

УДК 541.144 + 551.510.42

Природные и антропогенные источники органического аэрозоля в атмосфере: кинетика и механизм образования в условиях лесостепной зоны Западной Сибири

Т.В. Кобзева, Г.Г. Дульцева[✉], С.Н. Дубцов,
М.Е. Стекленева*

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3*

Поступила в редакцию 13.02.2024;
после доработки 03.04.2024;
принята к печати 04.04.2024

Исследован вклад карбонильных соединений в образование атмосферного органического аэрозоля в присутствии типичных загрязнителей городской атмосферы. Альдегиды и кетоны, поступающие в атмосферу из природных и антропогенных источников, идентифицированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Натурные измерения проведены на территории Новосибирского научного центра и в прилегающих лесных массивах. Обнаружено, что при переносе типичных газообразных загрязнителей городского воздуха (оксиды азота, озон) в воздух лесных массивов, а биогенных соединений (алкенов, альдегидов) на территорию города резко меняются кинетика и механизм образования органического аэрозоля по сравнению с процессами в типичной городской атмосфере. Так, в присутствии озона выход аэрозольных продуктов фотонуклеации формальдегида, ацетальдегида и пропаналя увеличивается в 4–8 раз, а бензальдегида и акролеина уменьшается в 5 и 30 раз соответственно, тогда как для ароматических замещенных альдегидов и фурфурала выход аэрозоля увеличивается незначительно (до 30%). Полученные результаты позволяют проводить количественные оценки мощности природных и антропогенных источников органического аэрозоля в условиях лесостепной зоны Западной Сибири и прогнозировать биологическое действие образующегося аэрозоля при разных сочетаниях выбросов.

Ключевые слова: химия атмосферы, альдегиды, фотонуклеация, механизм аэрозолеобразования, кинетическое моделирование; atmospheric chemistry, aldehydes, photonucleation, aerosol formation mechanism, kinetic simulation.

Введение

Образование аэрозоля при атмосферном фотоокислении разнообразных органических соединений представляет собой многостадийный и многокомпонентный процесс, роль которого в химии атмосферы активно исследуется как в локальных масштабах на различных территориях, так и с точки зрения глобальных эффектов [1]. Механизмы химических процессов, непосредственно инициирующих переход газ — частица, определяются не только наличием фотоактивных компонентов, но и реакционной способностью окисляющихся соединений, активностью окислителей, соотношениями кислотных и основных компонентов, поэтому первым шагом в изучении

механизмов аэрозолеобразования является анализ состава органических соединений, присутствующих в нижней тропосфере, а также выявление источников этих соединений. В условиях близкого расположения биогенных источников и источников типичных загрязнителей городского воздуха создаются благоприятные условия для дополнительных взаимодействий между этими соединениями с образованием большого количества кислородсодержащих предшественников аэрозольных продуктов. Для оценки вклада таких процессов в образование атмосферного органического аэрозоля в локальном, региональном и глобальном масштабах необходимо учитывать пространственную и временную изменчивость концентрационных и климатических характеристик, что представляет собой многозадачную проблему [2]. С целью обобщения результатов атмосферных измерений разрабатываются модели разных масштабов, учитывающие как данные измерений в реальной атмосфере, так и результаты, полученные в смоговых камерах [3]. Исследуется сезонная

* Татьяна Викторовна Кобзева (kobzeva@mail.ru); Галина Григорьевна Дульцева (dultseva@kinetics.nsc.ru); Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru); Мария Евгеньевна Стекленева (mairy-jewel@yandex.ru).

изменчивость антропогенных источников конденсирующихся соединений [4].

Установлено, что эффективными аэрозолеобразователями в нижней тропосфере являются альдегиды, содержащие более пяти атомов углерода в молекуле, как биогенного, так и антропогенного происхождения. Продуктивным методом исследования механизма аэрозолеобразования при фотоокислении таких альдегидов оказалось прямое сопоставление экспериментально полученных данных с результатами расчетов, например для гексаналя [5]. Зависимость механизма фотонуклеации ароматических альдегидов и состава образующихся продуктов от концентраций других малых примесей, в том числе участвующих в генерации короткоживущих свободных радикалов, изучена к настоящему времени для ограниченного круга соединений [6]. Составлены и постоянно дополняются представительные международные базы данных, включающие значения констант скорости элементарных стадий для моделирования кинетики сложных атмосферных реакций органических соединений; разработаны методы оценки констант скоростей стадий, пока не изученных экспериментально, но критически важных для суммарной кинетики процессов [7].

