

Г.И. Скубневская, С.Н. Дубцов, Г.Г. Дульцева, Е.Н. Дульцев

Фотохимическое образование кислых аэрозолей в атмосфере как фактор, определяющий ее экологический статус

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 8.06.2005 г.

Для изучения процессов образования кислых аэрозолей в атмосфере применен многосторонний подход, сочетающий натурные измерения концентраций реакционноспособных примесей в атмосфере с лабораторным и численным моделированием фотохимического механизма реакций и аэрозольобразующей способности отдельных компонентов (альдегидов, диоксида серы, озона, алканов). Данные получены с применением высокочувствительных методов анализа вторичных трансформаций веществ в атмосфере и при лабораторном моделировании. Для интерпретации результатов использованы информационные базы данных по кинетике реакций в атмосфере на уровне элементарных химических стадий. Показана результативность примененного подхода для целей экологического прогноза на примере образования кислотных компонентов в составе атмосферных аэрозолей.

Введение

Опасность необратимых изменений окружающей среды особенно выражена для городов, поскольку в них сосредоточены основные источники загрязнения воздуха — предприятия топливно-энергетического комплекса, транспорт, металлургическая промышленность. Для предупреждения экологически опасных ситуаций необходимо, в частности, прогнозировать уровень экологического стресса, возникающего за счет химических превращений в воздухе веществ техногенного происхождения с образованием кислотных компонентов. В результате вторичных превращений органических примесей образуются субмикронные аэрозоли, обладающие повышенной биодоступностью для человека. Физико-химические механизмы таких процессов пока слабо изучены, что затрудняет экологический прогноз. В работе использован разработанный нами многосторонний подход, сочетающий натурные измерения в атмосфере концентраций реакционноспособных примесей с лабораторным и численным моделированием фотохимического механизма реакций и аэрозольобразующей способности отдельных компонентов (альдегидов, диоксида серы, озона, алканов), базирующихся на данных высокочувствительных методов анализа вторичных трансформаций веществ в атмосфере и привлекающих для интерпретации информационные базы данных по кинетике реакций в атмосфере на уровне элементарных химических стадий. Показана результативность примененного подхода для целей экологического прогноза на примере образования кислотных компонентов в составе аэрозолей.

Экспериментальная часть

Натурные измерения содержания загрязняющих веществ в городской атмосфере проводили по методике, описанной ранее [1]. Механизмы фотоокисления альдегидов и диоксида серы изучали в лабораторных условиях в проточном цилиндрическом кварцевом фотохимическом реакторе. В качестве источника света применяли ртутную лампу среднего давления ДРШ-500. Кинетику аэрозольобразования исследовали при помощи диффузионного спектрометра аэрозолей, позволяющего регистрировать частицы размером 2–200 нм [2]. Изучали зависимость выхода фотоаэрозолей от времени, интенсивности и дозы облучения, а также влияние определенных примесей (кислорода, озона, углеводородов, воды).

Химический анализ аэрозолей проводили после отбора образцов на аэрозольные фильтры АФА-ХА. Органические соединения с карбоксильными и карбоксильными группами в составе аэрозолей количественно определяли при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием метода «свидетелей» [3]. Кроме того, химический состав реакционной смеси и продуктов реакции исследовали методами химического полумикро- и микроанализа, жидкостной и тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, УФ- и ИК-спектроскопии.

Последовательности предполагаемых элементарных стадий для моделирования механизмов превращений сопоставляли с полученными результатами химического анализа реагирующей смеси и продуктов реакции. Численное моделирование механизмов реакций проводили, пользуясь значениями

констант скорости элементарных стадий из базы данных NIST [4].

