

УДК 541.144:547.44+551.51

Вклад фотоокисления альдегидов в образование атмосферного органического аэрозоля

Г. Г. ДУЛЬЦЕВА, С. Н. ДУБЦОВ, Г. И. СКУБНЕВСКАЯ

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: dultseva@ns.kinetics.nsc.ru*

Аннотация

Исследован процесс образования аэрозолей при фотолизе альдегидов. Показано, что альдегиды в атмосфере служат эффективным источником органического аэрозоля. Проведены натурные измерения содержания альдегидов в городской атмосфере; охарактеризованы масштабы процессов аэрозолеобразования. Установлено, что для адекватной оценки экологических последствий загрязнения атмосферы органическими соединениями необходимо учитывать возможность фотохимического аэрозолеобразования.

Ключевые слова: альдегиды, фотохимическое аэрозолеобразование, малые газы, составляющие атмосферы

ВВЕДЕНИЕ

Проблема качества атмосферного воздуха привлекает большое внимание исследователей в связи с ростом индустриального загрязнения и, как следствие, ухудшением качества жизни. Наиболее сложны и наименее изучены процессы, протекающие с участием малых органических составляющих атмосферы. В то же время органические микропримеси играют большую роль во многих глобальных процессах, например в формировании радиационного баланса и окислительной способности атмосферы.

Содержание основного органического соединения атмосферы – метана – составляет $4.8 \cdot 10^3$ Тг, годовой поток оценивается приблизительно в $0.5 \cdot 10^3$ Тг, или 0.7 % от общей эмиссии летучих соединений углерода [1]. Атмосферная концентрация неметановых углеводородов в тропосфере достигает $1\text{--}2$ млн⁻¹. Существенную долю в них составляют продукты неполного окисления углеводородов – карбонильные соединения ($R_1R_2C=O$). Из-за экотоксичности карбонилы относятся к приоритетным загрязнителям, требующим всестороннего изучения. Среди карбониллов основное внимание уделяется простейшим альдегидам, как наиболее распространенным примесям, преобладающим в

выбросах предприятий топливно-энергетического комплекса и автотранспорта. Считается, что на долю автомобильного транспорта приходится 55–75 % от общего объема выброса альдегидов. В выхлопных газах дизельных двигателей преобладают формальдегид и ацетальдегид. Двигатели, работающие на этаноле, выбрасывают преимущественно ацетальдегид [2]. Кроме того, в выхлопных газах содержится бензальдегид, причем с внедрением новых систем дожигания и бессвинцовых антидетонаторов его содержание в выхлопных газах растет [2]. Концентрация в воздухе формальдегида – широко распространенного и наиболее токсичного карбонила – варьирует от 0.02 до 100 млрд⁻¹. В воздухе фоновых районов концентрация H_2CO составляет 0.02–3 млрд⁻¹, а в условиях загрязненной атмосферы городов при фотохимическом смоге она может достигать 200 млрд⁻¹ [3, 4].

Альдегиды оказывают многообразное токсическое действие на живые организмы. Так, постоянное вдыхание формальдегида приводит к развитию астмы и другим нарушениям легочных функций. При остром воздействии формальдегида на организм проявляются такие симптомы, как раздражение глаз, головные боли, нарушение дыхания, раздражение верхних дыхательных путей, гнойный

ринит, бронхопневмония. Хроническое воздействие проявляется такими симптомами, как аллергические реакции, нарушения легочных функций, генотоксичность (тератогенность, мутагенность), канцерогенность.

Известно, что токсическое действие формальдегида существенно усиливается при сочетании его с фенолом, диметилдиоксаном, карбофосом, пероксидом водорода, а также при наличии УФ-излучения. Сочетание канцерогенных и иммунодепрессивных свойств ставит формальгид в ряд особо опасных для человека веществ [5].

Альдегиды – фотоактивные соединения. Под воздействием солнечного света они способны разлагаться с образованием короткоживущих свободных радикалов: $RCHO + h\nu \rightarrow R^\bullet + \bullet CHO$ ($\lambda_{\text{полл}} = 290\text{--}330\text{ нм}$). Вследствие этого происходит разветвление процессов фотоокисления органических соединений в атмосфере и образуются новые высокотоксичные компоненты, например пероксиацилнитраты.