Цели настоящей работы — исследование аэрозолеобразующего потенциала ароматических и алифатических альдегидов, поступающих в атмосферу из биогенных и антропогенных источников, в условиях лесостепной зоны Западной Сибири при близком расположении районов городской застройки и лесных массивов, установление роли свободнорадикальных стадий в генерации конденсирующихся продуктов в этих условиях и построение моделей, адекватно описывающих наблюдаемые зависимости и позволяющих прогнозировать образование вторичного органического аэрозоля в присутствии разнообразных загрязнителей.

Эксперимент

Для идентификации органических соединений, присутствующих в приземном слое воздуха, и установления их состава проводился отбор проб воздуха при помощи аспирации через поглотительные приборы, заполненные растворами реагентов, или сорбционные трубки, заполненные сорбентами (молотый кварц, силикагель, поливиниловый спирт). Жидкостные поглотительные приборы заполняли водным раствором 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленным серной кислотой до pH2 (для последующего хроматографического определения альдегидов и муравьиной кислоты), или смесью этилового и бутилового спиртов 1:2 по объему (для последующего определения ароматических и перекисных соединений). Для идентификации карбоновых кислот исследуемый воздух прокачивали через поглотительную трубку, заполненную силикагелем с нанесенным амином. Отбор всех проб проводили в летнее время в ясную безветренную погоду (июнь–август 2022 г., июль 2023 г.).

После отбора проб анализировали полученные растворы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Милихром А-02 («Эконова», Новосибирск) с детектором по УФ-поглощению. Применяли стандартную хроматографическую колонку, заполненную обращенно-фазным сорбентом ProntoSil C₁₈ (5 мкм). Длина колонки 75 мм, внутренний диаметр 2 мм. В качестве элюента использовали ацетонитрил для хроматографии и дистиллированную воду. При градиентном элюировании объемное содержание ацетонитрила в элюенте нарастало от 0 до 75%. Хроматограммы обрабатывались при помощи программы «Альфаспектр» («Эконова», Новосибирск).

Лабораторное исследование аэрозолеобразования осуществлялось на установке, показанной на рис. 1.

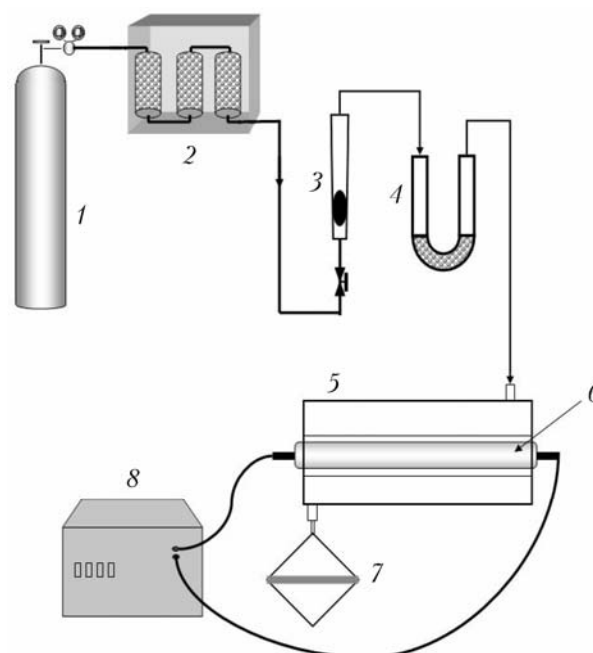


Рис. 1. Установка для исследования аэрозолеобразования: 1 — баллон с газом-носителем (азот, кислород); 2 — система очистки газа; 3 — измеритель скорости потока; 4 — сорбент с исследуемым альдегидом; 5 — фотохимический реактор; 6 — источник света; 7 — место подключения диффузионного аэрозольного спектрометра или фильтра со спиновой ловушкой; 8 — источник питания

Для исследования короткоживущих радикалов, образующихся при фотолизе альдегидов, в качестве спиновой ловушки использовался 2,5,5-триметил-6-гидроксидигидропирозин-1,4-диоксид — соединение класса динитронов, синтезированное в Новосибирском институте органической химии СО РАН. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых аддуктов записывали при помощи спектрометра Bruker EMX (Bruker, Германия). Концентрацию образующихся аэрозольных частиц и их распределение по размерам определяли на диффузионном аэрозольном спектрометре, разработанном в Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН [8].