Результаты и обсуждение

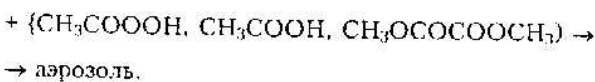
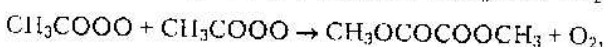
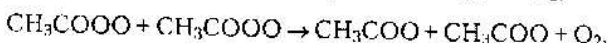
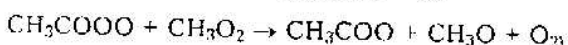
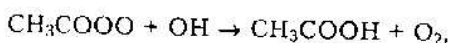
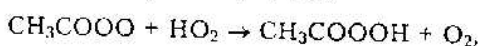
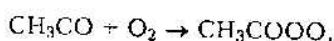
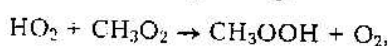
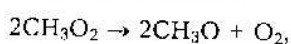
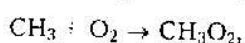
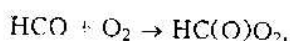
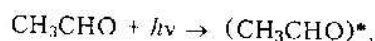
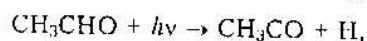
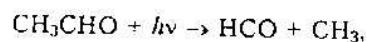
Альдегиды

В воздухе городов в условиях смога концентрации альдегидов достигают высоких значений. Так, проведенные нами натурные измерения показали, что в Новосибирске в летние безветренные дни концентрация формальдегида на автомагистралях и вблизи ТЭЦ достигает 130–150 ppb. Под воздействием солнечного света альдегиды фотолитуются с образованием короткоживущих свободных радикалов ($RCHO + h\nu \rightarrow R^* + \cdot CHO$, $\lambda_{\text{полн}} = 290 + 350 \text{ нм}$), тем самым обеспечивается разветвление цепных процессов фотоокисления органических соединений. При этом образуются высокотоксичные компоненты, например пероксиацилнитраты. Помимо газофазных продуктов, атмосферное фотоокисление альдегидов приводит и к образованию субмикронных аэрозольных частиц, экологически наиболее опасной фракции атмосферного аэрозоля. Считалось, согласно термодинамическим расчетам [5], что только низколетучие альдегиды способны к аэрозолеобразованию. Выполненные нами в лабораторных условиях исследования фотолитза формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида [6] на проточной установке с фотолитической генерацией аэрозоля показали, что даже легколетучие простейшие алифатические альдегиды сравнимы с представителями ароматических альдегидов по своей способности образовывать аэрозоли при фотолитзе в области максимума поглощения карбонильной группы — 298–330 нм. Образующиеся аэрозольные частицы находятся в нанометровом диапазоне размеров (например, для ацетальдегида — 3–15 нм).

Анализ химического состава газообразных продуктов фотолитза альдегидов показал, что в этом процессе образуются карбоновые кислоты, сопутствующие формированию дисперсной фазы [7]. Выполненное нами исследование химического состава газовых и аэрозольных продуктов фотолитза формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида показало, что соединения, содержащие карбоксильную группу, присутствуют как в газе, так и в аэрозольной фазе. В газовой фазе обнаружены муравьиная, уксусная, надуксусная кислоты, а в случае бензальдегида, кроме того, пропионовая и бензойная кислоты. В аэрозольных продуктах во всех случаях идентифицированы уксусная и надуксусная кислоты, а в случае бензальдегида — алкокси-замещенные производные бензойной кислоты. Опыты с добавками небольших количеств паров муравьиной и уксусной кислот к газообразным альдегидам перед фотолитзом показали, что органические кислоты усиливают аэрозолеобразование в парах формальдегида, а для ацетальдегида играют роль инициаторов дополнительных каналов фотонуклеации. Наблюдаемая эффективность такого инициирования зависит от соотношения кислотно-иницируемого пути аэрозолеобразования и собственно полимери-

зации альдегида. Например, для ацетальдегида, который эффективно полимеризуется с образованием аэрозоля при фотолитзе в инертном газе, добавки муравьиной кислоты уменьшают общую концентрацию образующихся аэрозольных частиц, поскольку подавляют этот эффективный канал, направляя реакцию по пути образования кислородсодержащих продуктов. В случае же формальдегида добавки паров муравьиной кислоты приводят к резкому (почти на два порядка) увеличению концентрации образующихся аэрозольных частиц. При этом в составе аэрозольного продукта муравьиная кислота не обнаруживается, зато присутствуют кислоты с числом атомов углерода более трех.

