

УДК 544

DOI: 10.15372/ChUR2021303

Развитие исследований механизмов процессов горения и аэрозолеобразования как продолжение работ в области изучения факторов ядерного взрыва

С. В. ВАЛИУЛИН, Г. Г. ДУЛЬЦЕВА, В. Е. ЗАРКО, А. А. ОНИЩУК, А. А. ЧЕРЕМИСИН

*Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск (Россия)*

E-mail: onischuk@kinetics.nsc.ru

(Поступила 12.02.21; после доработки 09.04.21)

Аннотация

Рассмотрено развитие научных направлений, начало которым положил Александр Алексеевич Ковальский – выдающийся физик и физико-химик, участник работ по Атомному проекту, первый директор Института химической кинетики и горения СО РАН. На основе сформулированных А. А. Ковальским представлений о механизмах зажигания и горения энергетических материалов развиваются работы по созданию и исследованию свойств новых типов энергетических материалов и ингибиторов горения. Аэрозольные исследования, начатые в рамках Атомного проекта для защиты от светового излучения, служат базой для разработки аэрозольного метода борьбы с вредителями леса и сельскохозяйственных растений. На основе работ, начатых А. А. Ковальским, возникли и развиваются новые аэрозольные направления, включающие разработку методов и аппаратуры для измерения характеристик аэрозольных частиц, изучение механизмов нуклеации. Важной задачей является создание методов генерации аэрозолей с необходимыми размерными и концентрационными характеристиками для различных областей применения, прежде всего для получения наноаэрозольных лекарственных форм. Изучаются химические свойства и биологическое действие веществ в наноразмерном состоянии, исследуются механизмы образования атмосферного органического аэрозоля. Рассмотрены перспективы дальнейшего развития исследований в этих направлениях.

Ключевые слова: горение, взрыв, аэрозоли, тепловой импульс, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области химической физики и кинетики газовых реакций были начаты А. А. Ковальским под руководством Н. Н. Семенова, одного из основоположников химической физики. Проведенные Ковальским фундаментальные исследования пределов воспламенения и кинетики окисления углеводородов и водорода [1–6] послужили экспериментальной основой для создания Н. Н. Семеновым теории разветвленных цепных реакций, отмеченной Нобелевской премией по химии в 1956 г. Эти работы привели к пониманию механизма цепных реакций при де-

лении атомных ядер. Изучение цепного распада урана [7–9] фактически открыло перспективы развертывания работ по Советскому атомному проекту. В марте 1943 г. было принято решение о создании Лаборатории № 2 АН СССР для руководства работами по атомной тематике, возглавил которую И. В. Курчатов. В апреле 1946 г. постановлением Совета Министров СССР был организован Специальный сектор в Институте химической физики (ИХФ) под руководством Н. Н. Семенова для выполнения теоретических и экспериментальных работ по заданию Лаборатории № 2. В рамках Спецсектора было сформировано шесть отделов, включая отдел

теплового и светового излучений, которым руководил А. А. Ковальский. В период с 1946 по 1949 г. были разработаны методики измерений параметров атомного взрыва и осуществлена подготовка к проведению физических измерений для готовящегося испытания первого ядерного заряда РДС-1. В результате огромных усилий большого коллектива ученых и военных в 1949 г. был осуществлен первый атомный взрыв.

В том же году А. А. Ковальский возглавил группу, созданную для изучения поглощения и размножения нейтронов высокой энергии на только что построенном синхротронном циклотроне в Дубне. Тематика этих работ была инициирована идеей Н. Н. Семенова о том, что если уже сброшенную с самолета атомную бомбу облучить с земли мощным потоком нейтронов в момент перехода через критическую точку, то вместо полноценного ядерного взрыва будет слабая вспышка, не приводящая к серьезным последствиям. Дело в том, что мощность взрыва пропорциональна кубу надкритичности, т. е. превышения величины эффективного коэффициента размножения нейтронов k , равной 1. Если поток нейтронов спровоцирует цепную реакцию в тот момент, когда эта надкритичность еще очень мала, взрыв будет чрезвычайно слабым. В 1950 г. вышел первый отчет по этой тематике: "Измерения неупругих столкновений нейтронов с энергией 120 МэВ".