Моделирование проводили при помощи программы NICK 2.2 [9]. Значения констант скоростей элементарных стадий выбирали из базы данных NIST (Chemical Kinetics Database/ Standard Reference Data. Gaithersburg, MD 20899).

Результаты и обсуждение

Натурные измерения

Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), обнаруженные в наибольших концентрациях (по восемь соединений, в порядке убывания концентраций) в городском воздухе и воздухе лесного массива, представлены в табл. 1. Следует отметить, что состав альдегидов зависит от видового состава растительности.

Таблица 1

Карбонильные соединения, обнаруженные в воздухе города и леса	
Соединение	Формула
<i>Городской воздух</i>	
Формальдегид	HCHO
Ацетальдегид	CH ₃ CHO
Бензальдегид	C ₆ H ₅ CHO
Акролеин	CH ₂ =CHCHO
Ацетон	CH ₃ COCH ₃
Метилэтилкетон	CH ₃ COCH ₂ CH ₃
Пропаналь	CH ₃ CH ₂ CHO
Метилфенилкетон	CH ₃ COC ₆ H ₅
<i>Воздух лесного массива</i>	
Фурфураль	(C ₄ H ₃ O)CHO
Ацетальдегид	CH ₃ CHO
<i>o</i> -Анисовый альдегид	(<i>o</i> -OCH ₃)C ₆ H ₄ CHO
<i>n</i> -Анисовый альдегид	(<i>n</i> -OCH ₃)C ₆ H ₄ CHO
Салициловый альдегид	(<i>o</i> -HO)C ₆ H ₄ CHO
Формальдегид	HCHO
Акролеин	CH ₂ =CHCHO
Пропаналь	CH ₃ CH ₂ CHO

Источником карбонильных соединений в городской атмосфере на территории Новосибирского научного центра является только автотранспорт; промышленных предприятий поблизости нет. Такой вывод подтверждается суточным ходом концентрации формальдегида HCHO, представленным на рис. 2.

В воздухе лесного массива формальдегид также обнаружен, но его суточный ход (рис. 3) имеет другой вид: концентрация растет с утра примерно до 14:00 по мере увеличения освещенности, а затем убывает к вечеру.

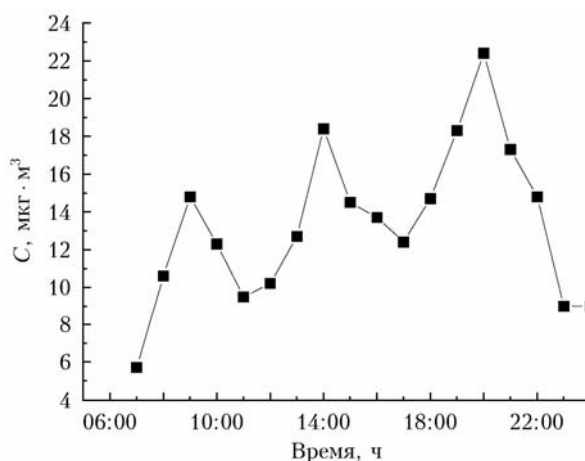


Рис. 2. Пример суточного хода концентрации формальдегида в городском воздухе

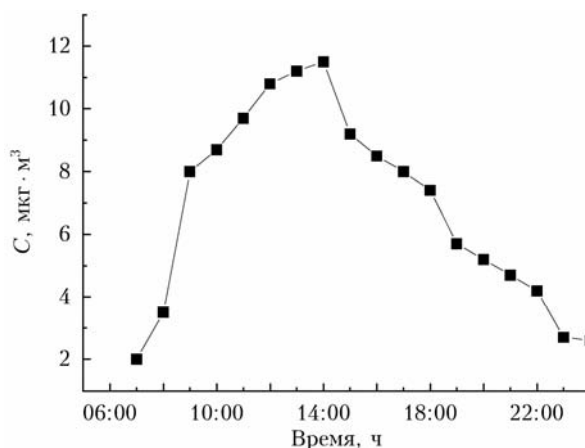


Рис. 3. Пример суточного хода концентрации формальдегида в воздухе лесного массива

Такой характер изменения концентрации формальдегида говорит о его образовании с участием процессов фотолиза органических соединений, присутствующих в лесном воздухе.

