DOI: 10.17117/na.2016.12.02.327

<http://ucom.ru/doc/na.2016.12.02.327.pdf>

Поступила (Received): 21.12.2016

Халиков И.С., Любимцев А.Л., Запевалов М.А. Ацетальдегид в атмосферном воздухе г. Сочи

Khalikov I.S., Lyubimtsew A.L., Zapevalow M.A.
Acetaldehyde in the atmospheric air of Sochi

Приводятся данные по отбору проб атмосферного воздуха в г. Сочи в 2012-2014 г. и определению концентрации ацетальдегида методом ВЭЖХ. Рассматриваются результаты аномально высоких концентраций ацетальдегида в определённые сезоны года. Указывается, что загрязнение ацетальдегидом атмосферного воздуха, по-видимому, обусловлено естественными процессами жизнедеятельности растений, а не антропогенными факторами (выбросами автотранспорта и предприятий)

Ключевые слова: ацетальдегид, воздух, ВЭЖХ, Сочи

Presented are the data on atmospheric air samples taken in Sochi in 2012-2014. The acetaldehyde concentrations were determined with the HPLC method. Anomalously high acetaldehyde concentrations were registered and studied in certain seasons. It is shown that the contamination of atmospheric air with acetaldehyde is likely to be caused by natural processes of plant growing activity and not by anthropogenic factors (car traffic and industrial exhausts)

Key words: acetaldehyde, air, HPLC, Sochi

Халиков Ильдус Салихович

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Научно-производственное объединение «Тайфун»
г. Обнинск, ул. Победы, 4

Khalikov Ildus Salikhovich

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher
Research and production association "Typhoon"
Obninsk, Pobedy st., 4

Любимцев Андрей Львович

Зав. лабораторией
Специализированный центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Черного и Азовского морей
г. Сочи, ул. Севастопольская, 25

Lyubimtsew Andrey Lvovich

Head of Laboratory
Specialized center for hydrometeorology and environmental monitoring of the Black and Azov Seas
Sochi, Sevastopolskaya st., 25

Запевалов Михаил Алексеевич

Кандидат химических наук, заместитель директора
Научно-производственное объединение «Тайфун»
г. Обнинск, ул. Победы, 4

Zapevalow Mikhail Alekseevich

Candidate of Chemical Sciences, Deputy Director
Research and production association "Typhoon"
Obninsk, Pobedy st., 4

Введение

Загрязнение приземного слоя атмосферы – это самый мощный и постоянно действующий фактор воздействия на растения, животных и микроорганизмы, на качество жизни человека, а также на устойчивое функционирование экосистем и

биосферу в целом. Качество атмосферного воздуха формируется под влиянием сложного взаимодействия природных и антропогенных факторов.

Низкомолекулярные карбонильные соединения (НКС), в том числе и ацетальдегид (уксусный альдегид), повсеместно присутствуют в воздухе и являются важными элементами атмосферной химии. Их источниками являются выбросы автотранспорта и промышленных предприятий, продукты процессов горения, фотохимических превращений и реакций окисления органических молекул. Карбонильные соединения являются прекурсорами свободных радикалов, озона, пероксиацетилнитрата и вносят значительный вклад в развитие фотохимического смога и сложного комплекса реакций, происходящих в тропосфере. Большинство НКС являются токсичными, некоторые из них обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, и поэтому их присутствие в атмосферном воздухе вызывает серьёзную обеспокоенность в связи с их неблагоприятным воздействием на здоровье человека. Максимально-разовая предельно допустимая концентрация ацетальдегида в атмосферном воздухе составляет 10 мкг/м³.

Цель настоящей работы состояла в изучении сезонного распределения и оценка уровней загрязнения атмосферного воздуха ацетальдегидом в г. Сочи в период подготовки и проведения XXII Олимпийских зимних игр и XI Паралимпийских зимних игр 2014 года в г. Сочи (далее – Олимпийские игры), а также идентификации возможных источников ацетальдегида.

Материалы и методы исследования

Наиболее распространенным методом определения НКС в объектах природной среды является метод на основе получения стабильных производных с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде с последующим разделением образующихся гидразонов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора или детектора на основе диодной матрицы на длине волны 360 нм [1].

