], другие источники, где происходит горение (например, использование газовой плиты для приготовления пищи, наличие в помещении курительщиков и т. д.). В литературе приводится мало данных о влиянии температуры и влажности на уровень загрязнения воздуха помещений карбонилами. Есть указания на то, что при повышении влажности возрастает скорость выделения формальдегида из конструкционных материалов [88, 97]. Однако результатов измерений недостаточно для статистически достоверного вывода о влиянии влажности на содержание формальдегида в воздухе помещений.

Среди предлагаемых мер по снижению загрязнения формальдегидом воздуха помещений наиболее действенная - уменьшение интенсивности внутренних источников. Рассматривается способ уменьшения токсичности древесных композиционных материалов при помощи защитных лакокрасочных покрытий [99]. Предложены аналогичные методы обработки древесно-стружечных плит и изделий из них, и, кроме того, оценивается эффективность некоторых дополнительных мер, например, оптимизации режима вентиляции [102].

Наиболее перспективной мерой по снижению содержания формальдегида в воздухе помещений является разработка и применение в быту материалов, не выделяющих формальдегида [90]. Работы в этом направлении включены в правительственные программы многих западноевропейских государств.

Глава 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

2.1. Методы определения формальдегида

Методы определения формальдегида разработаны наиболее подробно по сравнению с методами определения других карбонильных соединений. В последнее время опубликовано несколько обзорных работ, в которых обсуждаются методы определения формальдегида в атмосфере и в условиях производственного загрязнения [61, 102]. Дан сравнительный анализ методов, применяемых в США для мониторинга формальдегида [103]. Описаны инструментальные методы, используемые и рекомендуемые для анализа воздуха помещений [104], типы газоанализаторов, разработанных для анализа загрязненного воздуха рабочей зоны [105], спектральные и хроматографические методы измерения концентрации формальдегида в атмосфере [106]. Рассмотрены вопросы селективности методов, применяемых при анализе воздуха производственных помещений [107], сравнительная оценка газохроматографических и фотометрических методов, применяемых для измерения уровней выделения формальдегида строительными конструкциями [108].

В 1986 - 1989 гг. были выполнены экспертные оценки основных перспективных и широко используемых методов в мониторинге формальдегида. Результаты совместных экспериментов разных групп исследователей изложены в [61, 109]. Особая роль принадлежит в этих исследованиях спектроскопическим методам *in situ*, которые используются в качестве критерия для заключений о правильности других экспериментальных методов. Однако у этих методов есть недостаток, заключающийся в сложном и громоздком инструментальном обеспечении, что затрудняет их использование в серийных и полевых измерениях. Были разработаны более простые методы измерений "в реальном времени", включающие прокачивание воздуха через раствор и непрерывное детектирование флуоресценции. Интегрированные по времени методы с предварительным отбором проб можно подразделить на спектрометрические и хроматографические. Все эти группы методов обсуждаются в [102] с привлечением большого числа оригинальных измерений. В дальнейшем мы будем придерживаться классификации методов, предложенной этими авторами. Перейдем теперь к рассмотрению этих групп методов.

2.1.1. Спектроскопические методы *in situ*

Дифференциальная спектроскопия оптического поглощения. Для идентификации формальдегида по спектрам поглощения используются полосы 326,1; 329,7; 339,0 нм [110]. Источником света служит ксеноновая лампа высокого давления, расположенная в 5 - 10 км от детектора. Спектры записываются в области длин волн 323 - 348 нм и обрабатываются при помощи микропроцессора. Спектр поглощения формальдегида получается после вычитания спектров диоксида азота и озона. Предел обнаружения 0,1 ppb. Достоинство метода - высокая чувствительность, но у него есть недостатки: большая длина прохода зондирующего луча, что не позволяет достичь хорошего пространственного разрешения (как показывают экспериментальные работы, значение концентрации формальдегида может меняться в 3 - 10 раз на расстоянии нескольких километров) и ограниченное разрешение по времени, что также затрудняет использование этого метода в мониторинге.

Инфракрасное поглощение с Фурье-преобразованием (FTIR). Пучок инфракрасных лучей проходит через ячейку многократного отражения с общей длиной прохода луча до 2 км.

Формальдегид определяется по характеристическому дублету на 2779 и 2781,5 см⁻¹ [111]. Предел обнаружения около 4 ppb недостаточен для измерения концентрации в фоновой атмосфере, однако вполне удовлетворителен для загрязненного городского воздуха.

Лазерно-индуцированная флуоресценция [112 - 115]. Используется настраиваемый лазер на красителях с удвоением частоты (320 - 345 нм) для возбуждения спектра формальдегида в ячейке с многократным прохождением луча. Чувствительность метода невелика - предел обнаружения составляет около 50 ppb.

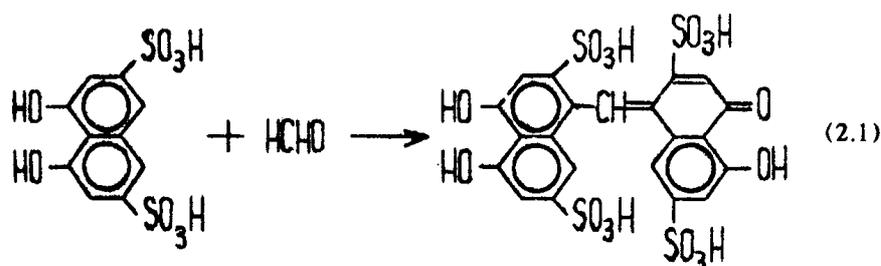
Поглощение излучения диодного лазера с перестраиваемой частотой. Метод наиболее подходящ для задач мониторинга по селективности, чувствительности и временному разрешению [116]. Узкая полоса излучения лазера позволяет измерять отдельные вращательно-колебательные линии в спектре изучаемой молекулы, что ведет к высокой селективности. Поглощение осуществляется в ячейке с базовым проходом луча 1,5 м при давлении, уменьшенном до 25 торр, для того чтобы минимизировать уширение индивидуальных линий. Общая длина многократного прохода луча составляет 150 м. Исследуемый воздух очищается фильтром и подается в ячейку со скоростью 15 л/мин. Время пребывания в ячейке примерно 4 с. Для измерения формальдегида используется поглощение на длине волны 1740 см⁻¹. При временном разрешении 3 мин достигнут предел обнаружения 0,25 ppb. Показано, что этот метод пригоден при измерениях с борта самолета.

2.1.2. Полярографические методы

Используются обычно для анализа воздуха производственных помещений, поскольку чувствительность их недостаточна для анализа атмосферного воздуха [117 - 121]. Чувствительность увеличивают дифференциальные схемы, дополнительные электроды сравнения, импульсный метод. Описана конструкция электрохимической ячейки с газопроницаемыми стенками, через которые в электролит диффундирует исследуемый воздух [120]. Порог чувствительности составляет 10⁻⁷%. При импульсной полярографии [119] предел обнаружения формальдегида 10⁻⁶ моль/л (приводится только минимальная определяемая концентрация формальдегида в растворе). Авторы [121] используют предварительный отбор в U-образную абсорбционную трубку, заполненную 10%-м раствором метанола. Затем поглотительный раствор переносится в буфер с рН 5.5, содержащий гидразинсульфат. Количественное определение производится при помощи полярографа с ртутным капельным электродом. Предел обнаружения формальдегида 0,001 мкг/мл раствора.

2.1.3. Колориметрические методы

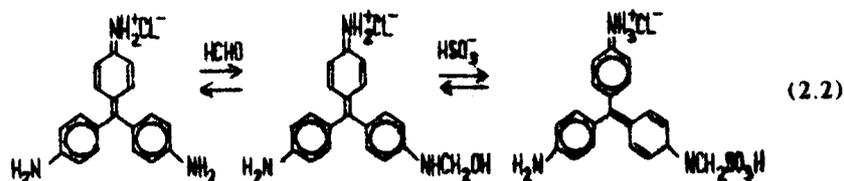
Определение формальдегида с хромотроповой кислотой. Широко применяется для измерения содержания формальдегида в воде. Метод основан на образовании вещества с характерным фиолетовым окрашиванием при реакции формальдегида с хромотроповой кислотой (4,5-дигидроксинафталин-2,7-дисульфоновая кислота):



В атмосферных исследованиях воздух прокачивают через воду, раствор бисульфита или раствор реагента для улавливания формальдегида. Определению мешают фенолы и некоторые другие органические соединения [122, 123]. Нитраты и нитриты оказывают ме-

шающее влияние при концентрациях выше 0,6 мМ, но такие высокие концентрации не характерны для атмосферных условий. Главный недостаток метода - низкая чувствительность. Предел обнаружения составляет 66 ppb при времени отбора 1 ч со скоростью 1 л/мин в 20 мл поглотительного раствора. Однако из-за высокой селективности этот метод может быть рекомендован как лабораторный для калибровки водных и газовых стандартов.

Взаимодействие с парарозанилином. Колориметрический метод, основанный на взаимодействии формальдегида с парарозанилином (реакция Шиффа)



может быть использован для количественного определения любого из трех участвующих в реакции компонентов. Первоначальный вариант этого метода включает последовательное прибавление реагента, содержащего Hg (II) и бисульфит, затем кислого парарозанилинового реагента к водному раствору формальдегида [62]. В настоящее время применяется модифицированный метод, в котором благодаря изменению порядка прибавления реагентов удалось исключить использование соединений ртути [123, 124]. Прибавление парарозанилина, а затем бисульфита к раствору формальдегида приводит к образованию хромофора, интенсивно поглощающего свет на длине волны 570 нм. Поглощение парарозанилинового комплекса сильно зависит от температуры, поэтому при определениях нужно поддерживать постоянную температуру [125]. Предел обнаружения составляет 25 ppb при отборе исследуемого воздуха в течение 1 ч со скоростью 1 л/мин в поглотительный раствор объемом 20 мл.

Присутствие альдегидов с низким молекулярным весом (ацетальдегида, акролеина и пропаналя) приводит к завышению результата, а присутствие веществ, взаимодействующих с одним из реагентов - с парарозанилином или с формальдегидом, - к занижению. Такое влияние оказывают, например, сульфиты, цианиды, гидросиламин [126]. Для устранения мешающего влияния сульфитов (образующихся из атмосферного диоксида серы) и цианидов приходится прибегать к использованию ртути для высвобождения связанного этими веществами формальдегида. Однако существуют другие способы - например, добавление щелочи приводит к выделению HCHO, связанного в аддукт с сульфитом, а добавление металлов, образующих комплекс с цианид-ионом (Ni (II)), устраняет мешающее влияние цианида [102].

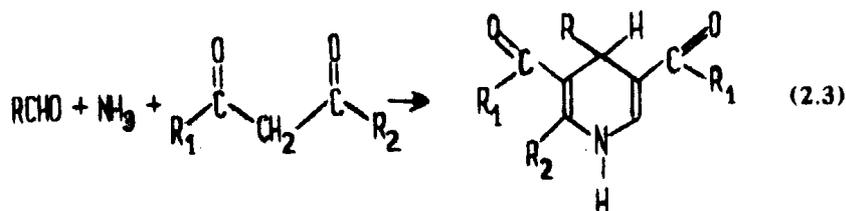
Несмотря на ограниченную чувствительность парарозанилинового метода, на его основе был создан коммерческий автоматический анализатор формальдегида фирмы "SEA INSTRUMENTS" [102].

Другие колориметрические методы применяются реже. Они включают взаимодействие формальдегида: с оксалилгидразином и Cu (II) с образованием окрашенного комплекса [127]; с 7-амино-5-гидрокси-2-нафталин-сульфаминовой кислотой [128]; с парафенилендиамином [102]. К недостаткам этих методов следует отнести их невысокую чувствительность и нестабильность образующихся окрашенных соединений. Реакции образования производных с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) и с гидразоном 3-метил-2-бензотиазолана ограничено применяют в колориметрии, однако они широко используются в сочетании с хроматографическими методами анализа.

2.1.4. Флуоресцентные методы

Образование диацетил-1,4-дигидролутидина. В основу положена реакция циклизации β-дикетона, амина и альдегида, приводящая к образованию производного дигидропиридина.

Чаще всего используют ацетилацетон и аммиак [102]. При этом образуется 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидин:

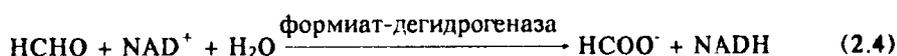


который количественно определяют по поглощению на длине волны 412 нм. Другие альдегиды реагируют так же, как и формальдегид, но образовавшиеся в этом случае соединения можно отличить от формальдегидного производного, которое флуоресцирует (поглощение 412 нм, испускание 510 нм) [129]. Одновременное детектирование флуоресценции и поглощения позволяет селективно определять формальдегид. На основе этой реакции был разработан метод непрерывного отбора анализируемого воздуха для целей химии атмосферы [130, 131]. В качестве пробоотборника используется диффузионный скруббер с гидрофобной пористой мембраной. Исследуемый газ прокачивается вдоль мембраны в противотоке к поглощающему раствору, при этом анализируемый компонент накапливается в мембране и переходит в раствор. Преимуществом этого метода является улавливание только компонентов газовой фазы, поскольку аэрозольные частицы не проходят через мембрану. Но это создает экспериментальные трудности, связанные с засорением пор мембраны мелкими аэрозольными частицами из воздуха, а также частицами, содержащимися в поглощающем растворе. Для преодоления этих недостатков были предложены модификации метода. Например, предлагалось использовать стеклянную спираль (катушку) с двумя входными отверстиями - для исследуемого газа и для поглощающего раствора, но по сравнению с диффузионным скруббером такая катушка не обеспечивает достаточной эффективности контакта газа с раствором.