Исследования, проведенные в конце прош-лого века, показали, что в атмосферных условиях из органических соединений разных классов образуются аэрозоли. Иницирующую роль при этом оказывает солнечный свет. Согласно данным термодинамических расчетов [3], высоколетучие простейшие альдегиды не способны к аэрозолеобразованию. Однако наши эксперименты показали, что УФ-облучение альдегидов стимулирует образование аэрозолей, в частности формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида [6–8]. Обнаружено, что под действием света легколетучие алифатические альдегиды по своей способности образовывать аэрозоли при фотолизе в области максимума поглощения карбонильной группы (298–330 нм) сопоставимы с представителями класса ароматических альдегидов.

В данной работе приведены результаты изучения кинетики фотонуклеации альдегидов и численного моделирования этого процесса, а также результаты натурных измерений содержания альдегидов в воздухе Новосибирского научного центра (ННЦ). На основании натурных данных и измеренных нами значений выхода аэрозолей при фотоокислении альдегидов определено количество атмосферного аэрозоля в глобальном масштабе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны самые распространенные в атмосфере представители класса альдегидов – формальдегид, ацетальдегид и бензальдегид. Альдегиды очищали перед опытами перегонкой в инертной атмосфере. Фотолиз паров альдегидов (при парциальном давлении 3–4000 Па) проводили в потоке газа-носителя при атмосферном давлении и комнатной температуре в фотохимическом кварцевом реакторе. Источником света служила ртутная лампа среднего давления ДРШ-500. Газ-носитель – аргон, воздух, искусственный воздух (смесь азота и кислорода). Кинетику аэрозолеобразования и спектры распределения образующихся аэрозольных частиц по размерам исследовали с помощью установки на базе диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА). Диапазон регистрируемых размеров частиц составлял 2–100 нм [6]. Состав и свойства аэрозольных и газовых продуктов фотолиза изучали с использованием УФ-, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, жидкостной и газовой хроматографии, методов качественного химического анализа. Короткоживущие свободные радикалы (КСР), возникающие в реакционных смесях, идентифицированы методом спин-ловушек с использованием специально синтезированных нитронов [6]. Особое внимание уделено выяснению вопроса о влиянии карбоновых кислот, обнаруженных в газовых продуктах фотолиза альдегидов, на эффективность процесса аэрозолеобразования.

Численное моделирование кинетики аэрозолеобразования проводили по коагуляционной модели Смолуховского в приближении свободномолекулярного режима столкновений кластеров, используя экспериментально измеренные концентрации и спектры размеров аэрозольных частиц. Скорость генерации конденсирующихся продуктов (“мономеров”) определяли путем сопоставления экспериментально полученных кинетических кривых с расчетными [6]. Для определения выхода аэрозольных продуктов полученные таким образом скорости генерации мономеров сравнивали с измеренной скоростью фотолиза исходного альдегида. Кинетику газозофазных превращений альдегидов на уровне элементар-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики продуктов фотолиза альдегидов в воздухе

Характеристика	Формальдегид	Ацетальдегид	Бензальдегид
Выход аэрозоля	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}
Размер частиц, нм	3–8	5–12	15–30
Газовые продукты	НСООН, НСОООН	НСООН, CH_3COOH , CH_3COOON	$(\text{CHO})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$
Аэрозольные продукты	–СООН	–СООН, –СОООН	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_n$
КСР*	НСО	CH_3O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$

*КСР – короткоживущие свободные радикалы.

ных стадий рассчитывали с помощью специального алгоритма, используя электронную базу кинетических данных [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторное исследование фотонуклеации альдегидов

Общее свойство изученных альдегидов – это их способность генерировать аэрозоли только под действием УФ-облучения в области радикального распада ($\lambda < 330$ нм), как в инертном газе, так и в воздухе. Без облучения и при фотолизе светом с большей длиной волны образования аэрозоля не происходило.