В 1953 г. при подготовке к взрыву первой советской водородной бомбы перед Ковальским была поставлена задача оценки полей теплового излучения во время взрыва. Поскольку бомба должна сбрасываться с самолета, необходимо гарантировать, что самолет успеет улететь на безопасное расстояние от места взрыва. Расчеты показали: запас времени у самолета достаточный, что подтвердилось при испытании.

Экспериментальное исследование теплового импульса, формирующегося при взрыве ядерного устройства, было проведено в 1954–1956 гг. К этому времени в ИХФ был создан отдел тепловых измерений под руководством А. А. Ковальского. Основные направления работ в отделе включали калориметрирование светового излучения при атомных взрывах, экспериментальное исследование и моделирование воздействия светового импульса на горючие материалы. На основе этих направлений в созданном позднее в Новосибирске Институте химической кинетики и горения начались исследования влияния теплового импульса на процессы горе-

ния энергетических материалов. Основой направления *Калориметрирование* была разработка простого и надежного калориметра КСВМ-1. Принцип действия этого устройства основан на фиксировании максимального разогрева. Основным элементом является почерненная дюралевая пластина, которая, расширяясь, толкает поршень. После завершения эксперимента поршень фиксируется стопорными винтами, и затем по калибровочной кривой из положения поршня восстанавливается количество поглощенной энергии. Далее эти работы трансформировались в исследование кинетики и механизма воздействия светового потока на горючие поверхности. В качестве модельного материала, в частности, была выбрана древесина. С помощью уникального в то время спектрофотометра СФ-2 была получена экспериментальная информация по коэффициентам отражения и пропускания монохроматического света. На основе полученных данных определялись коэффициенты отражения защитных покрытий летательных аппаратов с целью уменьшения воздействия светового излучения при атомном взрыве. В ходе исследования факторов ядерного взрыва большое внимание уделялось защите от светового потока, что стимулировало изучение ослабления лучистого потока различными средами. Большое внимание уделялось поглощению и рассеянию теплового потока аэрозольными завесами. Эти работы впоследствии привели к зарождению и развитию целого ряда аэрозольных направлений.

В июне 1957 г. Постановлением Президиума Академии наук СССР № 469 в Сибирском отделении АН СССР создан Институт химической кинетики и горения (ИХКГ) для проведения фундаментальных и прикладных научных исследований в области химической физики и смежных наук. 2 ноября 1957 г. на специальном Общем собрании АН СССР директором ИХКГ был избран А. А. Ковальский. В основу ряда научных направлений нового института легли исследования, выполненные Ковальским с коллегами в годы работы над Атомным проектом.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Исследования процессов зажигания и горения горючих материалов, начатые под руководством А. А. Ковальского в ИХФ, были продолжены в Новосибирске в лаборатории горения конденсированных систем (ГКС) ИХКГ СО АН

СССР. Эту лабораторию организовал и возглавил Александр Алексеевич. Объектами исследования были разнообразные горючие материалы, которые подвергались воздействию теплового излучения от нагретого графитового излучателя, что имитировало условия радиационного нагрева при взрыве атомной бомбы. Полученные под руководством А. А. Ковальского детальные результаты полигонных измерений по интенсивности реакционного нагрева при взрыве атомной бомбы были положены в основу теоретических и экспериментальных оценок пожаростойкости и воспламеняемости горючих материалов. Методические приемы и знания, полученные в этих работах, были в полной мере применены в начатых в лаборатории ГКС исследованиях по зажиганию и горению энергетических материалов. Первыми объектами изучения служили нитроклетчатка и нитроглицериновый (двухосновной) порох Н, аналог пороха, применявшегося в реактивных снарядах легендарной “Катюши”. Вопросам влияния светового излучения на скорость горения пороха Н была посвящена статья Э. В. Конева, аспиранта А. А. Ковальского, опубликованная в 1965 г. в только что организованном журнале Сибирского отделения АН СССР “Научно-технические проблемы горения и взрыва” [10], переименованном впоследствии в журнал “Физика горения и взрыва”. В статье были детально описаны зависимости скорости горения пороха от плотности светового потока и от начальной температуры. Сделан вывод о том, что влияние светового излучения на процесс горения нитроглицеринового пороха носит тепловой характер. Закономерности горения пороха Н под действием излучения были в дальнейшем детально проанализированы на основе экспериментальных