Спиновое улавливание в натуральных экспериментах

Короткоживущие свободные радикалы, генерируемые при фотолизе альдегидов, зарегистрированы в лабораторных условиях при помощи метода спиновых ловушек. Для получения спиновых аддуктов, пригодных для регистрации методом ЭПР, в условиях реальной атмосферы была усовершенствована методика улавливания короткоживущих свободных радикалов из газовой фазы с одновременным высушиванием части фильтра с образовавшимися спиновыми аддуктами для увеличения времени их жизни, чтобы можно было прокачивать через фильтр с ловушкой достаточно большой объем воздуха и накапливать спиновые аддукты без их разложения. Были получены спиновые аддукты гидропероксила и фенилпероксила. Их ЭПР-спектры

показаны на рис. 4. Аддукты гидроксильного радикала получить пока не удалось, так как атмосферная концентрация ОН обычно в 10–100 раз меньше, чем HO_2 , а значит, потребуется прокачивать больший объем воздуха, что технически затруднительно.

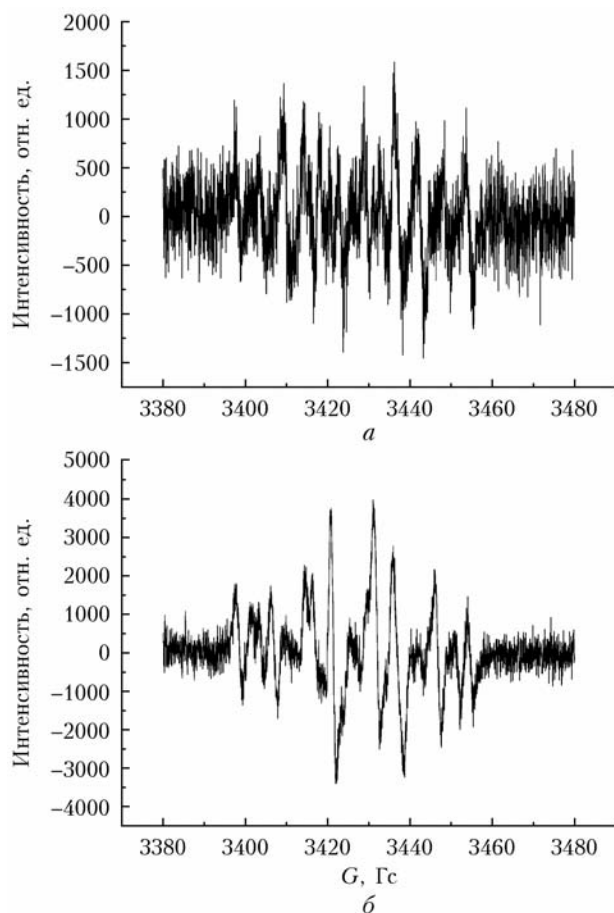
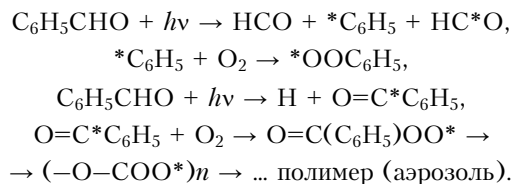


Рис. 4. Спектры ЭПР спиновых аддуктов, полученных в натурных экспериментах улавливанием атмосферных радикалов спиновой ловушкой: гидропероксил HO_2 (а), фенилпероксил PhO_2 (б); G — магнитная индукция

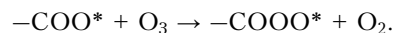
Измерение концентрации ОН в атмосфере в настоящее время проводится с помощью оптических методов [10], но пространственное разрешение при этом не позволяет их применять в экспресс-версии для целей локального мониторинга, поэтому нами будет продолжена разработка методики, основанной на спиновом улавливании.