В табл. 1 приведены данные по концентрациям и размерам аэрозольных частиц, составу газовых и аэрозольных продуктов, а

также структуре КСР, идентифицированных при фотоокислении альдегидов.

Обнаружение КСР (НСО, CH_3O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) в ходе фотолиза свидетельствует о свободнорадикальном механизме аэрозолеобразования альдегидов.

Необходимо отметить, что образование аэрозольных частиц характеризуется очень низкими выходами (10^{-5} – 10^{-7}) и малыми размерами образующихся частиц (3–30 нм). В связи с этим фотонуклеацию альдегидов можно исследовать только с помощью специальной техники, разработанной в ИХКГ СО РАН, – диффузионного спектрометра аэрозолей.

На рис. 1 показана зависимость концентрации аэрозольных частиц от времени облучения паров бензальдегида при различном содержании кислорода в смеси.

Видно, что кислород оказывает слабое влияние на кинетику аэрозолеобразования бензальдегида. Однако химический состав газовых и аэрозольных продуктов, образующихся в присутствии кислорода, резко отличается от такового для инертной атмосферы [6]. Фоторазложение альдегидов в присутствии кислорода приводит к образованию легко конденсирующихся продуктов, прежде всего карбоновых кислот, а также соединений пероксидной природы – надкислот, органических гидропероксидов, пероксидов различного состава. Для фотолиза ацетальдегида в воздухе такие соединения служат непосредственными предшественниками аэрозоля. На рис. 2 показаны экспериментальные данные по выходу муравьиной кислоты НСООН и надкислоты НСОООН в реакционной смеси при фотолизе ацетальдегида в зависимости от времени фотолиза.

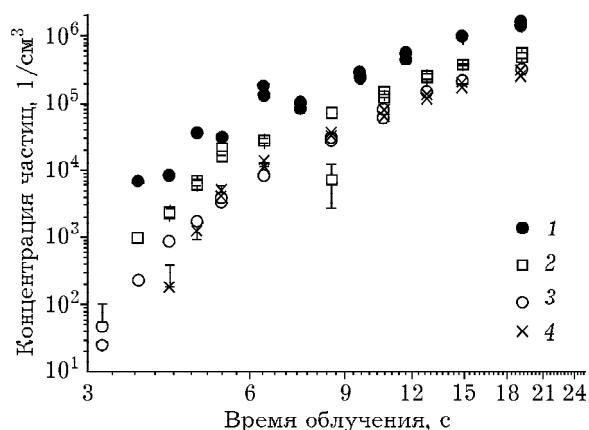


Рис. 1. Зависимость концентрации аэрозольных частиц от времени фотолиза бензальдегида при различном содержании кислорода в смеси. Состав смеси: 1 – 100 % N_2 , 2 – 72 % N_2 + 28 % O_2 , 3 – 57 % N_2 + 43 % O_2 , 4 – 44 % N_2 + 56 % O_2 .

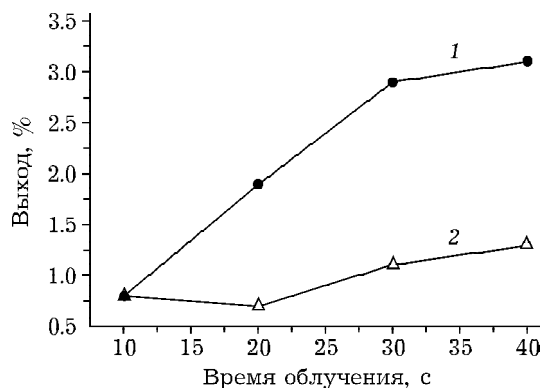


Рис. 2. Выходы НСООН (1) и НСОООН (2) в реакционной смеси в зависимости от времени облучения при фотолитии ацетальдегида.