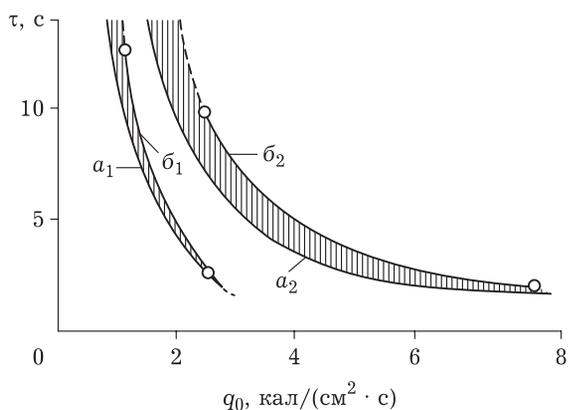


Рис. 1. Области устойчивого зажигания нитроглицериновых порохов [15].

данных [11]. Сделано заключение, что скорость горения нитроглицеринового пороха регулируется реакциями в конденсированной фазе, а температура горячей поверхности определяется температурой кипения летучих компонентов. На основе полученных результатов А. А. Ковальским был сформулирован методологический подход, согласно которому тепловое излучение рекомендовано в качестве инструмента для исследования механизмов зажигания и горения энергетических материалов.

Этот подход в полной мере был реализован в последующих работах сотрудников лаборатории ГКС в области процессов зажигания [12, 13]. В них была предложена модель, согласно которой, в соответствии с теоретическими представлениями Н. Н. Семенова, критерием зажигания служит превышение скорости тепловыделения за счет химических реакций в поверхностном слое пороха над скоростью теплопотерь из этого слоя. Был также сделан важный экспериментально подтвержденный вывод, что температура зажигания при действии потока излучения есть функция условий нагрева, в первую очередь величины скорости роста температуры поверхностного слоя (величины теплового потока), и она практически не зависит от содержания кислорода в окружающем газе, но зависит от прозрачности конденсированной фазы.

В те же годы были проведены исследования по зажиганию пороха накаливаемыми проволоками и потоками горячего газа [14], а затем, в 1970-х, изучены условия устойчивости зажигания и горения порохов при импульсном действии теплового излучения [15]. Впервые экспериментально удалось определить критические условия перехода к самоподдерживающемуся горению при отключении внешнего потока излучения и амплитудно-временные параметры гасящего импульса потока излучения, действующего на стационарно горящий порох. В качестве иллюстрации на рис. 1 в координатах q_0 (плотность теплового потока) и τ (длительность светового импульса) показаны заштрихованные области устойчивого зажигания порохов Н + 1 % сажи (нижний индекс 1) и Н (нижний индекс 2). Кривые a_1 и a_2 соответствуют нижним границам зажигания, а кривые b_1 и b_2 — максимальным временам передержки действия светового потока данной интенсивности, обеспечивающим устойчивое зажигание. Левее и ниже границы a зажигание не происходит из-за низкой температуры поверхности, правее и выше гра-

ницы b происходит погасание при отключении потока излучения.