Экспериментальное исследование аэрозолеобразования

Механизм фотонуклеации биогенных ароматических альдегидов был исследован экспериментально в присутствии озона, оксида и диоксида азота — типичных загрязнителей городского воздуха. Было установлено, что фотонуклеация бензальдегида включает стадии радикальной полимеризации, которые можно представить как

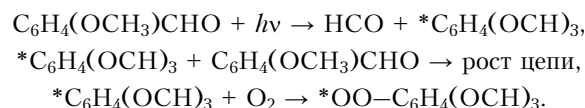


При взаимодействии молекулы озона с концевой группой растущей цепи, содержащей активный радикальный центр, происходит его дезактивация, так как образующаяся при этом группа $-\text{COOO}^*$ не способна продолжать цепь

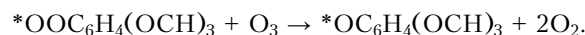


Таким образом, при полимеризации незамещенных ароматических альдегидов в присутствии озона рост цепи замедляется.

Фотонуклеация замещенных ароматических альдегидов (салицилового, анисового) идет по аналогичному механизму роста цепи, но наличие заместителей в ароматическом кольце меняет стадии обрыва цепи. На примере анисового альдегида цепочку превращений можно схематически представить как



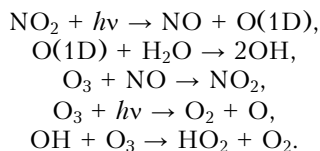
Из-за наличия заместителя (метоксигруппы) в кольце взаимодействие концевой группы растущей цепи с озоном не приводит к дезактивации, наоборот, перекисная группа в реакции с озоном теряет один атом кислорода, превращаясь в более активную оксигруппу:



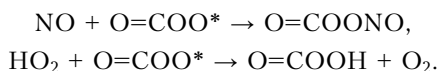
Таким образом, при полимеризации замещенных ароматических альдегидов озон активирует растущую цепь, что приводит к увеличению массовой концентрации аэрозоля, образующегося при фотонуклеации анисового альдегида в присутствии озона.

Моделирование стадий образования конденсирующихся продуктов

На основании данных, полученных в экспериментах и натурных измерениях, составлена схема фотонуклеации ароматических альдегидов с гидроксильным и метоксильным заместителями в кольце. Проведено кинетическое моделирование процесса фотонуклеации бензальдегида, салицилового, *о*- и *п*-анисового альдегида в присутствии озона и оксидов азота. Сложность интерпретации полученных данных связана с тем, что в системе образуются разные короткоживущие радикалы, участвующие в стадиях образования как газообразных, так и конденсирующихся продуктов. И озон, и диоксид азота образуются с образованием радикальных продуктов. Кроме того озон переводит фотолитически неактивный оксид азота NO снова в диоксид NO_2 , но при этом превращает гидроксильный радикал в менее активный гидропероксил:



Озон и оксиды азота также выступают как реагенты для стадии обрыва цепи, определяя тем самым химический состав функциональных групп на поверхности свежееобразованных аэрозольных частиц:



Эти схемы показывают, что добавление в среду, содержащую альдегиды, таких загрязнителей, как озон и/или оксиды азота, вносит существенные изменения в механизмы протекающих процессов. При сопоставлении экспериментальных данных с результатами моделирования для разных концентраций загрязнителей нами была оценена относительная эффективность альдегидов как аэрозолеобразователей в условиях атмосферы. Методика оценки аэрозолеобразующей способности органических соединений в атмосфере описана нами в [11]. Количественной мерой эффективности аэрозолеобразования альдегидов и кетонов служил выход аэрозольных продуктов, измеренный экспериментально и сопоставленный с расчетной концентрацией непосредственного предшественника аэрозольной фазы. В табл. 2 представлены полученные данные для городского и лесного воздуха.