Предложено использовать для возбуждения флуоресценции интенсивную линию 254 нм ртутной лампы вместо длины волны 412 нм [132]. Было обнаружено, что такая замена приводит к повышению чувствительности в 3 раза, причем селективность определения формальдегида остается высокой. Предел обнаружения формальдегида при помощи модифицированного флуоресцентного метода составляет около 20 нМ для водных растворов формальдегида и 0,2 ppb в газовой фазе.

Этой же реакцией (2.3) в сочетании с колориметрическим и электрохимическим детектированием определяли формальдегид в воде облаков [133]. Для выяснения влияния других альдегидов разделяли образующиеся в реакции (2.3) карбонильные производные при помощи метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показано, что электрохимический метод в 5 раз более чувствителен, чем колориметрический (на длине волны 412 нм).

Ферментно-флуоресцентный метод. Ферменты известны как высокоселективные катализаторы строго определённых процессов. Существует фермент формиаат-дегидрогеназа, катализирующий окисление формальдегида до муравьиной кислоты никотинамид-адениндинуклеотидом (NAD^+) с образованием восстановленной формы - NADH:



Для количественного определения используется флуоресценция NADH (возбуждение на длине волны 350 нм, испускание - 450 нм) в автоматической системе мониторинга формальдегида [134]. Предел обнаружения формальдегида составил около 0,2 ppb. Ферментный

метод обнаружения формальдегида, как показали экспертные оценки [61, 103], обладает высокой чувствительностью и селективностью, не уступая по этим параметрам многим другим методам определения формальдегида. Однако у метода есть недостатки, затрудняющие его применение в полевых и серийных измерениях. Это дороговизна фермента, а также недостаточная его стабильность, которая может приводить к занижению результатов.

Другие ферментные методы. Вышеописанный флуоресцентный ферментный метод был модифицирован с привлечением еще одной реакции - взаимодействия образовавшегося в реакции (2.4) NADH с окисленным 2-(4-иодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенилтетразолом (INT) в присутствии фермента диафоразы [135]:



Формазан - интенсивно окрашенное вещество, его определяют спектрофотометрически на длине волны 500 нм.

Фермент формиат-дегидрогеназа был использован для определения формальдегида при помощи датчика, основа которого - пьезоэлектрический кварцевый кристалл с нанесенным ферментом и реагентами [136]. Частота колебаний осциллирующего кристалла уменьшается при улавливании формальдегида на его поверхности, причем уменьшение частоты пропорционально увеличению массы. Это позволяет количественно определять концентрацию HCHO. Однако чувствительность такого датчика недостаточна для целей химии атмосферы (предел обнаружения имеет величину порядка ppm).

Хемилюминесцентное определение. В основе метода лежит реакция взаимодействия формальдегида с 3,4,5-тригидроксibenзойной кислотой и перекисью водорода в сильно щелочной среде [137]. Наблюдается хемилюминесценция (полосы 643, 702 и 762 нм, характерные для синглетного кислорода). Продукты реакции не исследованы.

При сравнении с другими методами определения формальдегида было показано, что хемилюминесцентный метод дает величину [HCHO] примерно в 3 раза меньше, чем методы с использованием ВЭЖХ. Возможной причиной такого занижения результатов считают неконтролируемое тушение синглетного кислорода [102].

2.1.5. Взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином

В настоящее время метод, основанный на взаимодействии формальдегида с ДНФГ с последующим определением при помощи ВЭЖХ, является общепризнанным. Видоизменения касаются в основном процесса отбора проб исследуемого воздуха. Основные способы отбора проб, использованные в сочетании с этим методом, будут рассмотрены в гл. 2.3.

2.2. Определение карбонильных соединений

2.2.1. Спектрометрические методы

Используются как вспомогательные для целей стандартизации и калибровки. Для некоторых карбонильных соединений разработаны индивидуальные, селективные методы определения. Например, метод определения акролеина, включает отбор в реактив с хлоридом ртути и гексилрезорцинолом и колориметрическое определение [138]. Описан метод определения ацетальдегида, основанный на взаимодействии с диазотированной ортаниловой кислотой в сильно щелочной среде с образованием ярко-розового соединения, интенсивно поглощающего свет при 520 нм [139]. Хемилюминесцентный метод определения ацетальдегида основан на окислении ацетальдегида ксантин-оксидазой с образованием уксусной кислоты и пе-

рекиси водорода. Последнюю определяют хемилюминесцентным методом с люминол-калийгексацианоферратом [140].

Суммарное содержание карбонильных соединений в атмосфере исследуют при помощи реакции образования производных с ДНФГ или с гидразоном 3-метил-2-бензотиазолинона (МБТГ). Перспективны для спектрометрического определения общего содержания карбонильных соединений также реагенты 2-дифенилацетил-1,3-индандионгидразон и димедон, образование производных с которыми используется и в хроматографических методах.

2.2.2. Газохроматографическое определение карбониллов

Определение карбонильных соединений методом газовой хроматографии затруднено малой концентрацией, высокой реакционной способностью и недостаточной термической стабильностью карбониллов. Чувствительность детекторов в газовой хроматографии недостаточна для определения атмосферных концентраций карбониллов, поэтому используются различные приемы предварительного концентрирования - криогенный способ, отбор проб в раствор и на твердый сорбент.

Даже при использовании предварительного концентрирования чувствительность наиболее широко используемого в газовой хроматографии пламенно-ионизационного детектора недостаточна для анализа карбониллов в незагрязненной атмосфере. Были предложены более чувствительные или селективные детекторы, в том числе детектор ионизации в гелии [141], фотоионизационный [142, 143] и газовый окислительный детектор [144]. Последний наиболее чувствителен и селективен. Его действие основано на ультрафиолетовой спектроскопии паров ртути, образующихся при восстановлении карбонилами оксида ртути при температуре выше 200°C. Предел обнаружения формальдегида при использовании такого детектора составляет около 20 ppb.

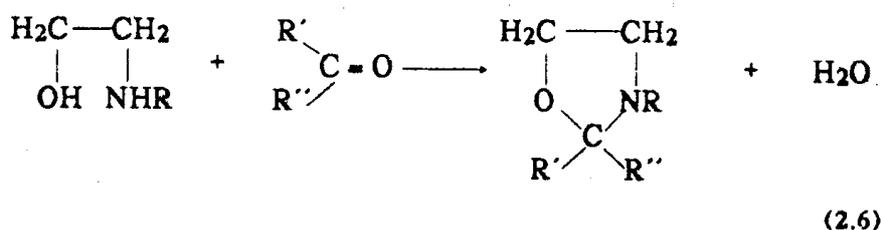
Криогенный отбор проб и двумерная газовая хроматография. Сущность метода заключается в разделении неполярных, полярных органических веществ и воды на колонке, заполненной высокополярной стационарной фазой. Органические компоненты методом вымораживания улавливают на неполярной капиллярной колонке и хроматографируют в режиме программирования температуры [145]. Таким методом определяли концентрации карбонильных соединений с числом атомов углерода, большим 3, ацетальдегид - только в лабораторных газовых смесях. При исследовании атмосферного воздуха применяют криогенный отбор при температуре жидкого азота на U-образные боросиликатные трубки, заполненные стеклянными гранулами [146, 147]. Эффективность улавливания в этом случае превышает 90%. Этим методом определяли акролеин, метакролеин, метилвинилкетон и метилэтилкетон.

2.2.3. Газохроматографическое определение различных производных карбониллов

Одним из самых удобных способов предварительного концентрирования является прокачивание исследуемого воздуха через твердый сорбент. Наиболее часто используются молекулярные сита 13X или Tenax GC. Ограничения в применении твердых сорбентов связаны с их способностью вступать в химическую реакцию с атмосферным озоном с образованием карбонильных соединений [148]. Чтобы избежать мешающего влияния озона, предложено [149] первоначальное концентрирование в раствор бисульфита. Как было показано ранее, карбонильные соединения взаимодействуют с бисульфитом с образованием аддукта. Для выделения исходных альдегидов смесь обрабатывают концентрированным раствором карбоната калия. Затем с током очищенного воздуха переводят альдегиды в газовую фазу и концентрируют на твердом сорбенте Tenax GC для последующего газохроматографического определения.

Реакция с образованием O-алкилоксимов. Замещенные гидроксилламины - удобные реагенты для получения карбонильных производных - оксимов, которые могут использоваться в хроматографии. Для газохроматографического определения карбониллов применяли: O-(метил)гидроксилламин [150], O-(бензил)гидроксилламин [151, 152], O-(пентафторбензил)гидроксилламин [153]. Присутствие атомов азота в этих производных позволило использовать селективный азотно-фосфорный детектор, а для пентафторпроизводного - детектор электронного захвата, как это было сделано в работе [153], посвященной анализу карбониллов, образующихся при озонолизе питьевой воды. К преимуществам производных пентафторгидроксилламина для газовой хроматографии следует отнести легкость их экстракции органическими растворителями и более высокую летучесть по сравнению, например, с производными динитрофенилгидразина [102].

Реакция с образованием оксазолидиновых производных. При взаимодействии карбонильных соединений с замещенными этаноламинами образуются соединения, содержащие оксазолидиновый цикл (реакция (2.6)):



В реакции образования 3-бензилоксазолидина при взаимодействии атмосферного формальдегида с N-бензилэтанолламином исследуемый воздух прокачивали через колонку, заполненную сорбентом Chromosorb 102 с нанесенным N-бензилэтанолламином [154]. Образовавшиеся производные смывали изооктаном и определяли газохроматографически с пламенно-ионизационным детектором.

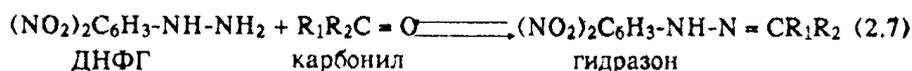
Атмосферный акролеин определяли аналогичным способом [155]. Для отбора проб использовали сорбент XAD-2 с нанесенным 2-(гидроксиметил)пиперидином. С акролеином это вещество образует бициклическое производное, которое затем смывали толуолом и определяли газохроматографически при помощи термоионного азот-селективного детектора.

2.2.4. Ионная хроматография

Применение ионной хроматографии для определения концентрации карбонильных соединений в атмосфере также ограничено. Карбонильные соединения превращали в соответствующие гидроксиалкансульфонаты, разделяли при помощи ионной хроматографии и определяли кондуктометрически [156]. Предел обнаружения лежит в области миллионных долей по объему (ppm). Метод [157] основан на окислении альдегидов до соответствующих карбоновых кислот, которые затем определяют методом ионной хроматографии. Существенным недостатком этого метода является мешающее действие присутствующих в атмосфере карбоновых кислот, в том числе муравьиной.

2.2.5. Жидкостная хроматография

Реакция конденсации карбонильных соединений с ДНФГ в кислой среде (2.7) наиболее широко используется в аналитической химии карбониллов:



Это кислотнo-катализируемый обратимый процесс, чувствительный к рН среды. Зависимость выхода гидразона от кислотности изучена в случае формальдегида и ацетальдегида [158]. Показано, что для формальдегида при рН от 1,7 до 7,0 выход гидразона меняется не очень сильно, а наибольший выход наблюдается при рН ~ 3 - 5, для ацетальдегида - при рН 1,7.

Изучена также зависимость выхода гидразона от температуры [159]. Так, при рН 3 реакция с формальдегидом при 25 оС протекает практически нацело за 20 мин. При рН 2 время, необходимое для завершения реакции, составляет около 2 ч [160].

Полнота протекания реакции (2.6) зависит также от соотношения концентраций ДНФГ и карбонила. Как показано [159], реакция протекает количественно в том случае, если молярная концентрация ДНФГ не менее чем в 40 раз превосходит концентрацию карбонила.