Полученные в течение трех десятилетий экспериментальные и теоретические знания по зажиганию были обобщены в монографии, написанной сотрудником лаборатории В. Е. Зарко в соавторстве с профессором В. Н. Вилюновым (Томский государственный университет) [16, 17]. В ней, в частности, было изложено, как можно на основе теоретического подхода, разработанного А. А. Ковальским, определять высокотемпературную кинетику экзотермических реакций в конденсированной фазе, используя данные о задержках зажигания при действии постоянно-го потока излучения варьируемой амплитуды. В дальнейшем теоретические и экспериментальные исследования в области процессов зажигания энергетических материалов развивались по линии вариации как типов источников излучения, так и природы современных материалов. На смену графитовым излучателям пришли вначале мощные ксеноновые лампы, а затем твердотельные и газовые лазеры. Это позволило существенно расширить диапазон длин волн используемого излучения и более детально изучить особенности механизма зажигания. Современные теоретические разработки обеспечили возможности адекватного описания ранее обнаруженных критических условий устойчивого горения при действии импульса излучения и устойчивости перехода к самоподдерживающемуся горению при отключении внешнего поджигающего

источника энергии [18]. Проведенные расчеты позволили логически объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности и обосновать оптимальные по затратам тепла параметры импульсов излучения, приводящих к погасанию горящего пороха. На рис. 2 представлены области (зачерненные) устойчивого зажигания для порохов с различной прозрачностью, характеризующейся показателем поглощения α в формуле закона поглощения излучения Бугера–Ламберта.

Расчетные значения прямоугольного импульса потока излучения, гасящего стационарно горящий порох, приведены на рис. 3 в зависимости от амплитудной величины радиационного потока q_0 . Видно, что в случае непрозрачного пороха ($\alpha = 100\,000\text{ м}^{-1}$) имеется слабо выраженный минимум суммарного импульса энергии излучения, а в случае полупрозрачного пороха ($\alpha = 11\,500\text{ м}^{-1}$) он выражен более отчетливо. Результаты расчетов для прозрачного пороха выходят за рамки графика. В соответствии с экспериментальными данными воздействие излучения на прозрачный порох носит слабо выраженный характер, и это обусловлено эффектами поглощения энергии в глубине конденсированной фазы, когда температурное распределение в поверхностном слое, ответственное за величину скорости горения, изменяется незначительно.

С использованием мощных импульсных лазеров и электронных пучков в последнее время были получены данные об иницировании взрывных превращений в энергетических сме-

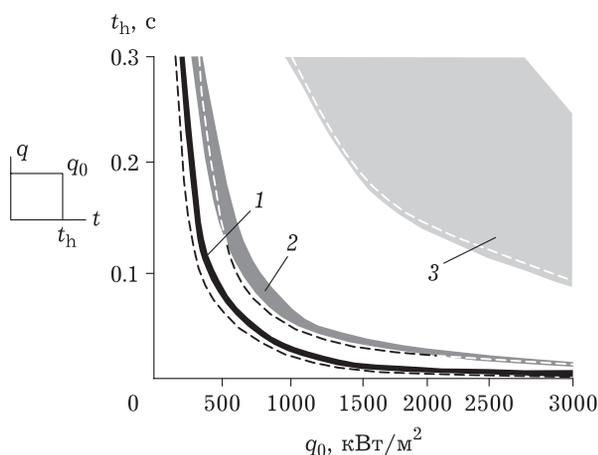


Рис. 2. Области устойчивого зажигания прямоугольным импульсом потока излучения для порохов с различной прозрачностью: непрозрачный, аналог пороха Н + 1 % сажи ($\alpha = 100\,000$ (1), $11\,500\text{ м}^{-1}$ (2)); прозрачный, аналог пороха Н, $\alpha = 1500\text{ м}^{-1}$ (3). Штриховые линии – результаты приближенного расчета. t_h – время нагрева (облучения).