В случае формальдегида образование аэрозоля наблюдалось только при фотолитии H_2CO в воздухе. Среди газовых продуктов обнаружены муравьиная и уксусная кислоты, способные взаимодействовать со многими компонентами реакционной системы и оказывать влияние на нуклеацию компонентов. Для выяснения роли этих кислот в фотонуклеации альдегидов проведены эксперименты с их добавками в поток реакционной смеси до и после фотолитии. Установлено, что введение паров муравьиной кислоты в поток реакционной смеси (формальдегид + аргон) до ее поступления в реактор приводит к образованию аэрозоля при фотолитии. Напомним, что при фотолитии формальдегида в аргоне без добавок кислоты образования дисперсной фазы не наблюдалось. Следовательно, муравьиная кислота участвует в газофазных реакциях, которые приводят к образованию

аэрозолей. По-видимому, эти реакции протекают после фоторазложения формальдегида на свободные радикалы, поскольку без фотолитии H_2CO муравьиная кислота не приводит к появлению аэрозоля. Не исключено, что муравьиная кислота служит источником дополнительных атомов кислорода, способствующих уменьшению летучести продуктов и, тем самым, переходу в дисперсную фазу.

На основании констант скорости [9] элементарных процессов взаимодействия фотохимически генерируемых свободных радикалов с компонентами реакционной смеси можно рассчитать выходы разнообразных продуктов, в том числе и конденсирующихся — непосредственных источников аэрозоля. Обобщенная схема превращений органических соединений при фотоокислении углеводородов в атмосфере показана на схеме 1. Видно, что фотоокисление углеводородов служит важным источником альдегидов в атмосфере. Ниже приведена последовательность стадий превращений на примере формальдегида:

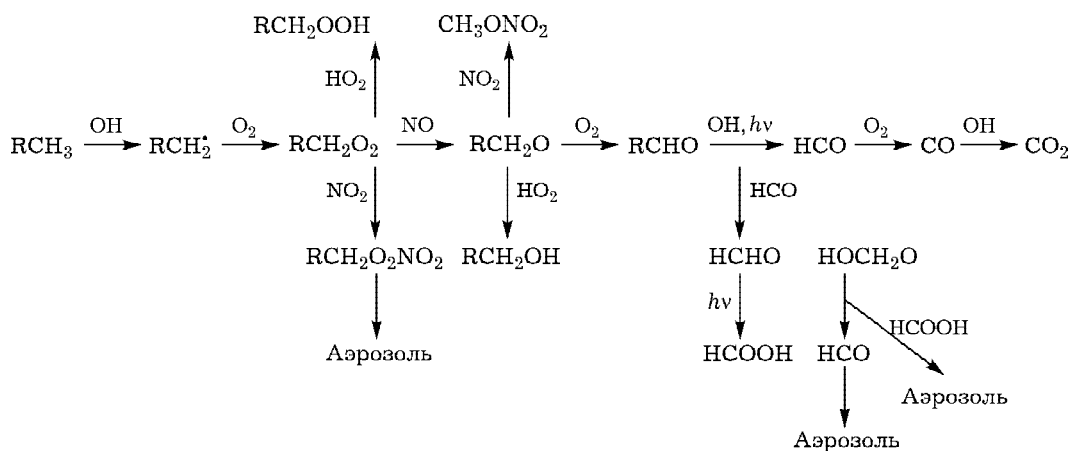
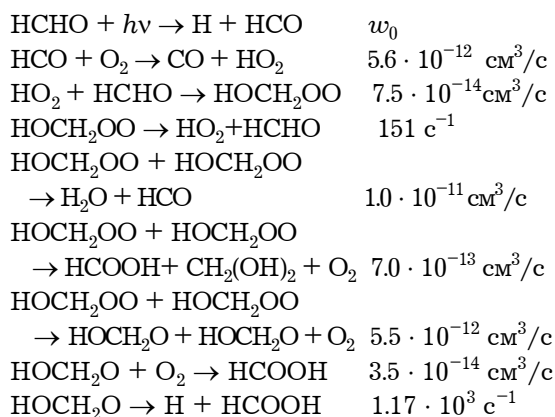


Схема 1.

Расчеты показали, что по мере накопления муравьиной кислоты резко возрастает скорость образования конденсирующихся продуктов и реакция приобретает автокаталитический характер.