Образующиеся по реакции (2.6) гидразоны количественно определяют при помощи как газовой, так и жидкостной хроматографии. Однако газохроматографическое определение осложняется неконтролируемым термическим разложением гидразонов, их малой летучестью, а также удвоением пиков вследствие *син-анти*-изомерии. Избежать этих трудностей позволило использование ВЭЖХ [161]. Этот метод наиболее перспективен и широко применяется во всем мире для анализа карбонилв в атмосфере. Разделение гидразонов осуществляется, как правило, на колонках, заполненных обращенно-фазным сорбентом (силикагелем с привитыми углеводородными группами С18). В качестве элюента используют водно-метанольный или водно-ацетонитрильный растворы. Гидразоны детектируют по поглощению в области 345 - 437 нм. Максимумы в спектрах поглощения гидразонов разных карбонилв различаются [162], нм:

ДНФГ	357	бензальдегид	385
формальдегид	353	глиоксаль	437
ацетальдегид	363	акролеин	373
пропаналь	365	ацетон	367
бутаналь	363		

Недостатком метода ВЭЖХ является плохое разделение некоторых групп гидразонов. Например, одним пиком выходят гидразоны акролеина, ацетона и пропанала. Для улучшения разделения таких смесей в [163] использовали градиентное элюирование, а в [164] - нагрев колонки до 50 – 60⁻³°С.

Несовпадение максимумов поглощения гидразонов разных альдегидов создает проблему выбора оптимальной длины волны детектирования при хроматографировании смесей, содержащих большое число гидразонов. Для целей мониторинга обычно выбирают длину волны, близкую к максимумам поглощения гидразонов формальдегида и ацетальдегида. При использовании диодного детектора [165], возможна запись полного спектра с последующей обработкой при помощи микропроцессора. Это позволяет идентифицировать соединения, выходящие одним пиком. Существенным недостатком диодного детектора по сравнению с ультрафиолетовым является неудовлетворительное соотношение сигнал-шум.

Реакция альдегидов с МБТГ. МБТГ реагирует с алифатическими альдегидами, образуя азид. При окислении МБТГ ионом Fe(III) в той же реакционной смеси образуется катион, который затем взаимодействует с азидом с образованием окрашенного комплекса. Такой метод использовался для определения общего содержания алифатических альдегидов, но на хроматографической колонке комплексы разных альдегидов практически не разделяются. Для определения содержания альдегидов в воде облаков и туманов использовали реакцию с МБТГ после разделения смеси на жидкостном хроматографе [166].

2.3. Отбор проб

При отборе проб воздуха возможны следующие экспериментальные ошибки [167, 168]: неполное улавливание карбониллов; потери карбониллов вследствие физической адсорбции или химического взаимодействия, например с SO_2 или озоном; образование карбониллов в процессе отбора проб. Для проверки надежности методов отбора проб желательны процедуры калибровки. К сожалению, в исследованиях, связанных с измерением концентрации карбонильных соединений, в основном для калибровки применяли стандартные растворы, а не газофазные стандарты. Это связано со сложностью их приготовления [169]. Но есть и примеры использования газофазных стандартов, например, капиллярная диффузионная ячейка, из которой исследуемое вещество поступает в поток газа-разбавителя [170]. Скорость диффузии контролируется гравиметрически.

2.3.1. Улавливание в раствор

Для улавливания карбонильных соединений из газовой фазы используется прокачивание воздуха через раствор с реагентом. Так, в [171] исследуемый воздух прокачивали через два последовательно соединенных барботера с раствором ДНФГ (5 мМ), подкисленным соляной кислотой. После отбора проб проводили экстракцию хлороформом, затем упаривали, сухой остаток растворяли в ацетонитриле и анализировали при помощи жидкостного хроматографа. Модифицированный метод [172] предполагает использование для отбора проб 1,25 мМ раствора ДНФГ в ацетонитриле, содержащего H_2SO_4 (0,2 мл/л). Ацетонитрил позволил исключить операции обработки пробы (экстракцию, упаривание) и вводить в хроматограф полученный раствор. Некоторые авторы использовали для подкисления раствора ДНФГ кислоту HClO_4 [173, 174]. Для определения кетонов предпочтительнее фосфорная кислота, так как в этом случае увеличивается скорость образования гидразонов [175]. Предложено при отборе проб охлаждать раствор ДНФГ в ацетонитриле до температуры льда для увеличения эффективности улавливания [70], а также использовать двухфазную систему, содержащую подкисленный водный раствор ДНФГ и смесь циклогексан-октан (9:1) [12]. В этом случае непрерывная экстракция образующихся гидразонов смещает равновесие реакции (2.6) в сторону образования гидразонов.

2.3.2. Отбор на твердые сорбенты.

Для серийных и полевых исследований отбор проб на твердые сорбенты имеет несомненные преимущества перед отбором проб в раствор. В последнее время отбирают пробы на твердые сорбенты с нанесенным ДНФГ. В качестве сорбентов используются стеклянные гранулы, стекловолоконистые фильтры, силикагель, Chromosorb P, Florisil, Carboxpack B, XAD-2, образцово-фазный сорбент С18.

Стеклянные гранулы применены, например, авторами [176]. Для нанесения использовали насыщенный подкисленный раствор ДНФГ с добавлением полиэтиленгликоля для увеличения вязкости. При высыхании получалась пленка, покрывающая гранулы. После отбора проб гидразоны экстрагировали смесью гексана и метилхлорида, затем органическую фазу промывали водой для удаления непрореагировавшего ДНФГ и кислоты, упаривали и растворяли в малом количестве метанола для введения в жидкостной хроматограф. Было обнаружено, что эффективность улавливания карбонильных соединений зависит от влажности исследуемого воздуха, как и при отборе на стекловолоконистые фильтры [177, 178]. Скорость прокачивания воздуха при использовании стеклянных гранул или стекловолоконистых фильтров обычно невелика (не больше 0,5 л/мин), в противном случае эффективность улавливания резко снижается. Однако авторы [179] применяли большую скорость прокачки через целлюлозные фильтры с нанесенным бисульфитом. Целью работы было увеличить количество уловленного формальдегида, чтобы вещества было достаточно для изотопного анали-

за на углерод. Образующийся при взаимодействии формальдегида с бисульфитом гидроксиметансульфонат смывали с фильтра, обрабатывали основанием для выделения формальдегида и определяли НСНО уже по реакции с ДНФГ.

Патроны с силикагелем. В работе [180] использовали патроны (картриджи) промышленного производства, в которых было помещено по 0,7 г силикагеля. Раствор ДНФГ, подкисленный соляной кислотой, наносили из расчета 1,9 мг ДНФГ на патрон. Фоновые концентрации, полученные при смывании ацетонитрилом (5 мл), составляли 0,1 - 0,3 нМ формальдегида, 0,05 - 0,1 нМ ацетальдегида. Образовавшиеся в процессе отбора пробы гидразоны смывали ацетонитрилом и анализировали методом жидкостной хроматографии. При сравнении двух способов отбора проб на патрон с силикагелем и в барботеры с раствором ДНФГ в ацетонитриле показано, что существенные различия наблюдаются только для непредельных карбонильных соединений (акролеина, кротонового альдегида), которые, при отборе на патрон распадаются с образованием неидентифицированного продукта. Для формальдегида, ацетальдегида, бензальдегида оба метода отбора дают хорошо совпадающие результаты. Метод отбора на патрон может быть успешно использован при концентрации карбонильного соединения, не превышающей доли ppb. Однако при отборе на патрон мешающее влияние оказывает атмосферный озон, и для получения достоверных результатов необходимо предварительно его улавливать каким-либо устройством, не влияющим на концентрацию карбонильных соединений [181]. В [182] использовали для улавливания озона трубки, заполненные кристаллическим иодидом калия, для улавливания формальдегида - патроны больших размеров (тефлоновые трубки длиной 10 см и внутренним диаметром 10 мм, заполненные силикагелем). Это позволило увеличить скорость прокачки исследуемого воздуха до 3,5 л/мин. Предел обнаружения 0,1 ppb при отборе 45 л воздуха.

Патроны с флорисилом. Флорисил - это специальным образом очищенный силикат магния, который использован для заполнения патронов при определении концентрации карбонильных соединений в чистом воздухе и в выхлопных газах автомобилей [173]. Патроны представляли собой полиэтиленовые трубки длиной 2 см, содержащие 1,2 г сухого сорбента. Такие патроны позволяли прокачивать воздух со скоростью до 4 л/мин.

Авторы [173] использовали для нанесения раствор ДНФГ в хлористом метиле без подкисления. Гидразоны смывали ацетонитрилом и анализировали при помощи метода ВЭЖХ. Обнаружено, что образец сохраняет стабильность до 3 недель после отбора проб. При этом замораживания не требуется. Показано, что диоксид азота (до 550 ppb) и диоксид серы (до 100 ppb) не мешают определению формальдегида. Влажность анализируемого воздуха также не влияет на результат. Влияние озона не изучалось.

Октадецильный сорбент (C₁₈). Сорбент C₁₈, в отличие от рассмотренных выше, гидрофобен и неполярен. Поверхность его весьма инертна. На нем хорошо удерживаются слабополярные и неполярные органические соединения. Эти особенности были впервые использованы в [171]. Отбор осуществляли на патрон, заполненный обращенно-фазным сорбентом и пропитанный раствором ДНФГ в ацетонитриле с добавлением фосфорной кислоты. Фоновый уровень формальдегида (возникающий из-за наличия формальдегида в растворах и устройствах, использованных для отбора проб) составил 0,2 - 0,5 ppb при анализе 100 л воздуха. Скорость прокачки воздуха 0,7 - 1,2 л/мин. Эффективность улавливания 95%. Одним из недостатков сорбента C₁₈ является образование карбониллов с большим молекулярным весом (гексаналь и др.) в процессе хранения [180]. Однако при тщательной проверке ультрафиолетовым матричным детектором этот вывод не подтвердился [162]. Кроме того, было показано, что озон не влияет на результат.

Авторы [183] усовершенствовали процедуру пропитки патрона раствором ДНФГ, отказавшись от использования ацетонитрила в качестве растворителя. На сорбент наносили раствор ДНФГ в воде. При этом фоновые сигналы гидразонов уменьшались. Предел обнаружения 0,01 - 0,02 ppb для карбонильных соединений с низким молекулярным весом (до C₇). Озон в концентрациях, превышающих 50 ppb, мешает определению карбонильных соедине-

ний. Солнечный свет вызывал неконтролируемое образование карбониллов на сорбенте, поэтому при отборе проб патроны защищали от света фольгой.

Из других твердых сорбентов для заполнения патронов использовали XAD-2 (стирол-дивинилбензолный полимер), Carborack В (графитированная сажа), Chromosorb P. Эффективность улавливания карбонильных соединений было во всех случаях не хуже 95%, однако в большинстве работ не рассматривалось мешающее действие других реагентов.

2.3.3. Другие пробоотборные устройства

Вращающийся цилиндр. В работе [184] использован пробоотборник, в виде цилиндра из пирекса, длиной 24 см и внутренним диаметром 9 см. В цилиндре пространство между двумя перфорированными стеклянными перегородками заполнено мелкими пирексовыми колечками. Подкисленный раствор ДНФГ (0,3 mM) помещали в цилиндр и прокачивали воздух при вращении цилиндра. Эффективность улавливания карбонильных соединений не менее 80% при объеме раствора ДНФГ 40 мл и скорости прокачки воздуха 40 л/мин. Общий объем прокачанного воздуха 1000 л. Предел обнаружения 0,1 ppb.

Метод переконденсации. Поглотительный раствор присутствует в пробоотборнике в виде мельчайших капелек (тумана). При этом резко возрастает эффективность улавливания веществ из газовой фазы. Газ преимущественно адсорбируется на поверхности капель, а не растворяется [160]. В этой же работе описан пробоотборник, в котором реализован этот принцип. Эффективность улавливания газа, выраженная как отношение объема прокачанного газа к объему поглотительного раствора, составила для такого пробоотборника около 3000, тогда как для обычных барботеров не более 300. Недостаток этого пробоотборника - частичное испарение поглотительного раствора, если влажность прокачиваемого воздуха мала. Для устранения этого предложено охлаждать пробоотборник льдом.

Пассивный пробоотбор. Для измерения интегрального уровня формальдегида предложены пассивные персональные формальдегидные дозиметры различных конструкций и пассивные пробоотборники [185 - 189].

Описан пассивный пробоотборник, представляющий собой двойной фильтр [189]. Верхняя часть - тефлоновый фильтр с диаметром пор 1,2 мкм, служащий диффузионным барьером, нижняя - это фильтр с нанесенным на нем реагентом, в данном случае ДНФГ. При контакте с исследуемым воздухом на нижнем фильтре образуется гидразон формальдегида с эффективностью, эквивалентной прокачке со скоростью около 19 мл/мин. Предел обнаружения формальдегида 32 ppb при экспозиции в течение 1 ч, 4 ppb за 8 ч и 1,3 ppb за 24 ч. Точность определения формальдегида составляет 8,6% в чистом воздухе и внутри помещений и 10,2% в условиях фотохимического загрязнения. Повышенные концентрации озона мешают определению формальдегида. Так, при уровне озона 120 ppb за 8 ч разрушается около трети находящегося на нижнем фильтре гидразона формальдегида, 2/3 гидразона ацетальдегида, 10 - 12% гидразона бензальдегида.

Основные способы отбора проб карбониллов при определении методом ВЭЖХ суммированы в табл. 2.1, а методы их определения - в табл. 2.2.