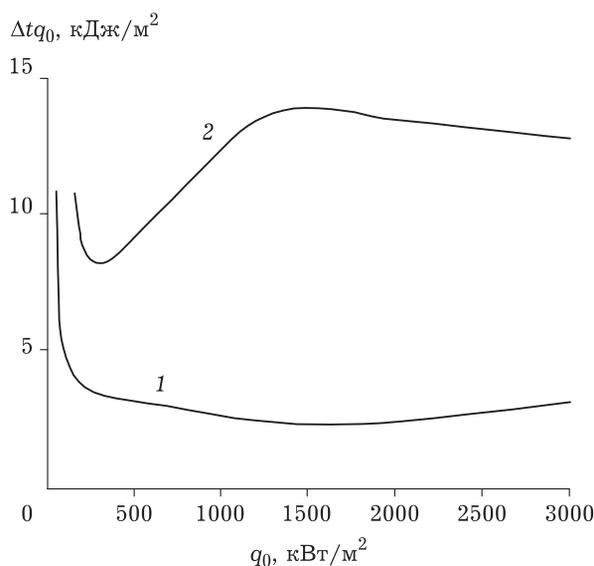


Рис. 3. Параметры прямоугольного импульса потока излучения (Δtq_0), гасящего стационарно горящий порох. α , м^{-1} : 100 000 (1), 11 500 (2).

сях на основе фуразанотетразиндиоксида, современного энергетического материала с рекордным значением теплоты образования (свыше 1000 кал/г) [19, 20]. Такие смеси представляют большой интерес в связи с созданием светочувствительных детонаторов, которые могут найти применение в различных технических устройствах. Представления о механизмах процессов зажигания и о горении энергетических материалов, сформулированные в основополагающих работах А. А. Ковальского, создали надежный фундамент для развития и продолжения исследований в этом направлении в ИХКГ.

АЭРОЗОЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНСТИТУТЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ

После завершения участия в испытаниях атомного оружия А. А. Ковальский продолжил аэрозольные исследования, начатые в рамках Атомного проекта для защиты от светового излучения, но уже в мирных целях. В 1960 г. Ковальским А. А. в Институт был приглашен и назначен начальником конструкторского бюро Сергей Иванович Новиков, ранее заведовавший опытно-конструкторским отделом Центрального научно-исследовательского дезинфекционного института (ЦНИДИ) Министерства здравоохранения СССР. Сергей Иванович еще в 1944 г. был награжден Сталинской премией за разработку спецтехники для постановки дымовых завес. В годы испытаний атомных зарядов он участвовал в организации постановки завес для защиты от тепловых излучений атомного взрыва. Созданная им аэрозольная методика стала применяться для борьбы с вредными насекомыми. По предложению Новикова для получения аэро-

зольного облака был использован авиационный двигатель, который установили на гусеничный плавающий транспортер ПТС, предназначенный для десантной переправы через водные преграды. Так был создан первый мощный аэрозольный генератор (МАГ) (рис. 4). Спустя год уже были освоены методики химконтроля, биоконтроля и замера физических характеристик аэрозолей, получены спецприборы, спецтехника и химикаты. В январе 1961 г. Президиум СО АН СССР принял решение об организации комплексной экспедиции по применению новых технических средств по борьбе с гнусом и вредителями сельского хозяйства. Уже летом 1961 г. состоялась первая комплексная экспедиция в Михайловский район Новосибирской области. Состав экспедиции насчитывал более 100 человек. Исходя из опыта работы в Атомном проекте, А. А. Ковальский всегда считал, что институт должен быть комплексным, и необходима дружная работа коллектива, состоящего из представителей разных областей знаний. В результате в команде состояли практически все необходимые специалисты: химики, физики, биологи, техники, а также ветеринарные врачи, сотрудники Новосибирского сельскохозяйственного института. Фактически это был один из первых больших интеграционных проектов в Сибирском отделении. В экспедиции участвовали сотрудники институтов СО АН СССР: ИХКГ, ИОХ, ИТПМ, Биологического института. Такая организация первой массовой экспедиции себя оправдала. Благодаря участию специалистов из разных областей науки можно было сделать выводы о взаимодействии разных явлений, исследованных одновременно и в одних и тех же условиях.

Развитие техники МАГ привело к созданию аэрозольных генераторов регулируемой дис-



Рис. 4. Мощный аэрозольный генератор на базе гусеничного плавающего транспортера ПТС (а) и колесного транспортного средства (б).



Рис. 5. Генератор аэрозолей регулируемой дисперсности.