Отбор проб атмосферного воздуха для анализа НКС осуществляли на стационарном посту наблюдений ПНЗ №4 (АСК-А №1, г. Сочи, ул. Цветной бульвар) с использованием автоматического аспиратора «Проба-24» с периодичностью два дня в неделю и трижды в сутки – в 07-00, 13-00 и 19-00. Индекс поста: 23010102, координаты: 43.60192° N; 39.72456° E. Концентрирование НКС из воздуха производили с использованием полипропиленовых картриджей Supelco LpDNPH S10, наполненных силикагелем (1 г/6 мл, зернение 0,2 мм) с нанесённым подкисленным раствором 2,4-ДНФГ. Анализируемый воздух сначала прокачивали через пробоотборный зонд с устройством подогрева для доведения его температуры до 20°C, затем через озоновую ловушку, заполненную 500 мг иодида калия, и наконец, через картридж со скоростью 1,0 дм³/мин в течение 20 минут. При отборе проб регистрировали время, атмосферное давление и температуру воздуха.

Полученные в ходе отбора проб 2,4-динитрофенилгидразоны НКС и не вступивший в реакцию 2,4-ДНФГ, элюировали с носителя ацетонитрилом с использованием вакуумного манифолда для твердофазной экстракции VacMaster-10. Хроматографическое разделение проводили в градиентном режиме 50% –

60% раствора ацетонитрила в воде, при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем аликвоты – 50 мкл. Количественный анализ проводили на жидкостном хроматографе «LC-20 Prominence» производства фирмы Shimadzu на длине волны 360 нм с использованием детектора на основе диодной матрицы SPD-M20A и колонки Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) производства фирмы Phenomenex. Время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида составляло 3,8 мин. Диапазон измерений массовой концентрации НКС составлял 1-200 мкг/м³.

Результаты и обсуждение

Исследование состава НКС в атмосферном воздухе г. Сочи методом ВЭЖХ показало, что формальдегид, ацетальдегид и капроновый альдегид обнаруживались практически в 100% проб.

По результатам систематического мониторинга НКС в атмосферном воздухе г. Сочи с 2012 по 2014 годы в весенний и осенний периоды года были выявлены аномально высокие концентрации ацетальдегида (до 100 ПДК_{м.р.} и выше). Наибольшие максимально разовые и среднемесячные концентрации ацетальдегида в атмосферном воздухе г. Сочи (ул. Цветной бульвар) зафиксированы в феврале-марте 2012 и 2013 гг., а также в октябре-ноябре 2012 и 2014 гг. (таблица 1). В феврале-марте 2014 г. во время проведения Олимпийских игр концентрация ацетальдегида в воздухе была в десятки раз меньше, чем в аналогичные периоды 2012 и 2013 гг., однако тенденция увеличения содержания ацетальдегида в марте сохранялась. Таким образом, можно сделать вывод о наличии сезонных повышенных концентраций ацетальдегида в атмосферном воздухе города Сочи ранней весной и осенью.

Источниками образования ацетальдегида и других НКС в атмосферном воздухе могут быть атмосферные выбросы (в первую очередь автотранспорта), естественная эмиссия летучих органических соединений из растений и фотохимические процессы в атмосфере [2]. Фотохимические процессы, связанные с неполным окислением углеводородов под действием солнечной радиации, по-видимому, не являются источниками образования аномально высоких концентраций ацетальдегида в воздухе. В пользу этого предположения говорят данные непрерывного мониторинга суммарного содержания углеводородов (ΣСН) использованием газоанализатора Гамма-ЕТ, которые не выявили корреляций суммарных углеводородов и ацетальдегида.

Учитывая, что время жизни ацетальдегида в атмосферном воздухе составляет несколько часов [3], для образования таких высоких концентраций в довольно продолжительное время необходим очень мощный источник поступления этого соединения в атмосферу. По-видимому, это может быть связано с прямой эмиссией ацетальдегида от некоторых видов растений во время цветения или другой жизнедеятельности [4]. При стрессовых условиях (колебания температуры, освещенности, цветение, анаэробизм, внедрение патогена, механические травмы, загрязнение среды и др.) выделение альдегидов растениями может резко возрасти и изменяться в широких пределах [5].