Таблица 2.1

Способы отбора проб при определении карбонильных соединений по взаимодействию с ДНФГ методом жидкостной хроматографии

Отбор проб	Объем воздуха или скорость прокачки	Предел обнаружения, ррб	Ссылка
Криогенный	300 л	0,03	159
В раствор ДНФГ в ацетонитриле	30 л	Менее 1	70
В водно-органической смеси	60 л	0,1 - 2	12
Вращающийся отборник в водный раствор ДНФГ	1 ч, 40 л/мин	0,01	184
С переконденсацией	20 мин, 7,5 л/мин	Менее 0,1	160
Стекловолоконный фильтр с ДНФГ	30 л	1	177
Целлюлозный фильтр с бисульфитом	30 мин, 1 л/мин	0,2	179
Трубка с силикагелем	20 л	20	192
Патрон с силикагелем	2 ч, 1,5 л/мин	1	180
Патрон с C ₁₈	60 л 100 л	0,14 Менее 0,1	182, 183
Патрон с флуорисилом	100 л	1	173
Патрон с Chromosorb	30 л	10	193
Пассивный отборник		1,3	189

Таблица 2.2

Методы определения карбонильных соединений

Метод	Отбор	Предел обнаружения, ррб	Селективность	Ссылка
Методы определения формальдегида				
<i>Оптические методы in situ</i>				
Дифференциальная спектроскопия оптического поглощения	Хе-лампа, детектор	0,1	+	110
FTIR	Ячейка	4	+	111
ЛИФ	Ячейка	50	+	112 - 115
Поглощение излучения нараиваемого диодного лазера	Проточная ячейка	0,25	+	116
<i>Колориметрические методы</i>				
с хромотроповой кислотой	В раствор 1 ч, 1 л/мин	66	+	123
парарозанилином	То же	25	-	124
оксалилгидразином и Cu(II)				127
<i>Флуоресцентные методы</i>				
с ацетилацетоном	В диффузионный скруббер	0,2	+ -	129 - 132
Ферментные	В раствор	0,2	+	134
<i>Хемилюминесцентные методы</i>				
с 3,4,5-тригидроксибензойной кислотой	В раствор	~100		137
Полярография		Несколько ррп	-	117 - 121
Ионная хроматография	В раствор	То же	+	156, 157, 190
Общие методы определения карбонильных соединений				
<i>Прямая ГХ</i>				
с пламенно-ионизационным детектором	Предварительное концентрирование	0,1	-	191
двумерная ГХ	Криогенный отбор	10 ррп	+	147
<i>Газовая хроматография с химическим улавливанием</i>				
в виде О-бензилоксима	11 л воздуха	40	+	151
пентафторбензилоксима, с ДЭЗ	5 л воздуха, в охлажденный раствор	0,1	+	153
<i>Жидкостная хроматография с химическим улавливанием</i>				
в виде 3-метил-2-бензотиазолонгидразина		0,1 мМ	+	166
с 2-дифенилацетил-1,3-индан-дион-1-гидразоном	В раствор, 20 л воздуха	6	+	173
с ДНФГ	см. табл. 2.1	0,01 - 0,1	+	

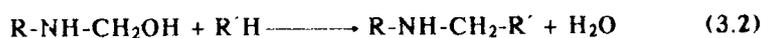
Глава 3. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Формальдегид оказывает многообразное токсическое действие на живые организмы. Степень и характер реакции организма зависят от времени воздействия, концентрации, способа контакта (вдыхание, прикосновение, поступление через желудочно-кишечный тракт и т. д.), а также от индивидуальной чувствительности организма. Но при любом способе поступления формальдегид проникает практически во все органы и ткани [194].

Формальдегид - сильный сенсибилизатор при контакте с кожей. Профессиональным заболеванием медицинского персонала, работающего с водным раствором формальдегида (формалином), является экзема рук. При постоянном контакте с формалином развиваются тяжелые аллергические дерматиты. Формальдегид - респираторный сенсибилизатор. Постоянное вдыхание формальдегида приводит к развитию астмы, другим нарушениям легочных функций. Симптомы воздействия формальдегида на организм можно представить следующим образом:



Генотоксическое действие. Формальдегид присутствует в живых клетках как обычный метаболит [195]. Он может образовываться эндогенно в результате процессов окислительно-деметилирования под действием N-, O-, S-метилированных соединений [196]. Образование альдегидов в организме возможно при поступлении таких химических веществ, как гексаметилентетрамин (уротропин), этиловый спирт, винилхлорид, диалкилнитрозамины. Возможно, в клетке существует нетоксичная равновесная концентрация формальдегида и продуктов его эндогенного превращения, в частности муравьиной кислоты [197]. Формальдегид в клетке ведет себя как электрофильный реагент и связывает молекулы, в которых есть аминогруппы. Происходящий при этом процесс можно представить схемой:



Изменение содержания формальдегида внутри живой клетки может вносить нарушения в такие жизненно важные процессы, как транскрипция и репликация ДНК [198]. Способность формальдегида влиять на наследственный аппарат позволяет говорить о генотоксичности этого вещества. Генотоксичность формальдегида экспериментально подтверждена для многих видов бактерий, грибов, лишайников [199], а также для насекомых (плодовая муха, кузнечики) и грызунов (мыши, крысы).

Опасность формальдегида как генотоксичного вещества не только в том, что он может индуцировать соматические мутации (опасные для жизни организма, подвергшегося воздействию), но и в том, что могут накапливаться мутации, передающиеся потомству и проявляющиеся в последующих поколениях. Поэтому исследованию мутагенности формальдегида посвящено большое число работ [195, 200 - 202].

Мутагенные свойства. Для количественной оценки степени мутагенности используется величина, называемая индексом мутагенности [195]. Для ее измерения применяют метод химической инактивации бактериофага Т 17: определяют изменение во времени числа активных фагов в единице объема. Для формальдегида индекс мутагенности составляет $5,7 \cdot 10^{-2}$ мин моль/л. Для сравнения: индекс мутагенности метанола, обладающего малой генотоксичностью, равен $2 \cdot 10^4$, этанола $3 \cdot 10^2$, а высокомутагенного этиленимина - $1,5 \cdot 10^{-1}$.

Участие формальдегида в реакциях гидроксиметилирования белков и нуклеиновых кислот может быть начальной стадией химического канцерогенеза. Канцерогенные свойства формальдегида доказаны многочисленными опытами на животных. Длительное вдыхание формальдегида приводит к статистически достоверному увеличению частоты злокачественных опухолей в носовой полости у крыс [200, 201]. Такая локализация опухолей объясняется тем, что дыхание у грызунов исключительно носовое, но действие формальдегида на организм животных не ограничивается повреждениями такого типа. При длительном ингаляционном воздействии формальдегид вызывает нарушения фолликулои гаметогенеза [202], сопровождающиеся изменениями раннего эмбрионального развития. Эмбриотоксические свойства формальдегида изучены только на лабораторных животных, хотя эта проблема чрезвычайно актуальна и для человека.

Изучена цитогенетическая активность формальдегида в клетках костного мозга крыс после длительного ингаляционного воздействия (концентрация 0,5 мг/м, что соответствовало действовавшей на момент написания работы ПДК для воздуха рабочей зоны) [202]. Формальдегид достоверно увеличивает число клеток с хромосомными абберациями. Он реагирует не только с ДНК, но и с разнообразными функциональными группами белковых молекул. Реагируя с белками мейотического аппарата, формальдегид может способствовать неверному расхождению хромосом и появлению клеток с анеуплоидией (неправильным числом хромосом). Он увеличивает количество гипои гиперплоидных клеток. Поэтому концентрация формальдегида в воздухе 0,5 мг/м³, при которой зафиксированы все эти нарушения, должна быть признана генетически опасной. В настоящее время величина ПДК_{р.з.} снижена до 0,035 мг/м³.

Эмбриотоксическое действие. В некоторых случаях люди в производственных условиях находятся под воздействием уровня НСНО, в 10 раз и более превышающего значение ПДК - например, при обработке теплиц формалином (расход 80 кг/га). В работах заняты в основном женщины, поэтому большое значение имеет выяснение влияния формальдегида на специфические функции женского организма. Эмбриотоксическое действие исследовано на лабораторных животных [203 - 205]. Под действием формальдегида наблюдается увеличение постимплантационной гибели эмбрионов, а у живых эмбрионов уменьшается масса и длина тела и длина участков окостенения в закладках костей скелета. Эмбриотоксическое действие формальдегида в сочетании с карбофосом, особенно при повышенной температуре (35°C) и влажности (98%), возрастает в несколько раз. Сообщается об усилении тератогенного действия формальдегида в сочетании с фенолом, диметилдиоксаном, а также на фоне ультрафиолетового излучения. После пренатального воздействия на уровне ПДК_{р.з.} у эмбрионов крыс отмечены: увеличение частоты аномалий внутренних органов, задержки развития скелета, изменение кислотно-щелочного равновесия крови, снижение показателей физического развития, изменение поведенческих реакций в раннем и половозрелом возрасте.

3.1. Биологическое действие загрязненного воздуха

Современные методы регламентации содержания вредных веществ предполагают в основном использование интегральных (химических), а не биологических или медицинских показателей [206]. Но, во-первых, постоянно появляются новые данные о биологическом действии отдельных загрязнителей, в том числе и альдегидов; во-вторых, многие вещества усиливают свое действие в условиях комбинированного действия. Мы уже упоминали об усилении эмбриотоксического действия формальдегида в присутствии карбофоса. Обнаружено также резкое возрастание мутагенности формальдегида в присутствии перекиси водорода [198]. Предположительно причиной такого возрастания является образование перекиси:



Образующиеся из перекиси свободные радикалы вызывают повреждения хромосом, а следовательно, увеличивают частоту мутаций. В опытах с дрозофилой не удалось наблюдать усиления мутагенности НСНО в присутствии перекиси водорода, поскольку H_2O_2 быстро разрушается ферментом каталазой. Обработка ингибиторами каталазы, например азидом натрия, приводит к резкому возрастанию мутагенных свойств смеси формальдегида и перекиси водорода.

Как было показано в гл. 1.2, перекиси являются продуктами превращений карбонильных соединений в загрязненном воздухе. Кроме перекисей, городской воздух содержит повышенные концентрации других экологически опасных соединений, в том числе оксидов азота, пероксиалкилнитратов, непредельных и ароматических углеводородов. Биологические последствия одновременного воздействия таких факторов внешней среды на различные системы организма пока мало исследованы [206]. Между тем растущее загрязнение воздушного бассейна и увеличение числа людей, постоянно подвергающихся действию загрязненного городского воздуха, обуславливают необходимость изучения комплексного действия этих факторов на физиологические системы.

Известно (см. гл. 1.1), что существенный вклад в загрязнение городского воздуха вносят выхлопы автотранспорта. Выхлопные газы дизельного двигателя даже при разбавлении до уровня ПДК (по оксиду углерода) оказывают выраженное иммунодепрессивное действие на лабораторных животных [206 - 208]. Исследовано биологическое действие продуктов трансформации автомобильных выхлопов [207, 209]. Для моделирования атмосферных условий подвергали выхлопные газы действию озона в концентрациях, близких к атмосферным, и облучали ультрафиолетовым светом. Наибольшей трансформации подвержены альдегиды и кетоны. В табл. 3.1 приведены соответствующие величины для некоторых классов органических соединений.

Т а б л и ц а 3.1

Содержание и степень трансформации органических соединений в выхлопных газах

Класс соединений	Содержание, мг/м ³		Степень трансформации, %
	исходные выхлопные газы	облучение, озонирование	
Альдегиды	0,82	7,51	89,1
Кетоны	0,12	1,50	92,0
Алканы	146,31	150,23	2,6
Алкены	1,56	2,04	23,5

Исследованию биологического действия городского аэрозоля посвящены работы [18, 208]. При помощи специальных тестов показано, что органический аэрозоль городского воздуха индуцирует развитие раковых опухолей у лабораторных животных, причем предполагают, что газофазные составляющие могут обладать более сильными мутагенными свойствами, чем аэрозольные [208].

Мутагенная активность газовых и аэрозольных продуктов фотоокисления автомобильных выбросов исследована в [207]. В качестве тестовой культуры использовали *Salmonella typhimurium*. "Мутагенная плотность" (число ревертантов на единицу объема) для газофазных компонентов на 1 - 2 порядка больше, чем для аэрозольных. Это согласуется с предположением, высказанным в работе [208].

Действие на человека. Метаболизм альдегидов в организме человека относится к малоизученным проблемам токсикологии [210 - 212]. Приводятся данные о том, что при вдыхании воздуха, содержащего формальдегид, почками выделяется муравьиная кислота, причем ее концентрация пропорциональна уровню формальдегида во вдыхаемом воздухе [211]. В опытах с меченым формальдегидом обнаружено [194], что 40% введенного в организм НСНО выдыхается в течение 12 ч, 10 удаляется почками, 1% - кишечником, значительная доля выдыхается в виде углекислого газа. Наибольшая концентрация формальдегида наблюдается в костном мозге через 12 ч после поступления в организм.