персности (ГРД) (рис. 5). Аэрозольные генераторы смонтированы в кузове автомобилей повышенной проходимости. Основным агрегатом генератора является газотурбинный авиационный двигатель с турбокомпрессором, который обеспечивает диспергирование раствора инсектицида или гербицида. Конструкция генератора позволяет получать необходимый спектр размеров аэрозольных частиц препарата в зависимости от условий обработки, вида насекомого, характера растительности и применяемого препарата. Например, аэрозольный генератор с использованием авиационного двигателя ТА-6А позволяет создавать частицы с регулируемым диаметром в диапазоне 1–30 мкм и с расходом рабочей жидкости от 1 до 30 л/мин. Диспергирование жидкости может осуществляться по двум технологическим контурам: механическому или термомеханическому. В механическом контуре диспергирование происходит под действием сжатого турбокомпрессором воздуха. В термомеханическом контуре аэрозоль образуется за счет испарения жидкости в потоке горячих газов газотурбинного двигателя с последующей нуклеацией. Разработанная специальная аэрозольная технология на базе мобильных высокопроизводительных устройств (см. рис. 5) обеспечивает за считанные минуты выполнение аэрозольной обработки больших площадей. В частности, с помощью ГРД аэрозольное облако может перебрасываться через препятствия в виде группы зданий или лесозащитных полос (рис. 6).

На основе использования этой техники под руководством А. А. Ковальского были выполнены детальные исследования и проведены всесторонние испытания метода борьбы с вредителями леса и сельскохозяйственных растений с помощью аэрозолей. В итоге разработанный мощный аэрозольный генератор внедрен в си-

стему защитных мероприятий Министерства лесного хозяйства РСФСР, созданы теоретические основы метода, который успешно развивается и в настоящее время. Громадным достоинством технологии, которую можно назвать оптимальной аэрозольной технологией, является значительное уменьшение (в 5 и более раз) удельного расхода ядохимикатов и биопрепаратов, что ведет к удешевлению защитных мероприятий и существенно снижает вредное воздействие на окружающую природу (табл. 1). Экспериментально установлено, что при применении инсектицидов на насекомых-вредителей оседают преимущественно капли с диаметром меньше 30 мкм. При использовании опрыскивателей как наземных, так и авиационных, массовая доля препарата, доставленного насекомым, составляет не более 1 % от общей массы диспергированного препарата. Таким образом, при применении традиционных методов опрыскивания эффективно используется не более 1 мас. % инсектицида. Основная масса препарата при опрыскивании в каплях 100 мкм и более тратится впустую, загрязняя окружающую среду, растительность, почву и водоемы.

На рис. 7 показано влияние размера капель на их осаждение на насекомых и растения. С одной стороны, уменьшение размера капель снижает объем бесполезно растрчиваемого препарата, загрязняющего окружающую среду; с другой стороны, капли должны быть достаточно большими, чтобы достичь требуемого эффекта их применения. В поиске наилучшего решения этой задачи состоит суть оптимизации аэрозольных технологий. Иными словами, необходимо обеспечить избирательное осаждение аэрозольных частиц оптимального размера (в диапазоне 1–50 мкм) на насекомых-вредителей, находящихся на растительности. При этом аэрозоли инсектицидов вызывают гибель насеко-