Кинетика накопления карбоновых кислот ($RCOOH$) и надкислот ($RCOOOH$) в аэрозольных продуктах фотолитза альдегидов хорошо описывается в рамках достаточно простой последовательности элементарных химических стадий. Ниже приведены стадии, описывающие фотоокисление ацетальдегида в атмосфере. Концентрации свободных радикалов в расчетах выбирались на уровне значений, типичных для загрязненной городской атмосферы ($[OH] \sim 10^5\text{--}10^6$ и $[HO_2] \sim 10^7\text{--}10^9 \text{ см}^{-3}$):



Ниже приведены концентрации уксусной и надуксусной кислот, найденные в опытах при концентрации ацетальдегида в исходной газовой смеси $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и для сравнения — концентрации, рассчитанные по описанному механизму.

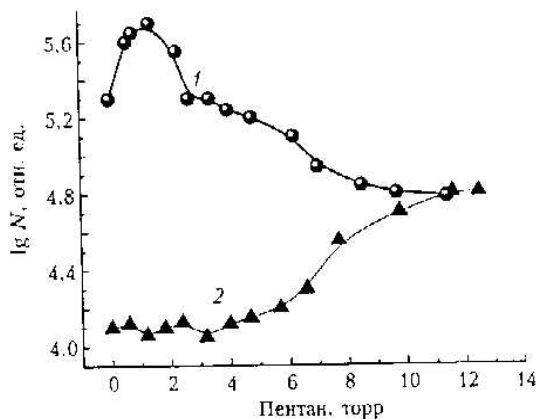
Соединение	Концентрация, см^{-3}	
	измеренная	расчетная
CH_3COOH	$2 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16}$
CH_3COOOH	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$

Полученное соответствие экспериментальных и расчетных результатов можно охарактеризовать как полуколичественное. Таким образом, расчет и эксперимент показывают, что вкладом альдегидов в образование нанодисперсного органического аэрозоля с кислотной компонентой в атмосфере нельзя пренебрегать.

Диоксид серы

В нижних слоях атмосферы концентрация SO_2 составляет около 0,5 ppb, возрастая в условиях загрязнения, например, продуктами сгорания сернистых топлив. Кроме SO_2 , в воздухе городов обнаружены сульфоновые и сульфидные кислоты [8]. В натуральных наблюдениях нами было показано, что, хотя в целом повышенные концентрации SO_2 и кислотные осадки не характерны для атмосферы Сибири, в промышленных районах часты эпизоды локального загрязнения воздуха диоксидом серы. Так, в Новосибирске отмечались концентрации SO_2 ~ 30 ppb. Для лабораторного моделирования аэрозолеобразования при фотоллизе SO_2 мы использовали диапазон повышенных концентраций (0,2–14 торр), поскольку при меньших концентрациях был затруднен химический анализ продуктов, имеющих малый выход (именно они оказались предшественниками аэрозолей).

Было показано, что размеры и концентрации аэрозолей, образующихся при фотоллизе диоксида серы, зависят от дозы облучения УФ-светом, концентраций не только самого диоксида серы, но и таких экологически значимых примесей, как озон, алканы (пропан, *n*-бутан, *n*-пентан), перекись водорода, вода, кислород. Например, зависимость концентрации аэрозолей от концентрации пентана при фотоллизе смеси SO_2 с пентаном в инертном газе и в присутствии кислорода показана на рисунке.