В случае ацетальдегида при фотолизе в аргоне концентрация аэрозольных частиц оказалась в 100 раз выше по сравнению с таковой для фотолиза в воздухе. С использованием методов ВЭЖХ и ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии установлено, что аэрозоль, полученный в аргоне, состоит из тетрамеров ацетальдегида, а полученный в воздухе – из кислородсодержащих компонентов, включающих и карбоксильную группу, с примесью надкислот.

Введение паров муравьиной или уксусной кислот ($\sim 10^{15}$ см⁻³) в поток CH_3CHO + аргон до фотолиза приводит к уменьшению концентрации образующихся частиц в 2.5–4 раза по сравнению с концентрацией частиц, образующихся при фотолизе без добавок кислот. Кроме того, состав аэрозольных продуктов изменяется. Добавление кислоты в поток CH_3CHO в воздухе не влияет на концентрацию аэрозолей, образующихся при фотолизе. Этот факт говорит о том, что влияние карбоновых кислот при фотоокислении формальдегида и ацетальдегида носит различный характер. В случае формальдегида в аргоне кислоты выступают как дополнительные инициаторы полимеризации. Напротив, для ацетальдегида в аргоне кислоты служат альтернативными реагентами, направляющими реакцию в сторону образования летучих пероксидных соединений.

Таким образом, газовые продукты фотолиза альдегидов – карбоновые кислоты – способны действовать двояко: как инициировать полимеризацию, так и усиливать фотоокисление альдегидов до образования более летучих продуктов.

Альдегиды в выбросах автомобильного транспорта и предприятий теплоэнергетики

Помимо лабораторных экспериментов, позволивших изучить фотохимическое образование аэрозолей из альдегидов, нами выполнены натурные измерения содержания альдегидов в воздухе ННЦ для опреде-

ления масштабов загрязнения воздуха альдегидами [7].

Содержание формальдегида служит критерием качества воздуха в глобальном, региональном и локальном масштабах [5]. По данным многолетних наблюдений, в воздухе Новосибирска содержание формальдегида зачастую превышает уровень предельно допустимых концентраций, создавая опасные экологические ситуации [7].

Как отмечалось выше, процессы сжигания углеводородного топлива (предприятия теплоэнергетики и автотранспорт) играют роль основных источников первичного поступления альдегидов в атмосферу. Например, теплоэлектростанция, обслуживающая Новосибирский академгородок, в начале 1990-х годов была переведена на газовое топливо, поэтому необходимо было измерить уровень альдегидов в выбросах станции. Известно, что при переходе с угля или мазута на газ может увеличиться выброс альдегидов, если режим горения не будет оптимизирован. Согласно данным [11], в условиях неполного сгорания топлива относительный выход альдегидов в пламени углеводородов может достигать 0.4–0.5. Действительно, наши измерения показали, что в выбросах теплоэлектростанции, работающей на газе, даже после очистки концентрация формальдегида в выбросах остается высокой (до 1.6 мг/м³).

Кроме того, нами измерено содержание альдегидов в выхлопах автотранспорта для оценки этого источника загрязнения альдегидами воздуха ННЦ. Совместно с Институтом катализа СО РАН в рамках “Экологической программы Новосибирского научного центра” нами проведены измерения концентрации формальдегида в выхлопных газах автобусов при разных режимах работы двигателя (на холостом ходу, при половинной нагрузке и полной нагрузке). На рис. 3 приведены данные по усредненному содержанию альдегидов в зависимости от режима работы двигателя. Усреднение проводилось по данным 170 опытов, в которых измерялось содержание углеводородов, альдегидов и оксидов азота в выхлопах 55 автомобилей. Обнаружено, что наибольшее количество альдегидов образуется при работе двигателя в режиме холостого хода, а также при торможении. Это со-