Таблица 1. Максимально-разовая и среднемесячная (в скобках) концентрация ацетальдегида в атмосферном воздухе г. Сочи (Цветной бульвар), мкг/м³, n-количество определений

Год/месяц	2012 г.	2013 г.	2014 г.
январь	138,2(21,5); n=18	нет данных	10,3(2,9); n=18
февраль	333,7(55,7); n=27	424,3(91,1); n=21	23,3(5,4); n=24
март	1441,9(283,2); n=27	788,5(198,7); n=15	28,0(7,7); n=15
апрель	763,4(82,2); n=24	нет данных	25,4(7,3); n=27
май	10,2(2,8); n=21	19,6(6,8); n=20	8,0(4,6); n=21
июнь	6,7(2,1); n=21	50,0(7,4); n=24	7,8(5,5); n=12
июль	13,4(3,6); n=21	14,7(4,9); n=27	9,9(3,7); n=24
август	12,7(3,7); n=27	89,6(16,1); n=24	39,3(11,5); n=27
сентябрь	96,0(20,2); n=27	нет данных	57,7(21,5); n=24
октябрь	1057,0(227,6); n=21	нет данных	87,7(26,0); n=27
ноябрь	21,5(10,8); n=9	нет данных	169,0(56,1); n=21
декабрь	нет данных	6,7(3,2); n=12	35,5(18,8); n=27
ПДК _{м.р.}	10		

Учитывая наличие в относительной близости от поста наблюдений ПНЗ №4 большого числа растений, например, декоративного кустарника Магонии падуболистной (*Mahonia aquifolia*) из семейства барбарисовых (*Berberidaceae*), кедра гималайского (*Cedrus deodara*), куста Османтуса душистого (*Osmanthus fragrans*) из семейства оливовых (*Oleaceae*), кустарника смолосемянника (*Pittosporum*), цветение которых в климатических условиях г. Сочи может происходить как осенью, так и весной, версия природного источника ацетальдегида кажется весьма правдоподобной.

Выводы

В результате систематического мониторинга в 2012-2014 годах по определению НКС в атмосферном воздухе г. Сочи в районе расположения стационарного поста наблюдений ПНЗ №4 (ул. Цветной бульвар) весной и осенью были зарегистрированы аномально высокие концентрации ацетальдегида (до 100 ПДК_{м.р.} и выше). Высокое загрязнение ацетальдегидом атмосферного воздуха г. Сочи, наиболее вероятно обусловлено естественными процессами жизнедеятельности растений.

В период проведения Олимпийских игр концентрация ацетальдегида в воздухе г. Сочи (ул. Цветной бульвар) была в десятки раз меньше, чем в аналогичные периоды 2012-2013 гг., что может быть обусловлено особенностями погодных явлений в рассматриваемый период и их влияния на растения.

Список используемых источников:

1. Халиков И.С. Определение формальдегида и уксусного альдегида в воде с помощью дериватизации и метода ВЭЖХ-УФД // Вестник научных конференций. 2015. №3-4(3). С.152-153.
2. Altshuller A.P. Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during night and early morning hours. *Atmos. Environ.* 1993. 27A. P. 21–32.
3. Slemr J., Junkermann W., Volz-Thomas A. Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in southern Germany. *Atmos. Environ.* 1996. Vol. 30. P. 3667–3676.

4. Алехина Н.Д., Балнокин Ю.В., Гавриленко В.Ф., Жигалова Т.В., Буйчик Н.Р., Носов А.М., Полесская О.Г., Харитонашвили Е.В., Чуб В.В. Физиология растений. М.: Academia, 2005. 640 с.
5. Рощина В.Д., Рощина В.В. Альдегиды как компоненты растительных выделений. Роль токсинов растительного и микробического происхождения в аллелопатии. Киев: Наукова думка, 1983. С. 122–127.

© 2016, Халиков И.С., Любимцев А.Л., Запевалов М.А.
 Ацетальдегид в атмосферном воздухе г. Сочи

© 2016, Khalikov I.S., Lyubimtsew A.L.,
 Zapevalow M.A.
 Acetaldehyde in the atmospheric air of Sochi