Таблица 2

Эффективность альдегидов и кетонов как источников аэрозоля

Соединение	C, мкг · м ⁻³	A, отн. ед.	A*, отн. ед.	A**, отн. ед.
<i>Город</i>				
Формальдегид	2–70	0,2	0,8	0,5
Ацетальдегид	0,3–12	1	8	23
Бензальдегид	0,1–22	73	15	35
Акролеин	3–15	15	0,5	8
Ацетон	0,6–18	0	0	0
Метилэтилкетон	0,2–22	0	0	0
Пропаналь	0,5–18	0,7	3	12
<i>Лес</i>				
Фурфураль	12–35	205	223	137
Салициловый	9–52	172	227	84
<i>o</i> -Анисовый	2–27	151	86	57
<i>n</i> -Анисовый	1–13	127	158	152
Ацетальдегид	1–28	1	32	28
Формальдегид	1–34	0,2	0,2	0,1

Примечание. A — относительная эффективность аэрозолеобразования, для ацетальдегида, принятая за единицу; A* — относительная эффективность аэрозолеобразования в присутствии озона, A** — в присутствии диоксида азота.

Полученные данные показывают, что в городской атмосфере основными аэрозолеобразующими карбонильными соединениями являются бензальде-

гид и акролеин, а при наличии диоксида азота — также и ацетальдегид. В воздухе лесного массива эффективными аэрозолеобразователями являются фурфураль и замещенные ароматические альдегиды — салициловый, *o*- и *n*-анисовый. В присутствии озона возрастает выход аэрозольных продуктов фотоокисления фурфурала, салицилового и *n*-анисового альдегидов.

Учет изменений эффективности аэрозолеобразования карбонильных соединений, в том числе биогенного происхождения, в присутствии типичных загрязнителей городского воздуха дает возможность прогнозировать состав функциональных групп на поверхности образовавшихся аэрозольных частиц и оценивать биологическое действие образующегося аэрозоля.

Заключение

Таким образом, экспериментально установлено, что биогенные альдегиды при их фотоокислении в атмосфере образуют аэрозоль в реакциях полимеризации. В присутствии фотоактивных загрязнителей городской атмосферы — озона и оксидов азота — аэрозолеобразование с участием альдегидов, как правило, протекает более интенсивно, причем этот эффект сильнее выражен для соединений антропогенного происхождения. Состав функциональных групп на поверхности образующихся аэрозольных частиц, а следовательно, и их биологическое действие определяются стадиями обрыва цепи и зависят от состава присутствующих в воздухе фотоактивных загрязнителей, участвующих в этих взаимодействиях. На основании полученных экспериментальных данных, результатов моделирования на уровне элементарных стадий и результатов натурных измерений выполнены количественные оценки эффективности аэрозолеобразования при фотоокислении альдегидов, поступающих в атмосферу из биогенных и антропогенных источников. Показано, что в присутствии фотоактивных загрязнителей, характерных для городского воздуха, увеличивается эффективность образования аэрозолей в процессе фотонуклеации биогенных альдегидов, характерных для лесостепной зоны Западной Сибири.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания ИХКГ СО РАН им. В.В. Воеводского.

Список литературы

1. Liu Yaw, Liu Yam, Wang M., Dong X., Zheng Y., Shrivastava M., Qian Y., Bai H., Li X., Yang X.-Q. Anthropogenic–biogenic interaction amplifies warming from emission reduction over the southeastern US // Environ. Res. Lett. 2021. V. 16, N 12. DOI: 10.1088/1748-9326/ac3285.
2. Porter W.C., Jose L. Jimenez J.L., Kelley C. Barsanti K.C. Quantifying atmospheric parameter ranges for ambient secondary organic aerosol formation // ACS Earth Space Chem. 2021. V. 5, N 9. P. 2380–2397. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.1c00090.