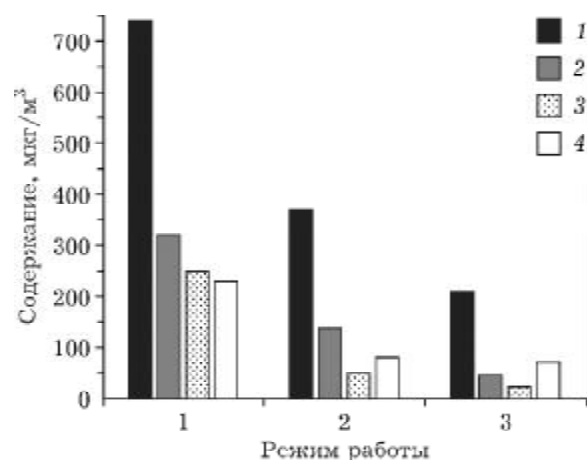


Рис. 3. Содержание альдегидов в выхлопных газах двигателей при разных режимах работы двигателя: 1 – холостой ход, 2 – режим торможения, 3 – равномерное движение.

гласуется с полученными ранее данными о том, что в городской атмосфере создаются локально высокие концентрации альдегидов в районе остановок, перекрестков, а также при скоплении большого количества машин (автомобильные пробки).

Выполненный мониторинг содержания формальдегида в воздухе на автомагистралях ННЦ выявил корреляцию этих данных с натурными наблюдениями. Наибольшие концентрации формальдегида зафиксированы на перекрестках и у светофоров, где двигатели работают в неблагоприятных режимах. Мониторинг альдегидов позволил определить наиболее экологически неблагоприятные ситуации в течение суток в разные сезоны года. Наиболее опасными оказались безветренные солнечные летние дни, когда над ННЦ формируется токсичный фотохимический смог [7, 8]. В этих условиях, когда концентрации альдегидов достигают $150\text{--}200\text{ млрд}^{-1}$, альдегиды легко вступают в реакции с разнообразными компонентами атмосферы, что приводит к образованию чрезвычайно токсичных продуктов, например пероксиацилнитратов, способных поражать легкие, вызывать респираторные заболевания.

Сопоставление полученных результатов с данными медицинских наблюдений показало, что наблюдавшееся в Новосибирске непрерывное возрастание концентрации формальдегида, начиная с 1984 г., привело к возрастанию заболеваемости раком легких почти в

два раза, а в 1987 г. среди раковых заболеваний рак легких занял первое место [4].

Отметим, что снижение содержания загрязнителей в выхлопах автотранспорта представляет собой серьезную техническую и экологическую проблему. Так, попытки снизить содержание оксида углерода (II) в выхлопах могут приводить к резкому увеличению содержания продуктов неполного окисления топлива (формальдегида, органических пероксидов). Использование каталитических дожигателей позволяет резко снизить выход карбониллов, но только при условии оптимизации режима работы двигателя автомобиля. Для минимизации выбросов карбониллов необходимо проводить контроль избытка воздуха, температуры горения и оптимизировать конструкции топок, обеспечивающих тесный контакт топлива с окислителем [12].

Выход продуктов в виде аэрозолей при фотонуклеации определен на основании данных о содержании альдегидов в автомобильных выхлопах. Несмотря на преобладание формальдегида и ацетальдегида, наибольший вклад в образование аэрозоля вносят ароматические альдегиды, поскольку выход аэрозоля при их фотолизе оказался на несколько порядков больше по сравнению с таковым для алифатических альдегидов. Таким образом, бензальдегид представляет собой наиболее потенциально опасный источник возникновения аэрозолей в городском воздухе под действием солнечного света.

Альдегиды в атмосфере как предшественники аэрозолей

Количественные данные о переходе продуктов фотолиза альдегидов в аэрозольную фазу позволяют оценить возможный вклад этого процесса в образование органического аэрозоля в глобальном масштабе. Суммарное поступление углеводородов в атмосферу от природных и антропогенных источников составляет $460\text{--}1110\text{ Мт/год}$ (в пересчете на метан) [10]. При атмосферном фотоокислении из такого количества углеводородов может образоваться $14\text{--}330\text{ Мт/год}$ альдегидов (в пересчете на формальдегид). С учетом выхода фотохимического аэрозолеобразования альдегидов масса образующихся аэрозольных