Возможные острые и хронические эффекты формальдегида исследованы на рабочих деревообрабатывающего предприятия в шт. Висконсин (США) [213]. Показано, что помимо общих симптомов (раздражение глаз, носа, горла) вдыхание формальдегида в концентрации 0,17 - 2,93 ppm (в США принят стандарт 3 ppm для воздуха производственных помещений) вызывает поражение слизистой оболочки.

Исследован комплекс симптомов, возникающих у человека в результате пребывания в помещениях с повышенным уровнем формальдегида [214, 215]. Описано влияние формальдегида на центральную нервную систему [216].

Изучено мутагенное действие формальдегида на культуры соматических клеток человека - лимфоцитов крови рабочих деревообрабатывающего предприятия [217]. Контакт с НСНО угнетает репаративный процесс в клетках, что проявляется в снижении внеплановых синтезов ДНК в ответ на воздействие тестовым мутагеном (тиофосфамидом). Повышается уровень хромосомных аберраций.

Генотоксичность формальдегида показана в [218] на примере культуры фибробластов человека. НСНО ингибирует репарацию O⁶-метилгуанина, усиливает мутагенность алкилирующего агента N-метил-N-нитрозомочевина. При этом НСНО действует двояко: разрушает ДНК и препятствует восстановлению от действия других мутагенов.

Формальдегид и рак легкого. Сочетание канцерогенных и иммунодепрессивных свойств ставит формальдегид в ряд опаснейших для человека веществ. Приводятся данные об увеличении заболеваемости раком рабочих, контактирующих с формальдегидом [210]. Статистический анализ таких данных затруднен малочисленностью обследованной группы (рабочие завода) и длительным латентным периодом заболевания. Однако статистические данные с охватом больших групп населения подтверждают канцерогенное действие формальдегида на человека [202]. Поскольку проявление канцерогенных и иммунодепрессивных свойств формальдегида резко усиливается в присутствии обычных для городского воздуха загрязнителей, то рост загрязнения атмосферы формальдегидом становится существенным фактором риска, определяющим онкологическую заболеваемость.

На примере загрязнения воздушного бассейна Новосибирска такая зависимость прослежена авторами [13]. Содержание формальдегида в атмосфере города увеличивалось непрерывно, начиная с 1984 г. В структуре заболеваемости злокачественными опухолями рак легкого переместился с 3-го места в 1970 г. на 1-е в 1985 г. За 15 лет заболеваемость раком легкого увеличилась почти в 2 раза - от 19 человек на 100 тыс. населения в 1970 г. до 36 в 1985. Заболеваемость раком легкого у мужчин в 5 раз выше, чем у женщин. Регистрируются

онкологические заболевания у детей. Данные по динамике заболеваемости в г. Новосибирске представлены в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Заболеваемость раком легкого, число случаев на 100 тыс. человек [13]

Год	Рак легких	Общее число случаев (трахея, легкие, бронхи)
1980	35,4	-
1981	36,0	-
1982	36,1	-
1983	35,4	-
1984	35,9	505
1985	36,0	512
1986	38,7	578
1987	39,2	562
1988	45,3	664
1989	43,0	631
1990		671
1991		718

Глиоксаль ингибирует деление клеток и синтез ДНК, как было показано в опытах с фибробластами человека.

Малоновый альдегид - сильный мутаген для многих видов организмов. Следует отметить, что все перечисленные альдегиды образуются в загрязненном воздухе (при окислении ненасыщенных и ароматических углеводов) и вносят вклад в общую токсичность и мутагенность окружающей среды.

Биологическое действие других альдегидов [198]. Ацетальдегид вызывает хромосомные нарушения, причем он оказывает гораздо более сильное действие, чем его предшественник - этиловый спирт. Максимальная мутагенная активность ацетальдегида наблюдается при температуре 12°C, а при повышении температуры активность уменьшается. Ацетальдегид как мутаген слабее, чем формальдегид.

Пропаналь и гептаналь - весьма слабые мутагены.

Масляный альдегид, как было показано в опытах на культурах клеток, вызывает полиплоидию и дегенеративные процессы в хромосомах.

Акролеин ингибирует деление клеток, замедляет процессы синтеза ДНК, РНК, белков.

Кротоновый альдегид ингибирует образование мембран в делящихся клетках.

Бензальдегид, несмотря на токсичность, не вызывает хромосомных повреждений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы среди проблем антропогенного загрязнения природы большое внимание привлекает проблема воздействия органических веществ разных классов. В качестве приоритетных можно выделить карбонильные соединения, изучению которых в атмосфере необходимо уделить особое внимание. Наиболее распространенный из них - формальдегид - обладает и разносторонними негативными экологическими эффектами. Наблюдается тенденция к повсеместному росту содержания формальдегида, поскольку это соединение присутствует не только в выбросах, но и дополнительно возникает при трансформации многих органических примесей как продукт неполного окисления.

Помимо непосредственного влияния, формальдегид оказывает косвенное влияние на окружающую среду. Так, например, фотохимические превращения в загрязненном воздухе приводят к возникновению таких опасных токсикантов, как муравьиная кислота, органические перекиси и т.п. Окислительная способность атмосферы в присутствии формальдегида усиливается из-за свободных радикалов, возникающих при его распаде на свету. Однако этот аспект проблемы малоизучен в реальных условиях атмосферы, загрязненной антропогенными выбросами. В дальнейшем необходимо исследовать такие источники карбониллов, как реакции алкоксильных, пероксидных и азотсодержащих радикалов с углеводородами. С другой стороны, понимание стоков карбониллов в атмосфере невозможно без изучения реакций самих карбониллов со свободными радикалами. Недостаточно изучены процессы сухого и влажного осаждения карбониллов, а также их роль в химии осадков.

В обзоре собраны данные по содержанию формальдегида в воздухе различных районов земного шара, в воздухе городов и в помещениях. Приведены методы анализа формальдегида в разных условиях, показано, какие из них наиболее приемлемы для целей мониторинга. В отдельной главе сконцентрированы данные по экологическому воздействию формальдегида на разном биологическом уровне. Описаны наиболее характерные симптомы отравления формальдегидом. Показано, что проблема загрязнения формальдегидом приобретает еще большую остроту в связи с тем, что он воздействует на генетический механизм живых организмов, что представляет угрозу для жизни последующих поколений.

Представленные в обзоре данные позволяют заключить, что уровень содержания формальдегида должен служить критерием качества воздуха в глобальном, региональном и локальном масштабах. Низкое качество воздуха является одной из самых негативных сторон жизни в городах. Постоянное загрязнение формальдегидом способствует формированию негативных тенденций в образе жизни и здоровья населения. Именно поэтому вопрос обеспечения необходимого качества воздуха по этому ингредиенту становится одной из важнейших задач экологии. Поскольку в урбанизированной зоне содержание формальдегида практически полностью обусловлено антропогенной эмиссией, необходимо снизить его содержание в промвыбросах и выхлопах автомашин.

Сравнения, выполненные в работе, показали, что переход с твердого на газообразное топливо, снижение содержания углекислого газа в выхлопах без контроля содержания формальдегида могут привести к замене одного вида загрязнения другим и не дать ожидаемого положительного экологического эффекта. Прежде чем приступать к природоохранным мероприятиям, необходимо глубоко разобраться в процессах с участием такого токсиканта, как формальдегид. Результаты, обобщенные в данном обзоре, являются шагом в направлении достижения такого понимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. - N.Y.: John Wiley, 1986. - 1098 p.
2. Атмосфера: Справочник. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. - С. 464.
3. Carlier P., Hannashi H., Mouvrier G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review // Atmos. Environ. - 1986. Vol. 20, N 11. - P. 2079 - 2099.
4. Graedel T.E. Carbonyl compounds in the atmosphere // Chemical compounds in the atmosphere. - L.: Academic Press, 1978. - 158 p.
5. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. - СПб.: Химия, 1992. - 287 с.
6. Corchnoy S.B., Arey J., Atkinson R. Hydrocarbon emissions from twelve urban shade trees of the Los Angeles, California, air basin // Atmos. Environ. - 1992. - Vol. 26B, N 3. - P. 339 - 348.
7. Распределение концентраций метана в атмосфере над различными тектоническими областями / И.В. Стадник, И.Я. Складенко, И.С. Гулиев, А.А. Фейзуллаев // Докл. АН СССР. - 1986. - Т. 289. - С. 703 - 705.
8. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study / W.L. Chameides, R.W. Lindsay, J. Richardson, C.S. Kiang // Science. - 1988. - Vol. 241. - p. 59 - 61.
9. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник / Под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. - М.: Металлургия, 1988. - Т.2. - 712 с.
10. Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. - N.Y.: John Wiley, 1986. - 738 p.
11. The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons / R.A. Field, M.E. Goldstone, J.N. Lester, R. Perry // Atmos. Environ. - 1992. - Vol. 26A, N 16. - P. 2983 - 2996.
12. Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air // Environ. Sci. and Technol. - 1982. - Vol. 16. - P. 254 - 264.
13. Акулов А.И., Мингазов И.Ф. Состояние окружающей среды и заболеваемость населения в Новосибирске. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1993. - 96 с.
14. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Формальдегид в воздухе новосибирского Академгородка // Журн. экол. химии. - 1994. - Т. 3, N 1. - С. 29 - 34.
15. Seshadri K., Trevino C., Smooke M.D. Analysis of the structure and mechanisms of extinction of a counterflow methanol - air diffusion flame // Comb. Flame. - 1989. - Vol. 76. - P. 111 - 132.
16. Toshiaki Y., Kenichi I. Влияние окиси азота на образование формальдегида в выхлопных газах двигателя внутреннего сгорания, работающего на метаноле // Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. - 1985. - Vol. 51, N 464. - P. 1312 - 1319 (яп.).
17. Kenichi I., Toshiaki Y., Toshio T. Formaldehyde and acetaldehyde in exhaust gases emitted from an ethanol-fueled S.I. engine // Bull. ISME. - 1984. - Vol. 27, N 227. - P. 945 - 951.
18. Harger W.P., Arey J., Atkinson R. The mutagenicity of HPLC separated vapor-phase and particulate organics in ambient air // Atmos. Environ. - 1992. - Vol. 26A, N 13. - P. 2463 - 2466.
19. Головкова Н.П., Шамарин В.Н., Муравьева Г.В. Гигиеническая оценка воздушной среды при эксплуатации автомобилей на сжиженном нефтяном газе // Гигиена и санитария. - 1993. - N 1. - С. 15 - 16.
20. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. - Л.: Химия, 1985. - 528. с.
21. Moortgat G.K., Warneck P. CO and H₂ quantum yields in the photodecomposition of formaldehyde in air // J. Chem. Phys. - 1979. - Vol. 70, N 8. - P. 3639 - 3651.
22. Altshuller A.P. Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere // J. Atmos. Chem. - 1991. - Vol. 12. - P. 19 - 61.
23. Rate constants for the gas phase reactions of nitrate radicals with a series of organics in air at 298±1 K / R. Atkinson, C.N. Plum, W.P.L. Carter, et al. // J. Phys. Chem. - 1984. - Vol. 88. - P. 1210 - 1215.

24. Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов / А.Е. Алоян, Н.М. Бажин, В.В. Пененко, Г.И. Скубневская - Новосибирск, 1987. - 38 с. - (Препринт / ВЦ СО АН СССР; N 772).
25. Керр Дж., Калверт Ж., Демерджиан К. Свободнорадикальные реакции при образовании фотохимического смога // Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайера. - М.: Мир, 1979. - Т. 2. - С. 178 - 199.
26. Leyhton P.A. Photochemistry of air pollution. - N. Y.: Acad. Press, 1961. - 300 с.
27. Tie X.X., Kao C.Y.J., Mroz E.J. Net yield of OH, CO and O₃ from the oxidation of atmospheric methane // Atmos. Environ. - 1992. - Vol. 26A, N 1. - P. 125 - 136.
28. Andrade J.B., Tanner R.L. Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters // Ibid. - N 5. - P. 819 - 825.
29. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. - М.: Мир, 1981. - С. 325 - 330.
30. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 1992. - Vol. 21, N 6. - P. 1125 - 1569.
31. Troe J. Specific rate constants $k(E_j)$ for the unimolecular dissociation of H₂CO and D₂CO // J. Phys. Chem. - 1984. - Vol. 88, N 19. - 4375 p.
32. Yeung E.S., Moore C.B. Photochemistry of single vibronic levels of formaldehyde // J. Chem. Phys. - 1973. - Vol. 58, N 9. - P. 3988 - 3998.
33. Demerjian K.L., Schere K.L., Peterson J.T. Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere // Adv. Environ. Sci. Technol. - 1980. - Vol. 10. - P. 369 - 459.
34. Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry / P.D. Lightfoot, R.A. Cox, J.N. Crowley et al. // Atmos. Environ. - 1992. - Vol. 26A, N 10. - P. 1805 - 1964.
35. Kinetic study of the nitrate free radical (NO₃) - formaldehyde reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry / C.A. Cantrell, W.R. Stockwell, L.J. Anderson et al. // J. Phys. Chem. - 1985. - Vol. 89. - P. 139 - 146.
36. Химия окружающей среды / Под ред. О.М. Бокриса. - М.: Химия, 1982. - 672 с.
37. Химия горения / Под ред. У. мл. Гардинера. - М.: Мир, 1988. - 462 с.
38. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. - М.: Химия, 1980. - 256 с.
39. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. - М.: Химия, 1987. - 25 с.
40. Measurements of the structure of laminar, premixed flames of CH₄/NO₂/O₂ and CH₂O/NO₂/O₂ mixtures / Branch M.C., Sadeqi M.E., Alfarayedhi A.A., van Tiggelen P.J. // Comb. Flame. - 1991. - Vol. 83. - P. 228 - 239.
41. Bilger R.W., Stanner S.H., Kee R.J. On reduced mechanisms for methane - air combustion in nonpremixed flames // Ibid. - 1990. - Vol. 80. - P. 135 - 149.
42. Walker J.F. Formaldehyde. - N.Y.: ACS Reinhold, 1944. - 397 p.
43. Vandooren J., Oldenhove de Guertechin L.O., van Tiggelen P.J. Kinetics in a lean formaldehyde flame // Comb. Flame. - 1986. - Vol. 64. - P. 127 - 139.
44. Olsson J.O., Olsson I.B.M., Smooke M.D. Computer modeling of a premixed laminar formaldehyde flame // J. Phys. Chem. - 1989. - Vol. 93. - P. 3107 - 3112.
45. Cavanagh J., Cox R.A., Olson G. Computer modeling of cool flames and ignition of acetaldehyde // Comb. Flame. - 1990. - Vol. 82. - P. 15 - 39.
46. Kaiser E.W., Westbrook C.K., Pitz W.J. Acetaldehyde in the negative temperature coefficient regime: experimental and modeling results // Int. J. Chem. Kinet. - 1986. - Vol. 18, N 6. - P. 655 - 688.
47. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М.: Химия, 1991. - 176 с.
48. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник / Под ред. С. Калверта и Г.М. Инглунда. - М.: Металлургия, 1988. Т. 1. - 760 с.
49. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. - М.: Химия, 1985. - 186 с.
50. Field studies of aldehyde chemistry in the paris area / P. Kalabokas, P. Carlier, P. Fresnet et al. // Atmos. Environ. - 1988. - Vol. 22, N 1. - P. 141 - 155.
51. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests. // Ibid. - 1985. - Vol. 19, N 1. - P. 1 - 8.

52. Jacob D.J., Wofsy S.C. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest // *J. Geophys. Res.* - 1988. - Vol. 93. - P. 1477 - 1486.
53. A study of ozone in Colorado Mountains / F.S. Fehsenfeld, M.J. Bollinger, S.C. Liu et al. // *J. Atmos. Chem.* - 1982. - Vol. 1. - P. 87 - 105.
54. Greenberg J.P., Zimmerman P.R. Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental and marine atmospheres // *J. Geophys. Res.* - 1984. - Vol. 89D, N 3. - P. 4767.
55. Rasmussen R.A., Khalil M.A.K. Atmospheric benzene and toluene // *Geophys. Res. Lett.* - 1983. - Vol. 10. - P. 1096 - 1099.
56. Blake D.R., Rowland F.S. Global atmospheric concentrations and source strength of ethane // *Nature.* - 1986. - Vol. 321. - P. 231 - 233.
57. Fushimi K., Miyake Y. Contents of formaldehyde in the air above the surface of the ocean // *J. Geophys. Res.* - 1980. - Vol. 85C, N 12. - P. 7533 - 7536.
58. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyls at two rural sites in central Ontario / P.B. Shepson, D.R. Hastie, H.I. Schiff, M. Polizzi // *Atmos. Environ.* - 1991. - Vol. 25A, N 9. - P. 2001 - 2015.
59. Measurements of NO₂, H₂CO and HNO₃ by tunable diode laser absorption spectroscopy during the 1985 Claremont intercomparison study / G.I. Mackay, H.I. Schiff, A. Wiebe, K. Anlauf // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 8. - P. 1555 - 1564.
60. Schulam P., Newbold R., Hull L.A. Urban and rural ambient aldehyde levels in Schenectady, N.Y., and on Whiteface Mountain, N.Y. // *Ibid.* - 1985. - Vol. 19, N 4. - P. 623.
61. An intercomparison of formaldehyde measurement techniques at ambient concentration / T.E. Kleindienst, P.B. Shepson, C.M. Nero et al. // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 9. - P. 1931 - 1939.
62. Salas L.J., Singh H.B. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air // *Ibid.* - 1986. - Vol. 20, N 6. - P. 1301 - 1304.
63. Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde in Glendora, CA / G.L. Kok, J.G. Walega, B.G. Heikes et al. // *Aerosol Sci. Technol.* - 1990. - Vol. 12, N 1. - P. 49 - 55.
64. Grosjean D. Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 22, N 8. - P. 1637 - 1648.
65. Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurements in Budapest, Hungary / I. Szilagy, A. Demeter, T. Turanyi, T. Berces // *Ibid.* - 1991. - Vol. 25A, N 10. - P. 2103 - 2110.
66. Kim Y.S. Formaldehyde levels in Seoul indoor microenvironments // *Man and his Ecosystem. Proc. 8th World Clean Air Congress, the Hague. 1989.* - Amsterdam, 1989. - Vol. 1. - P. 301 - 306.
67. Рябова Е.А. Загрязнение атмосферного воздуха г. Москвы // *Гигиена и санитария.* - 1993. - N 2. - С. 10 - 11.
68. Содержание органических загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Кемерово / М.А. Запелов, П.Е. Тулупов, А.С. Шилин и др. // *Тр. / ИЭМ.* - 1990. - Вып. 18. - С. 37 - 47.
69. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions / R.L. Tanner, A.H. Miguel, J.B. Andrade et al. // *Environ. Sci. and Technol.* - 1988. - Vol. 22. - P. 1026 - 1034.
70. Tanner R.L., Meng Z. Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde // *Ibid.* - 1983. - Vol. 18. - P. 723 - 726.
71. Carboxylic acids and carbonyl compounds in Southern California clouds and fogs / J.W. Munger, J.J. Collett, J.B.C. Daube, M.R. Hoffmann // *Tellus.* - 1989. - Vol. 41B. - P. 230 - 242.
72. Betterton E.A., Hoffmann M.R. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes // *Environ. Sci. and Technol.* - 1988. - Vol. 22. - P. 1415 - 1418.
73. Schuetzle D., Rasmussen R.A. The molecular composition of secondary aerosol particles from terpenes // *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* - 1978. - Vol. 28, N 3. - P. 236.
74. Sakugava H., Kaplan I.R., Shepard L.S. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates // *Atmos. Environ.* - 1993. - Vol. 27B, N 2. - P. 203 - 219.
75. Thompson A.M. Wet and dry removal of tropospheric formaldehyde at a coastal line // *Tellus.* - 1980. - Vol. 32. - P. 376 - 383.
76. L'Amel G., Perner D. The atmospheric aerosol as a source of nitrous acid in the polluted atmosphere // *J. Aerosol Sci.* - 1988. - Vol. 19, N 7. - P. 1199 - 1202.
77. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog / C. Leuenberger, J. Czuczwa, E. Heyerdahl, W. Giger // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 22, N 4. - P. 695 - 705.

78. Czuczwa J., Leuenberger C., Giger W. Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 5. - P. 907 - 916.
79. Chameides W.L., Davis D.D. Aqueous-phase source of formic acid in clouds // *Nature.* - 1983. - Vol. 304. - P. 427 - 429.
80. Keene W.C., Galloway J.N. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world // *J. Geophys. Res.* - 1983. - Vol. 88. - P. 5122 - 5130.
81. Jacob D.J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate // *Ibid.* - 1986. - Vol. 91. - P. 9807 - 9826.
82. Legrand M., Saigne C. Formate, acetate and methanesulfonate measurements in antarctic ice: some geochemical implications // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 22. - N 5. - P. 1011.
83. A photochemical origin of acetic acid in the troposphere / S. Madronich S, R.B. Chatfield, J.G. Calvert et al. // *Geophys. Res. Lett.* - 1990. - Vol. 17. - P. 2361 - 2364.
84. Have L. The relation between emission rates of organic gases from building materials and their concentration in the indoor environment // 6th Congr. Mond. Qualite Air. Paris. 1983: Textes Conf. - Paris, 1984. - Vol. 2. - P. 345 - 352.
85. Figley D.A. Relation between indoor air formaldehyde concentrations and ventilation rates for a group of sixteen new houses // *Proc. 78th APCA Annu. Met. Detroit, MICH.* - Pittsburgh, 1985. - Vol. 3. - P. A.613.
86. Field testing of energy-efficient indoor combustion pollution control techniques / I.A. Nitschke, G.W. Traynor, M.E. Clarcin et al. // *Ibid.* - P. A.1930.
87. Matthews T.G., Howell T.C. Formaldehyde emission from pressed-wood products // *Abstr. Pap. Pres. Pittsburgh Conf. and EXPO Anal. Chem. Appl. Spectrosc. Atlantic City.* - N.Y., 1982. - P. 696.
88. Mousse isolante uree-formol, humidite' et pollution de l'air par le formaldehyde / G. Arfi, E. Renacco, A.M. Pauli et al. // *Man and his Ecosystem. Proc. 8th World Clean Air Congress, the Hague.* 1989. - Amsterdam, 1989. - Vol. 1. - P. 351 - 356.
89. Wiel H.J., Lebret E., Lingen W.K. Quantifying future trends of indoor air quality as a basis for governmental policy plans // *Ibid.* - P. 193 - 198.
90. Pluschke P., Hantusch G. Cost-effective strategies and measures to reduce formaldehyde concentrations in public buildings // *Ibid.* - P. 357 - 359.
91. Grimaldi F., Gouezo F., Vialar A. Pollution de l'air par les aldehydes a l'interieur de locaux d'enseignement a Marseille // *Ibid.* - P. 345 - 350.
92. Gammage R.B., Matthews T.G. Volatile organic compounds in indoor air, types, sources, and characteristics // *Environ. Progr.* - 1988. - Vol. 7, N 4. - P. 279 - 283.
93. Godish T., Kanyer B. Formaldehyde source interaction studies // *Forest Prod. J.* - 1985. - Vol. 35, N 4. - P. 13 - 17.
94. Beck S.W., Stock T.H. An evaluation of the effect of source and concentration on three methods for the measurement of formaldehyde in indoor air // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 1990. - Vol. 51, N 1. - P. 14 - 22.
95. Lewis C.W., Zweidinger R.B. Apportionment of residential indoor aerosol, VOC and aldehyde species to indoor and outdoor sources, and their source strengths // *Atmos. Environ.* - 1992. - Vol. 26A, N 12. - P. 2179 - 2184.
96. Rothweiler H., Wager P.A., Schlatter C. Volatile organic compounds and some very volatile organic compounds in new and recently renovated buildings in Switzerland // *Ibid.* - 1992. - Vol. 26A, N 12. - P. 2219 - 2225.
97. Myers G.E. The effects of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-bonded boards: a literature critique // *Forest Prod. J.* - 1985. - Vol. 35, N 9. - P. 20 - 31.
98. The effect of material ageing and season on formaldehyde levels in different ventilation systems / T. Reponen, T. Raunema, T. Savolainen, P. Kalliokoski // *Environ. Int.* - 1991. - Vol. 17, N 4. - P. 349 - 355.
99. Уменьшение токсичности и расширение сферы применения древесных композиционных материалов при помощи поверхностных покрытий / Д.О. Паэглилис, О.В. Минина, И.С. Антонова, Т.Б. Киселева // *Всероссийская научно-техническая конференция модифицированной и защитной обработки древесины.* 1989. - Красноярск, 1989. - С. 47 - 49.
100. Godish T., Rouch J. Formaldehyde source interaction studies under whole-house conditions // *Environ. Pollut.* - 1987. - Vol. 48, N 1. - P. 1 - 12.