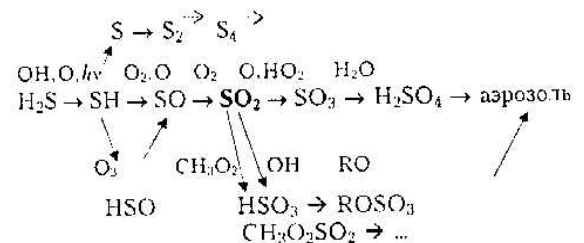
Зависимость концентрации аэрозолей при фотоллизе смеси SO_2 с пентаном в гелии (1) и в воздухе (2)

Изучение динамики аэрозолеобразования диоксида серы в лабораторных опытах, моделирующих основные черты фотонуклеации в натуральных экспериментах, показало, что кинетику фотонуклеации SO_2 в лабораторных экспериментах можно

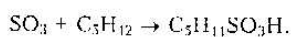
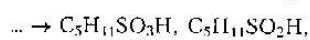
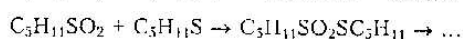
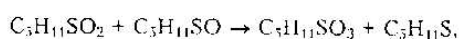
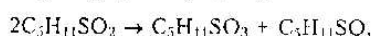
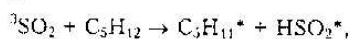
описать в рамках коагуляционной модели Смолуховского с постоянным источником конденсирующихся продуктов («мономеров»). Для кинетических кривых типично присутствие двух участков. На начальном этапе фотохимического зародышеобразования наблюдается резкая степенная зависимость концентрации наночастиц от интенсивности или времени УФ-облучения реагентов (в общем случае – дозы облучения). Второй этап собственно коагуляции уже существующих фотоаэрозолей характеризуется небольшим тангенсом наклона кривых. Из кинетических зависимостей рассчитаны скорость генерации частиц и число мономеров в минимальных детектируемых измерительной аппаратурой наночастицах ($n_{\min} = 5 \pm 10$). Измерения кислотности отобранных аэрозольных проб показали, что pH меняется от 1,5 до 4,5 в разных случаях в зависимости от химического состава газовой смеси. Таким образом, не только в натуральных экспериментах, но и в модельных лабораторных опытах доказана сильная кислототобразующая способность диоксида серы при фотонуклеации.

Исследования динамики появления фотоаэрозолей в зависимости от концентрации озона показали сложность влияния озона на фотонуклеацию SO_2 . Наблюдались случаи как ингибирования, так и промотирования фотонуклеации озоном в зависимости от присутствия других примесей в реакторе.

Поскольку SO_2 попадает в атмосферу не только в составе первичных выбросов, но и образуется при атмосферном окислении сероводорода и органических сульфидов, присутствующих в виде примесей в природном газе, было исследовано влияние алканов – аналогов газового топлива (пропан, бутан, пентан) на фотонуклеацию SO_2 . Было обнаружено, что эффективность фотонуклеации SO_2 в присутствии алканов возрастает в 10–100 раз, в зависимости от других параметров реагирующей системы. Последовательность влияния алканов такова: пропан < *n*-бутан < *n*-пентан. Это соответствует ожидаемому влиянию алканов, исходя из их реакционной способности и летучести фотопродуктов в аэрозольной фазе – найденных органических сульфидных и сульфокислот. Составлена схема фотохимического механизма фотонуклеации SO_2 на уровне элементарных стадий, начиная от электронно-возбужденного (УФ-светом с длиной волны < 310 нм) состояния SO_2^* и заканчивая фотопродуктами – серной и пропансульфиновой и сульфоновой кислотами. По результатам расчета были составлены схемы для иллюстрации механизмов образования SO_2 и кислот в этой системе:



Химический анализ аэрозоля, образующегося при фотоллизе смеси SO_2 с пентаном, показал присутствие сульфоновых, сульфоновых кислот и тиоэфиров. Образование таких серосодержащих органических соединений качественно верно описывается приведенной схемой. Аналогичные схемы были составлены для превращений с участием пропана, бутана. Первой стадией взаимодействия диоксида серы с углеводородами следует считать реакцию электронно-возбужденного триплетного диоксида серы $^3\text{SO}_2$, образующегося при фотоллизе SO_2 . Процесс взаимодействия с пентаном можно описать следующими стадиями:



Численный расчет по предложенной модели показывает, что при концентрации $\text{SO}_2 \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ концентрация сульфоновых кислот в продуктах реакции достигает 10^{12} см^{-3} .

Качественное соответствие результатов расчета с наблюдаемыми концентрациями показывает перспективность такого подхода для объяснения экспериментальных результатов как при натурном наблюдении, так и в лабораторных опытах.