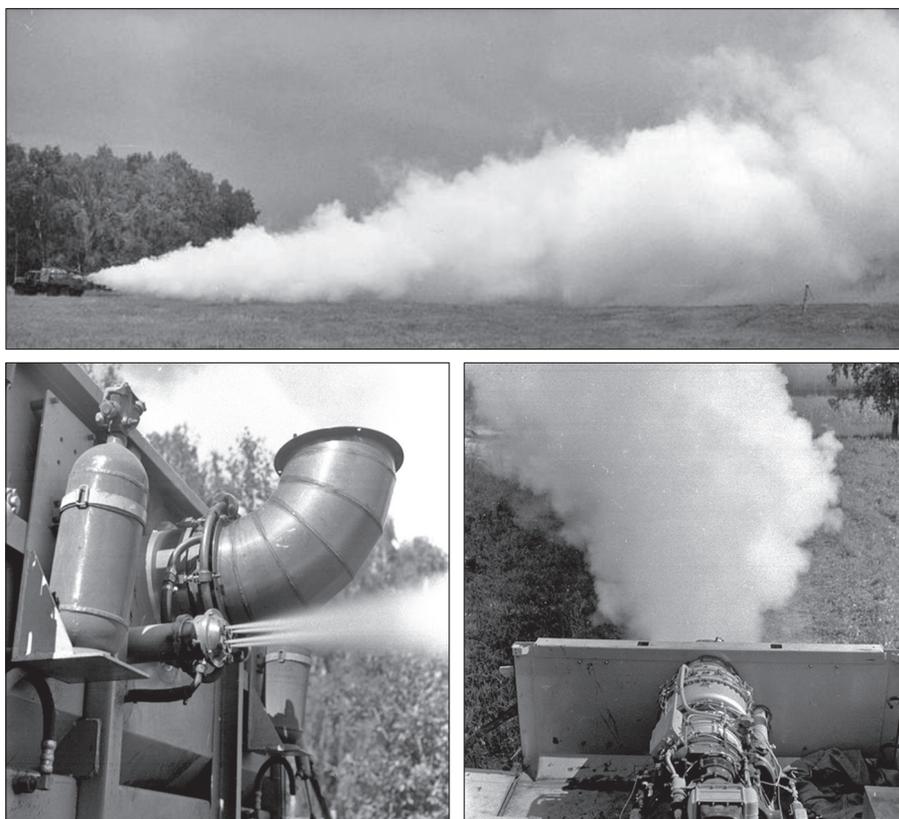


Рис. 6. Применение специальной аэрозольной технологии на базе мобильных высокопроизводительных устройств с различными типами диспергирующих устройств.

ных, но практически не оказывают токсичного воздействия на растительность и почву.

Данная технология показала высокую эффективность против широкого спектра насекомых-вредителей зерновых, кормовых, садовых и лесных культур, зерноскладов и животноводческих помещений, в частности опаснейших вредителей сельского хозяйства: лугового мотылька, серой зерновой совки, трипсов, вредной черепашки, злаковых тлей, итальянской саранчи и нестадных саранчовых. Оптимальная аэрозольная технология прошла тщательную много-

летнюю проверку в регионах Западной Сибири и Казахстана, также в Якутии, Башкирии и Таджикистане. Данная технология может быть успешно использована для борьбы против вредителей лесного хозяйства: сибирского шелкопряда, непарного шелкопряда, соснового пилильщика. Разработка аэрозольного метода борьбы с вредителями леса и сельскохозяйственных растений – одно из самых значительных по масштабности и перспективам исследований, выполненных под руководством А. А. Ковальского.

ТАБЛИЦА 1

Общие сравнительные характеристики по эффективности применения различных машин для защиты растений*

Показатель	Наземный опрыскиватель	Самолет	Аэрозольный генератор*
Производительность, га/ч	60	150	10^3 – 10^4
Расход топлива, кг/га	0.4	1.6	0.1–0.3
Удельный расход препарата по действующему веществу, г/га	200–1000	200–1000	10–400
Трудозатраты, чел-ч/га	0.17	0.15	0.02

* Результаты многолетних полевых испытаний в экспериментальных хозяйствах институтов СО РАСХН: СибНИИР, СибНИИЗиХ, СибНИИК.