101. Validation of models for predicting formaldehyde concentrations in residences due to pressed-wood products / S. Silberstein, R.A. Grot, K. Ishiguro, J. Muiligan // *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* - 1988. - Vol. 38, N 11. - P. 1403 - 1411.
102. Vairavamurthy A., Roberts J.M., Newman L. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review // *Atmos. Environ.* - 1992. - Vol. 26A, N 11. - P. 1965 -1993.
103. Otson R., Fellin P. A review of techniques for measurement of airborne formaldehyde // *Sci. Total Environ.* - 1988. - Vol. 77. - P. 95 - 131.
104. Godish T. Residential formaldehyde sampling - current and recommended practices // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 1985. - Vol. 46, N 3. - P. 105 - 110.
105. Wendling G., Hesselbach J. Kontinuierliche bestimmung von formaldehyd in der luft // *Chem. Anlag. Verfahren.* - 1988. - Vol. 21, N 11. - P. 91 - 93.
106. Pickard A.D., Clark E.R. The determination of traces of formaldehyde // *Talanta.* - 1984. - Vol. 31, N 10A. - P. 763 - 771.
107. Ahonen I., Priha E., Aeijaelae M.-L. Specificity of analytical methods used to determine the concentration of formaldehyde in workroom air // *Chemosphere.* - 1984. - Vol. 13, N 4. - P. 521 - 525.
108. Сравнительная оценка газохроматографического и фотометрического методов определения формальдегида при лабораторных исследованиях строительных полимерных материалов / Е.А. Давыдова, А.Г. Столянова, Е.Г. Островская, А.А. Калашник // *Гигиена и санитария.* - 1986. - N 3. - С. 56.
109. Formaldehyde measurement methods evaluation and ambient concentrations during the carbonyl species methods comparison study / D.R. Lawson, H.W. Biermann, E.C. Tuazon et al. // *Aerosol Sci. Technol.* - 1990. - Vol. 12, N 49. - 55 p.
110. Platt U., Perner D. Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₃, O₂, NO₂ and SO₂ // *J. Geophys. Res.* - 1980. - Vol. 85, N 12. - P. 7453 - 7458.
111. A kilometer pathlength fourier-transform infrared system for the study of trace pollutants in a ambient and synthetic atmospheres / E.C. Tuazon, A.M. Winer, R.A. Graham, J.N. Pitts // *Atmos. Environ.* - 1978. - Vol. 12. - P. 865 - 875.
112. Chemiluminescent determination of formaldehyde in the environment / M. Yasuaki, I. Sigenao, S. Tohru, M. Makoto // *Chem. Express.* - 1988. - Vol. 3, N 3. - P. 167 - 170.
113. Dasgupta P., Dong S. Selective determination of gases by continuous liquid-phase fluorescent analysis // *Fansi Huasue.* - 1988. - Vol. 16, N 10. - P. 869 - 872 (яп.)
114. Mophlmann G.R. Formaldehyde detection in air by laser-induced fluorescence // *Appl. Spectrosc.* - 1985. - Vol. 39, N 1. - P. 98 - 101.
115. Becker K.H., Schurath U., Tatarczyk T. Fluorescence determination of low formaldehyde concentrations in air by dye laser excitation // *Appl. Opt.* - 1975. - Vol. 14. - P. 310 - 313.
116. Measurements of formaldehyde in the troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy / G.W. Harris, G.I. Mackay, T. Igushi et al. // *J. Atmos. Chem.* - 1989. - Vol. 8. - P. 119 - 137.
117. Septon J.C., Ku J.C. Workplace air sampling and polarographic determination of formaldehyde // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 1982. - Vol. 43, N 11. - P. 845 - 852.
118. Зайцева З.В., Прохорова Е.К. Полярографическое определение формальдегида в воздухе рабочей зоны // *Журн. аналит. химии.* - 1985. - Т. 40, вып. 7. - С. 1308 - 1311.
119. On determination of formaldehyde in air by differential pulse polarography and related techniques / I. Eskinnja, Z. Grabaric, B.S. Grabaric et al. // *Mikrochim. Acta.* - 1984. - Vol. 3, N 3/4. - P. 215 - 227.
120. Электрохимическое определение формальдегида = Electrochemical determination of formaldehyde / R.M. Anel, J.D. Jolson, D.A. Stewart; Mine Safety Appliances Co. Пат. 4692220 США. Заявл. 24.01.86., N 822488, опубли. 08.09.87. МКИ G 01 N 27/46, НКИ 204/1 Т.
121. Formaldehyde determination in air by differential pulse polarography / Y. Yuang, P. Zang, J. Wei et al. // *Environ. Chem.* - 1987. - Vol. 6, N 4. - P. 71 - 76.
122. Bachhausen P., Buchholz N., Hartkamp H. Bestimmung von formaldehyd in luft mit hilfe von chromotropsaeure. Mitteilung untersuchung zur stabilitaet des reagenses // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 320, N 4. - P. 347 - 349.
123. Knox S.E., Hee S.S.Q. Phenol interference in the mercury - free pararosaniline method and the chromotropic acid method for formaldehyde // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 1984. - Vol.45, N 5. - P. 325 - 328.

124. Storage stability of formaldehyde solutions containing pararosaniline reagent / P.E. Georghiou, L. Winsor, C.J. Shirtliffe, J. Svec // *Analyt. Chem.* - 1987. - Vol. 59, N 59. - P. 2432 - 2435.
125. Temperature dependence of the modified pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air / P.E. Georghiou, L. Harlick, L. Winsor, D. Snow // *Ibid.* - 1983. - Vol. 55. - P. 567 - 570.
126. Modified pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air / R.R. Miksch, D.W. Anthon, L.Z. Fanning et al. // *Ibid.* - 1981. - Vol. 53. - P. 2118 - 2123.
127. Nair J., Gupta V.K. A new spectrophotometric method for the determination of formaldehyde in air // *Talanta.* - 1979. - Vol. 26. - P. 962 - 963.
128. A method for personal sampling and analysis of nanogram amounts of formaldehyde in air / P. Bisgaard, L. Molhave, B. Rietz, P. Wilhardt // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 1984. - Vol. 45. - P. 425 - 529.
129. Dong S., Dasgupta P.K. Fast fluorometric flow injection analysis of formaldehyde in atmospheric water // *Environ. Sci. and Technol.* - 1987. - Vol. 21. - P. 581 - 588.
130. Continuous liquid-phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real time determination of atmospheric formaldehyde, hydrogen peroxide and sulfur dioxide / P.K. Dasgupta, S. Dong, H. Hwang et al. // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 22. - P. 949 - 963.
131. Dasgupta P.K., Dong S., Hwang H. Diffusion scrubber-based field measurements of atmospheric formaldehyde and hydrogen peroxide // *Aerosol Sci. Technol.* - 1990. - Vol. 12. - P. 98 - 104.
132. Kelly T.J., Barnes R.N., McClenny W.A. Real-time monitors for characterization of formaldehyde in ambient and indoor air // *In proc. 1989 EPA/AWMA Int. Symp. Measurement of toxic and related air pollutants.* p.43 - 50. EPA Raleigh NC.
133. Facchini M.C., Chiavari G. Analysis of carbonyl compounds in the atmospheric liquid phase // *In Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. Proc.4th Eur. Symp.* - Dordrecht, 1986. - P. 188 - 197.
134. Lazrus A.L., Fong K.L., Lind J.A. Automated fluorometric determination of formaldehyde in air // *Analyt. Chem.* - 1988. - Vol. 60. - P. 1074 - 1078.
135. Ho M.H., Richards R.A. Enzymatic method for the determination of formaldehyde // *Environ. Sci. Technol.* - 1990. - Vol. 24. - P. 201 - 204.
136. Guilbault G.G. Determination of formaldehyde with an enzyme-coated piezoelectric crystal detector // *Analyt. Chem.* - 1983. - Vol. 55. - P. 1682 - 1684.
137. Slawinska D., Slawinska J. Chemiluminescent flow method for determination of formaldehyde // *Ibid.* - 1975. - Vol. 47. - P. 2101 - 2109.
138. Levaggi D.A., Feldstein M. The determination of formaldehyde, acrolein and low molecular weight aldehydes in industrial emissions on a single collection sample // *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* - 1970. - Vol. 20. - P. 312 - 313.
139. Flamerz S., Bashir W.A. Spectrophotometric determination of acetaldehyde in aqueous solution with diazotized orthonilic acid // *Analyt. Chem.* - 1982. - Vol. 54. - P. 1734 - 1735.
140. Sato K., Tanaka S. Determination of acetaldehyde by a chemiluminescence method // *Anal. Chim. Acta.* - 1990. - Vol. 236. - P. 459 - 462.
141. Andrawes F.F. Detection of traces of formaldehyde in pure air by gas chromatography and helium ionization detection // *J. Chromatogr. Sci.* - 1984. - Vol. 22. - P.506.
142. Cox R.D., Earp R.F. Determination of trace level organics in ambient air by high-resolution gas chromatography with simultaneous photoionization and flame ionization detection // *Analyt. Chem.* - 1982. - Vol. 54. - P. 2265 - 2270.
143. Dumas T. Determination of formaldehyde in air by gas chromatography // *J. Chromatogr.* - 1982. - Vol. 247. - P. 289 - 295.
144. O'Hara D., Singh H.B. Sensitive gas chromatographic detection of acetaldehyde and acetone using a reduction gas detector // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 22. - P. 2613 - 2615.
145. Berg S., Jonsson A. Two-dimensional gas chromatography for determination of volatile compounds in ambient air // *HRCCC.* - 1984. - Vol. 7. - P. 687 - 695.
146. Pierotti D., Wofsy S.C., Jacob D. Isoprene and its oxidation products: methacrolein and methyl vinyl ketone // *J. Geophys. Res.* - 1990. - Vol. 95. - P. 1871 - 1881.
147. Pierotti D. Analysis of trace oxygenated hydrocarbons in the environment // *J. Atmos. Chem.* - 1990. - Vol. 10. - P. 373 - 382.
148. Sampling of aldehydes and carbonyl compounds in air and their determination by liquid chromatographic techniques / P. Ciccioli, R. Draisci, A. Cecinato, A. Liberti // *In Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. Proc. 4th Eur. Symp.* - Dordrecht, 1986. - P. 133 - 141.

149. Jeltos R., Thijsse T.R. Gas chromatographic determination of C₄ - and C₅ - aldehydes in air // Atmos. Environ. - 1978. - Vol. 12. - P. 1567 - 1569.
150. O-alkyloxime derivatives for gas chromatographic and gas chromatographic - mass spectrometric determination of aldehydes / S.P. Levine, T.M. Harvey, T.J. Waeghe, R.H. Shapiro // Analyt. Chem. - 1981. - Vol. 53. - P. 805 - 809.
151. Nishikawa H., Hayakawa T., Sakai T. Determination of acrolein and crotonaldehyde in automobile exhaust gas by gas chromatography with electron-capture detection // Analyst. - 1987. - Vol. 112. - P. 859 - 862.
152. Ollett D.G., Attygalle A.B., Morgan E.D. Microchemical method for determining formaldehyde, lower carbonyl compounds and alkyldene end groups in the nanogram range using the Keele micro-reactor // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 367. - P. 207 - 212.
153. Glaze W.N., Koga M., Cancilla D. Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water // Environ. Sci. and Technol. - 1989. - Vol. 23. - P. 838 - 847.
154. Kennedy E.R., Hill R.H. Determination of formaldehyde in air as an oxazolidine derivative by capillary gas chromatography // Analyt. Chem. - 1982. - Vol. 54. - P. 1739.
155. Kennedy E.R., O'Konnor P.F., Gagnon Y.T. Determination of acrolein in air as an oxazolidine derivative by gas chromatography // Ibid. - 1984. - Vol. 56. - P. 2120.
156. DuVal D.L., Rogers M., Fritz J.S. Determination of aldehydes and acetone by ion chromatography // Ibid. - 1985. - Vol. 57. - P. 1583 - 1586.
157. Lorrain J.M., Fortune S.R., Dellinger B. Sampling and ion chromatographic determination of formaldehyde and acetaldehyde // Ibid. - 1981. - Vol. 53. - P. 1302.
158. Bicking M.K.L., Marcus C.W. Effect of pH on the reaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine with formaldehyde and acetaldehyde // J. Chromatogr. - 1988. - Vol. 455. - P. 310 - 315.
159. Method for determination of formaldehyde in air in the pptv-range by HPLC after extraction as 2,4-dinitrophenylhydrazone / H. Tuss, V. Neitzert, W. Seiler, R. Neeb // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 312. - P. 613 - 617.
160. Cofer W.R. III, Edahl R.A. A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde // Atmos. Environ. - 1986. - Vol. 20. - P. 979 - 984.
161. Grosjean D. Chemical ionization mass spectra of 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl and hydroxycarbonyl atmospheric pollutants // Analyt. Chem. - 1983. - Vol. 55. - P. 2436 - 2439.
162. Sampling of atmospheric carbonyls with small DNPH-coated C₁₈ cartridges and liquid chromatography analysis with diode array detection / C.M. Druzik, D. Grosjean, A. Van Neste, S.S. Parmar // Intern. J. Environ. Anal. Chem. - 1990. - Vol. 38. - P. 495.
163. Smith D.E., Kleindienst T.E., Hudgens E.E. Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine // J. Chromatogr. - 1989. - Vol. 483. - P. 431 - 436.
164. Pupitti E., Lehtonen P. High-performance liquid chromatographic separation and diode-array spectroscopic identification of dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds from whiskies // Ibid. - 1986. - Vol. 353. - P. 163 - 168.
165. Kieber R., Mopper K. Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography // Environ. Sci. and Technol. - 1990. - Vol. 24. - P. 1477 - 1481.
166. Igawa M., Munger J.W., Hoffmann M.R. Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector // Ibid. - 1989. - Vol. 23. - P. 556 - 561.
167. Daggett D.L., Stock T.H. An investigation into the storage stability of environmental formaldehyde samples // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. - 1985. - Vol. 46, N 9. - P. 497 - 504.
168. Васильева В.Л., Сидельникова М.В. К вопросу об унификации определения концентрации формальдегида // Тр. / Зап.-Сиб. регион. НИИГоскомгидромета. - Новосибирск, 1984. - Вып. 62. - С. 102 - 107.
169. Yasuaki M., Makoto M. Continuous generation of gaseous formaldehyde // J. Jap. Soc. Air Pollut. - 1986. - Vol. 21, N 5. - P. 440 - 445.
170. Schoene K., Steinhilber J. Generating vapour mixtures for calibration purposes. 11. Dynamic diffusive system // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 335. - P. 557 - 561.