частиц составит 140–3300 т/год. Кроме того, ежегодно нарастает поступление альдегидов в качестве первичных загрязнителей атмосферы, поскольку они содержатся в выбросах предприятий электро- и теплоэнергетики, а также в выхлопных газах автотранспорта. Суммарную мощность этого источника трудно охарактеризовать количественно, но, судя по тому, что содержание формальдегида в столбе воздуха (в Северном полушарии) оценивается в $1 \cdot 10^{15}$ молекул/см², объемы поступающих альдегидов в десятки раз превысят объемы поступления формальдегида (как промежуточного продукта окисления углеводородов). Таким образом, очевидно, что альдегиды в атмосфере представляют собой мощный источник органического аэрозоля в глобальном масштабе. Кроме того, альдегиды присутствуют в газообразных выделениях растений. При наличии в молекуле ароматического альдегида кислородсодержащих заместителей возможно образование летучих хелатных комплексов таких альдегидов с тяжелыми металлами, поступающими в растения из почвы в условиях антропогенного загрязнения. Изучение механизмов аэрозолеобразования при фотоокислении таких комплексов позволит оценить экологическую опасность, связанную с образованием металло-содержащего органического аэрозоля с частицами нанометровых размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формальдегид, ацетальдегид и бензальдегид способны при фоторазложении под действием ультрафиолетового излучения Солнца приводить к образованию аэрозолей с размерами нанометрового диапазона. Выход аэрозолей составляет 10^{-3} – 10^{-7} от количества фотолизированного альдегида. Изучены состав газовых и аэрозольных продуктов, а также влияние продуктов фотолиза альдегидов – газообразных муравьиной,

уксусной, надмуравьиной и других кислот – на эффективность фотонуклеации. Предложен механизм аэрозолеобразования на уровне элементарных химических стадий, выполнены численные расчеты кинетики процесса и кинетики фотохимического аэрозолеобразования альдегидов, оценен выход аэрозолей.

Натурные измерения содержания альдегидов в выбросах теплоэлектростанции и автотранспорта показали, что переход предприятий теплоэнергетики с угля на газовое топливо может приводить к увеличению содержания альдегидов в выбросах. На основании совокупности лабораторных и натурных измерений определена аэрозолеобразующая способность альдегидов в глобальном масштабе.

Работа поддержана РФФИ (грант 08–05–00727).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. И. Исидоров, Органическая химия атмосферы, Химия, С.-Петербург, 1992, 288 с.
- 2 L. J. Marnett, Health Effects of Aldehydes and Alcohols in Mobile Source Emissions, in: Air Pollution, the Automobile and Public Health, in A. Y. Watson, R. R. Bates, D. Kennedy (Eds.), National Acad. Sci. Press, Washington D. C., 1988.
- 3 J. H. Seinfeld, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley, New York, 1986.
- 4 Г. И. Скубневская, Г. Г. Дульцева, Загрязнение атмосферы формальдегидом: Аналит. обзор, изд. ГПНТБ, Новосибирск, 1994, 70 с.
- 5 G. Arfi, E. Renacco, A. M. Pauli *et al.*, Man and His Ecosystem, Proc. 8th World Clean Air Congress, Amsterdam, 1989, vol. 1, pp. 351–356.
- 6 G. I. Skubnevskaya, S. N. Dubtsov, E. N. Dultsev *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11393.
- 7 Г. И. Скубневская, Г. Г. Дульцева, С. Н. Дубцов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 875.
- 8 Г. И. Скубневская, С. Н. Дубцов, Г. Г. Дульцева, Е. Н. Дульцев, *Оптика атмосферы и океана*, 18, 8 (2005) 684.
- 9 NIST Chemical Kinetics Database, Windows version 2Q98, National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data, Gaithersburg, MD 20899.
- 10 Атмосфера: Справочник, Гидрометеиздат, Ленинград, 1991, с. 464.
- 11 Окружающая среда и экологическая обстановка в Новосибирском научном центре, Под ред. В. Д. Ермикова, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1995, с. 5–22.
- 12 Г. И. Ксандопуло, Химия пламени, Химия, Москва, 1980, 256 с.