Заключение

Выполнен мониторинг содержания альдегидов и диоксида серы в воздухе Новосибирска. В лабораторных и численных экспериментах изучены закономерности образования аэрозолей из газовых предшественников — диоксида серы и альдегидов, загрязняющих воздух городов — в условиях облучения УФ светом. Проанализирован состав возникающих аэрозолей, в которых найдены кислоты, способствующие нуклеации.

На основе лабораторного и численного моделирования предложен фотохимический механизм образования кислотной компоненты аэрозолей из диоксида серы, ацетальдегида и бензальдегида с участием свободных радикалов. Показано, что высокая химическая активность альдегидов связана с фотоактивностью карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, способст-

вующей образованию органического аэрозоля в атмосфере. Для диоксида серы возбуждение светом приводит к цепочке превращений вплоть до образования серной кислоты и сульфокислот. Ожидаемые на основе численных расчетов концентрации кислот качественно согласуются с наблюдаемым содержанием кислот в составе аэрозолей.

Таким образом, сочетание натурных измерений с модельными опытами и расчетами позволило объяснить возникновение кислотной составляющей аэрозолей, формирующихся в условиях фотосмога с повышенным содержанием альдегидов и диоксида серы. Работа расширила фундаментальные знания о механизмах образования кислотных выпадений, что поможет прогнозировать ожидаемые последствия антропогенной нагрузки серосодержащими примесями и альдегидами. Учет фотохимического фактора взаимодействия выбросов в городской атмосфере повысит результативность предложенного подхода к изучению причин, влияющих на уровень аэрозолей в городах, что позволяет надеяться на повышение качества экологического прогноза.

Авторы благодарят проф. д.ф.-м.н. В.В. Пененко и к.т.н. А.В. Кейко за предоставленные программы для численного моделирования.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 130 «Экологические проблемы городов Сибири».

1. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Формальдегид в воздухе Новосибирского академгородка в 1990–1992 гг. // Ж. эколог. химии. 1994. Т. 3. № 1. С. 29–34.
2. Dubtsov S.N., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. Kinetics of aerosol formation during tungsten hexacarbonyl photolysis // J. Aerosol Sci. 2000. V. 31. N 5. P. 509–518.
3. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г., Дубцова Ю.Ю. Координационные взаимодействия кадмия с органическими лигандами: хроматографический анализ // Экол. химия. 2004. Т. 13. № 1. С. 3–5.
4. Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., Frizzel D.H. NIST Standard Reference Database 17. Version 2Q 98.
5. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change. J. Wiley, New York, 1997. 1308 p.
6. Скубневская Г.И., Дубцов С.Н., Дульцева Е.И. Особенности влияния озона на кинетику фотонуклеации паров формальдегида и ацетальдегида // Оптика атм. и океана. 1997. Т. 10. № 6. С. 687–692.
7. Дульцева Г.Г., Скубневская Г.И., Дубцов С.Н. Карбоновые кислоты как ключевые молекулы при фотонуклеации альдегидов в газовой фазе // Оптика атм. и океана. 2001. Т. 14. № 6–7. С. 613–615.
8. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 351 с.

G.I. Skubnevskaya, S.N. Dubtsov, G.G. Dulitseva, E.N. Dulitsev. Photochemical formation of acid aerosols in the atmosphere as a factor determining its ecological status.

To study the processes of formation of acid aerosols in the atmosphere, we apply a complex approach, which combines the field measurements of the concentrations of reactive atmospheric admixtures with the laboratory modeling and numerical simulation of the photochemical mechanism of reactions and the aerosol-forming capability of some components (aldehydes, sulfur dioxide, ozone, alkanes). The data are obtained using high-sensitivity methods for analysis of secondary transformations of substances in the atmosphere and in the laboratory modeling. To interpret the results, we employ information databases on the kinetics of atmospheric reactions at the level of elementary chemical stages. The efficiency of this approach is demonstrated for the purpose of environmental forecast for the formation of acid components of atmospheric aerosol considered as an example.