171. Kuwata K., Uebori M., Yamasaki Y. Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted air as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* - 1979. - Vol. 17. - P. 264 - 268.
172. Rapid determination of aldehydes in air analysis / N. Kuntz, W. Laumeman, G. Namie, L.A. Hull // *Analyt. Lett.* - 1980. - Vol.13. - P. 1409 - 1415.
173. Lipari F., Swarin S.J. 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated Florisil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air // *Environ. Sci. and Technol.* - 1985. - Vol. 19. - P. 70 - 74.
174. Gotze H.J., Harke S. Determination of aldehydes and ketones in nature gas combustion in the ppb range by high-performance liquid chromatography // *Frezenius Z. Anal. Chem.* - 1989. - Vol. 335. - P. 286 - 288.
175. Concentrations of selected organic pollutants in indoor and outdoor air in northern Italy / M.De Bortoli, H. Knoppel, E. Pecchio, et al. // *Environ. Int.* - 1986. - Vol. 12. - P. 343 - 350.
176. Grosjean D., Fung K. Collection efficiencies of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4-dinitrophenylhydrazones // *Analyt. Chem.* - 1982. - Vol. 54. - P. 1221 - 1224.
177. Determination of sub-part-per-million levels of formaldehyde in air using active or passive sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters and high-performance liquid chromatography / J. Levin, K. Andersson, R. Lindahl, C.A. Nilsson // *Ibid.* - 1985. - Vol. 57. - P. 1032 - 1035.
178. Levin J., Lindahl R., Andersson K. A passive sampler for formaldehyde in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters // *Environ. Sci. and Technol.* - 1986. - Vol. 20. - P. 1273 - 1276.
179. De Andrade J.B., Tanner R.L. Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters // *Atmos. Environ.* - 1992. - Vol. 26A. - P. 819 - 825.
180. Tejada S.B. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air // *Intern. J. Environ. and Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 26. - P. 167 - 185.
181. Arnts R.R., Tejada S.B. 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference // *Environ. Sci. and Technol.* - 1989. - Vol. 23. - P. 1428 - 1430.
182. Slemr J. Determination of volatile organic compounds in clean air // *Frezenius J. Anal. Chem.* - 1991. - Vol. 340. - P. 672 - 677.
183. Zhou X., Mopper K. Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography // *Environ. Sci. and Technol.* - 1990. - Vol. 24. - P. 1482 - 1485.
184. Determination of formaldehyde in clean air / D.C. Lowe, U. Schmidt, D.H. Ehhalt et al. // *Ibid.* - 1981. - Vol. 15. - P. 815 - 823.
185. Takashi S. Personal monitoring of formaldehyde in the atmosphere using a badge-type passive sampler // *Anal. Sci.* - 1990. - Vpl. 6. - P. 535 - 539.
186. Day S. Passive sampling of formaldehyde by crystal nucleation. *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* - New Orleans, 1985.- 923 p.
187. Sensitive solid reagent for formaldehyde and a new formaldehyde generator / J.L. Lambert, J.V. Paukstelis, Y.L. Liaw, Y.C. Chiang // *Anal. Lett.* - 1984. - Vol. 17, N 17. - P. 1987 - 1999.
188. Modification of a high-efficiency passive sampler to determine nitrogen dioxide or formaldehyde in air / J.D. Mulic, R.G. Lewis, W.A. McClenny, D.D. Williams // *Analyt. Chem.* - 1989. - Vol. 61, N 2. - P. 187 - 189.
189. Grosjean D., Williams E.L. 11. A passive sampler for airborne formaldehyde // *Atmos. Environ.* - 1992. - Vol. 26A, N 16. - P. 2923 - 2928.
190. Johnson E.L., Haak K.K. Application of ion chromatography in industrial hygiene // *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem and Appl. Spectrosc.* Atlantic City. N.J. March 8-12, 1982. - S. 1.19.
191. Semi-volatile aldehydes as predominant organic gases in remote areas / Y. Yokoushi, H. Mukai, K. Nakajima, Y. Ambe // *Atmos. Environ.* - 1990. - Vol. 24A. - P. 439 - 442.
192. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography / R.K. Beasley, C.E. Hoffmann, M.L. Rueppel, J.V. Worley // *Analyt. Chem.* - 1980. - Vol. 52. - P. 1110 - 1114.

193. Gromping A., Cammann K. Some new aspects of a HPLC method for the determination of traces of formaldehyde in air // *Frezenius Z. Anal. Chem.* - 1989. - Vol. 335. - P. 796 - 81.
194. Вредные вещества в промышленности: Справочник. - М.: Химия. 1977. - Т. 1. - С. 504 - 509.
195. Genotoxicity of formaldehyde with and without amino acids / A. Fekete, G. Ronto, S. Gaspar et al. // *Proc. 2nd Int. Conf. The role of formaldehyde in biological systems.* - Budapest. 1987. - P. 61 - 66.
196. Minini U., Lutz W.K., Schlatter C. Does endogenous formaldehyde produce DNA-crosslinks in rat liver? // *Ibid.* - P. 67 - 72.
197. Tyijak E. Is there a formaldehyde cycle in biological systems? // *Ibid.* - P. 137.
198. Auerbach C., Moutschen-Dahmen M., Moutschen J. Genetic and cytogenetical effects of formaldehyde and related compounds // *Mutat. Res.* - 1977. - Vol. 39. - P. 317 - 362
199. Ауэрбах Ш. Проблемы мутагенеза. - М.: Мир, 1978. - С. 463.
200. Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure / W.D. Kerns, K.L. Pavkov, D.L. Donofrio et al. // *Cancer Res.* - 1983. - Vol. 43. - P. 4382 - 4392.
201. Nasal tumours in rats after severe injury of the nasal mucosa and exposure to formaldehyde vapour: preliminary results / V.J. Feron, H.R. Immel, J.W. Wilmer et al. // *Proc. 2nd Int. Conf. The role of formaldehyde in biological systems.* - Budapest, 1987. - P. 73 - 77.
202. Китаева Л.В., Шварцман П.Я. Токсико-генетическая оценка формальдегида при ингаляционном воздействии // *Гигиена и санитария.* - 1988. - N 5. - С. 75 - 76.
203. Коршунова Е.П. Гигиеническая оценка смеси карбофоса, формальдегида изолированно и в сочетании с повышенной температурой и влажностью воздуха // *Там же.* - 1988. - N 10. - С. 13 - 15.
204. Сениченкова И.Н. Об эмбриотоксическом действии загрязнителей производственной среды - формальдегида и бензина // *Там же.* - 1991. - N 9. - С. 35 - 38.
205. Ильин В.П., Журков В.С., Прокопенко Ю.И. Эмбриотоксический эффект сочетанного действия формальдегида и ультрафиолетового излучения (пре- и постнатальные эффекты) // *Там же.* - 1985. - N 3. - С. 78 - 80.
206. Оценка хронического действия выхлопных газов дизельного двигателя на развитие и иммунного ответа у животных / Г.К. Баймуканова, В.М. Писарева, Л.А. Певницкий, Е.С. Белозеров // *Там же.* - 1993. - N 3. - С. 10 - 12.
207. The photo oxidation of automobile emissions: measurements of the transformation products and their mutagenic activity / T.E. Kleindienst, D.F. Smith, E.E. Hudgens et al. // *Atmos. Environ.* - 1992. - Vol. 26A, N 16. P. 3039 - 3053.
208. Lewis C.W., Baumgardner R.E., Stevens R.K. Contribution of woodsmoke and motor vehicle emissions to ambient aerosol mutagenicity // *Environ. Sci. and Technol.* - 1988. - Vol. 22. - P. 968 - 971.
209. Малышева А.Г. Гигиеническая оценка фотохимической трансформации выхлопных газов автомобилей под действием озона // *Гигиена и санитария.* - 1993. - N 9. - С. 6 - 8.
210. Greenblatt M. Formaldehyde toxicology: a review of recent developments // *Proc. 2nd Int. Conf. The role of formaldehyde in biological systems.* - Budapest, 1987. - P. 53 - 59.
211. Biological monitoring of the formaldehyde exposure by the urinary formic acid excretion / I. Farkas, P. Rudnai, J. Bacskai et al. // *Ibid.* - P. 87 - 94.
212. Карташова А.В., Скворцова Е.Л., Игнатова Е.Н. Некоторые аспекты метаболизма кроtonового альдегида // *Гигиена и санитария.* - 1992. - N 3. - С. 71.
213. The effects of formaldehyde on mucus membranes and airways in an industrial population / E.P. Horvath, H. Anderson, W.E. Pierce et al. // *Proc. 2nd Int. Conf. The role of formaldehyde in biological systems.* - Budapest, 1987. - P. 81 - 86.
214. Жукова В.В. Гигиеническая оценка полимерных материалов в полносборном деревянном домостроении // *Гигиена и санитария.* - 1992. - N 3. - С. 51 - 52.
215. Rogers S.A. Diagnosing the tight building syndrome: an intradermal method to provoke chemically-induced symptoms. // *Proc. 8 World Clean Air Congr. Man and his ecosystem. Proceedings of the 8th World Clean Air Congress 1989. The Hague, 11 - 15 Sept. 1989. Elsevier.* - Amsterdam, 1989. - Vol. 1. - P. 199 - 204.
216. Budini R.A., Chiavari G. HPLC formaldehyde determination in central nervous system diseases // *Proc. 2nd Int. Conf. The role of formaldehyde in biological systems.* - Budapest, 1987. - P. 167 - 172.
217. Сопоставление хромосомных aberrаций, сестринских хроматидных обменов и внепланового синтеза ДНК при оценке внешнесредовых факторов / А.Н. Чеботарев, Н.В. Титенко, Т.Г. Селезнева и др. // *Цитология и генетика.* - 1986. - Т. 20, N 2. - С. 109 - 114.

218. Genotoxicity of formaldehyde in cultured human bronchial fibroblasts / R.C. Grafstrom, R.D. Curren, L.L. Yang, C.C. Harris // Science. - 1985. - Vol. 228. - P.89.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Скубневская Галина Иннокентьевна - кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
руководитель группы химии атмосферы ИХКиГ,
телефон 35-24-44

Дульцева Галина Григорьевна - младший научный сотрудник ИХКиГ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ИСТОЧНИКИ, ХИМИЯ И СОДЕРЖАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА	
В АТМОСФЕРЕ.....	4
1.1. Источники атмосферного формальдегида	4
1.1.1. Природные источники формальдегида и других карбонильных соединений	4
1.1.2. Антропогенные источники карбонильных соединений	6
1.2. Атмосферная химия формальдегида	7
1.3. Формальдегид в процессах горения	13
1.4. Содержание формальдегида в атмосфере	18
1.4.1. Измерения в отдаленных, сельских и городских районах	18
1.4.2. Сопоставление содержания формальдегида в городских и сельских районах.....	21
1.4.3. Формальдегид в атмосферных осадках и аэрозолях.....	24
1.4.4. Содержание формальдегида в воздухе помещений.....	25
Глава 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
В АТМОСФЕРЕ.....	28
2.1. Методы определения формальдегида	28
2.1.1. Спектроскопические методы <i>in situ</i>	28
2.1.2. Полярографические методы.....	29
2.1.3. Колориметрические методы	29
2.1.4. Флуоресцентные методы	30
2.1.5. Взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином	32
2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	32
2.2.1. Спектрометрические методы	32
2.2.2. Газохроматографическое определение карбониллов.....	33
2.2.3. Газохроматографическое определение различных производных карбониллов	33
2.2.4. Ионная хроматография	34
2.2.5. Жидкостная хроматография	34
2.3. ОТБОР ПРОБ	36
2.3.1. Улавливание в раствор	36
2.3.2. Отбор на твердые сорбенты.....	36
2.3.3. Другие пробоотборные устройства.....	38
.....	40
Глава 3. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА	41
3.1. Биологическое действие загрязненного воздуха	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	46
ЛИТЕРАТУРА.....	47
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	57

Скубневская Галина Иннокентьевна
Дульцева Галина Григорьевна

ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura Publisher
Верстка выполнена Н.П. Куколевой

Подписано к печати 22.07.94. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 4,4.

Уч.-изд. л. 5,0. Тираж 250 экз. Заказ N 307.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.

Типография ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.