3. Sasidharan S., He Y., Akherati A., Li Q., Li W., Cocker D., McDonald B.C., Coggon M.M., Seltzer K.M., Pye H.O.T., Pierce J.R., Jathar Sh.H. Secondary organic aerosol formation from volatile chemical product emissions: Model parameters and contributions to anthropogenic aerosol // *Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 57, N 32. P. 11891–11902. DOI: 10.1021/acs.est.3c00683.
4. Franklin E.B., Yee L.D., Wernis R., Isaacman-Van Wertz G., Kreisberg N., Weber R., Zhang H., Palm B.B., Hu W., Campuzano-Jost P., Day D.A., Manzi A., Artaxo P., De Souza R.A.F., Jimenez J.L., Martin S.T., Goldstein A.H. Chemical signatures of seasonally unique anthropogenic influences on organic aerosol composition in the central Amazon // *Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 57, N 15. P. 6263–6272. DOI: 10.1021/acs.est.2c07260.
5. Barua Sh., Iyer S., Kumar A., Seal P., Rissanen M. An aldehyde as a rapid source of secondary aerosol precursors: Theoretical and experimental study of hexanal autoxidation // *Atm. Chem. Phys.* 2023. V. 23, N 18. P. 10517–10532. DOI: 10.5194/acp-23-10517-2023.
6. Bianchi F., Kurtén T., Riva M., Mohr C., Rissanen M.P., Roldin P., Berndt T., Crounse J.D., Wennberg P.O., Mentel T.F., Wildt J., Junninen H., Jokinen T., Kulmala M., Worsnop D.R., Thornton J.A., Donahue N., Kjaergaard H.G., Ehn M. Highly oxygenated organic molecules (HOM) from gas-phase autoxidation involving peroxy radicals: A key contributor to atmospheric aerosol // *Chem. Rev.* 2019. V. 119, N 6. P. 3472–3509. DOI: 10.102/acs.chemrev.8b00395.
7. Atkinson R. Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, N 38. P. 8468–8485. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.002.
8. Valiulin S.V., Onischuk A.A., Baklanov A.M., Dubtsov S.N., Dultseva G.G., An'kov S.V., Tolstikova T.G., Rusinov V.L., Charushin V.N. An integrated aerosol setup for therapeutics and toxicological testing: Generation techniques and measurement instrumentation // *Measurement*. 2021. V. 181. Art. 109659. DOI: 10.106/j.measurement.2021.109659.
9. Кейко А.В. Программа NICK (Numerical Instrument for Chemical Kinetics), версия 2.2. Иркутск, 1996. 26 с. (Препр. / Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева).
10. Wang G., Iradukunda Y., Shi G., Sanga P., Niu X., Wu Zh. Hydroxyl, hydroperoxyl free radicals determination methods in atmosphere and troposphere // *J. Environ. Sci.* 2021. V. 99. P. 324–335. DOI: 10.1016/j.jes.2020.06.038
11. Дульцева Г.Г., Немова Е.Ф., Дубцов С.Н., Плехотниченко М.Е. Аэрозолеобразующий потенциал продуктов атмосферного фотоокисления биогенных органических соединений // *Оптика атмосф. и океана*. 2020. Т. 33, № 6. С. 437–440; Dultseva G.G., Nemova E.F., Dubtsov S.N., Plokhotnichenko M.E. Aerosol generating potential of the products of atmospheric photooxidation of biogenic organic compounds // *Atmos. Ocean. Opt.* 2020. V. 33, N 5. P. 545–548. DOI: 10.1134/S1024856020050073.

T.V. Kobzeva, G.G. Dultseva, S.N. Dubtsov, M.E. Stekleneva. Natural and anthropogenic sources of organic aerosol in the atmosphere: kinetics and mechanism of formation in the forest-steppe zone of Western Siberia.

Contribution of carbonyl compounds into the generation of atmospheric organic aerosol in the presence of typical urban air pollutants is investigated. Aldehydes and ketones entering the atmosphere from natural and anthropogenic sources are identified by means of high-performance liquid chromatography. Field measurements were carried out on the territory of Novosibirsk scientific center and in adjacent forest areas. It is shown that the transport of typical gaseous urban air pollutants (nitrogen oxides and ozone) into the air of forest areas and the transport of biogenic compounds (alkenes and aldehydes) to the urban territory cause sharp changes of the kinetics and mechanism of organic aerosol generation in comparison with the processes taking place in typical urban atmosphere. Thus, in the presence of ozone, the yield of aerosol products from formaldehyde, acetaldehyde, and propanal photolysis increases by a factor of 4–8, while for benzaldehyde and acrolein it exhibits 5- and 30-fold decrease, respectively. For aromatic substituted aldehydes and furfural, aerosol yield slightly increases (only up to 30 %). The results make it possible to carry out quantitative evaluation of the capacity of natural and anthropogenic sources of organic aerosol in the forest-steppe zone of Western Siberia and predict the biological effect of aerosol generated in the presence of various pollutants.