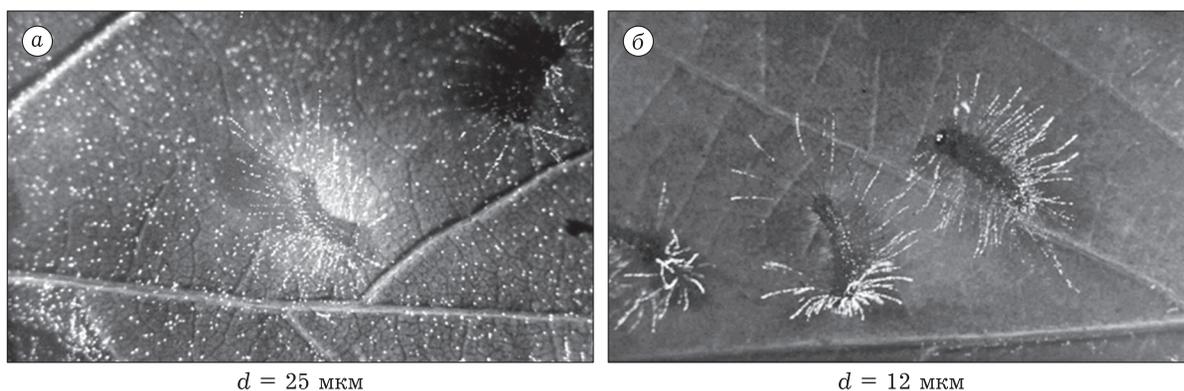


Рис. 7. Осаждение аэрозольных частиц различного размера на насекомых-вредителей, находящихся на растительности, d , мкм: 25 (а), 12 (б). Данные получены А. М. Баклановым и А. Н. Анкиловым.

В рамках аэрозольной тематики в 1972 г. под руководством А. А. Ковальского начаты также фундаментальные работы по изучению льдообразующей активности веществ в мелкодисперсном состоянии. В результате были получены важные данные по влиянию размера аэрозольных частиц на их эффективность в качестве зародышей кристаллов льда, определены оптимальные размеры льдообразующих аэрозолей различных химических веществ для переохлажденных облаков в диапазоне температур от -5 до -20 °С и выяснены механизмы образования ледяных кристаллов. Эти данные были успешно использованы при создании отечественных средств борьбы с градовыми облаками. По результатам научно-исследовательских работ, показавших эффективность разработанных противорадовых мероприятий, правительством СССР было принято решение о проведении противорадовых работ сначала в Грузии и Армении, а затем в других республиках СССР. Сейчас противорадовые мероприятия проводятся во многих странах мира. В 1985 г. совместно с коллегами из Центральной аэрологической обсерватории, Научно-исследовательского института прикладной химии и ряда НИИ Гидрометеослужбы СССР сотрудники ИХКГ СО АН получили премию Совета Министров СССР.

В настоящее время на территории Сибири в лесных и полевых пожарах гибнут миллионы гектаров леса, полей и целые поселения. Серьезные пожары возникают и в других странах и регионах земного шара – в Канаде, Северной Америке, Австралии. Для таких обширных территорий требуется применение адекватных средств предотвращения распространения пламени. Небольшие добавки некоторых веществ к воде позволяют использовать ее более эффективно для тушения пожаров. Эти вещества на-

зываются ингибиторами горения. В ИХКГ ведутся работы по созданию и исследованию свойств новых типов ингибиторов горения. На рис. 8 демонстрируются результаты тушения модельного очага горячей древесины класса 0.5А с применением генератора регулируемой дисперсности и раствора жидкости, содержащей ингибитор. Важно отметить, что при тушении с помощью ГРД расход тушащего раствора оказался на порядок меньше, чем нормативный расход воды из брандспойта.

В ИХКГ СО РАН в кооперации с сотрудниками Института оптики атмосферы СО РАН (ИОА СО РАН, г. Томск) проводятся исследования влияния на состояние атмосферы различных источников стратосферного аэрозоля – вулканов, метеоритов, конденсационных явлений с образованием полярных стратосферных облаков и в том числе важных, но плохо изученных процессов проникновения аэрозоля в стратосферу в результате мощных лесных пожаров и возникновения пирокумулятивных облаков [21–25]. Эти кучево-дождевые облака появляются в результате крупных продолжительных лесных пожаров, и самые мощные из них могут выбрасывать огромное количество дыма и других продуктов сжигания биомассы в нижнюю стратосферу. Еще недавно считалось, что стратосферный аэрозоль образуется только из вулканических шлейфов. Однако в последнее время стало понятно, что происхождение стратосферных аэрозолей можно частично связать с пирокумулятивными выбросами. Возникновение пирокумулятивных облаков может являться частью теоретического сценария “ядерной зимы”. При этом возникает проблема подъема сажевого аэрозоля из нижней стратосферы в более высокие ярусы стратосферы. Один из воз-

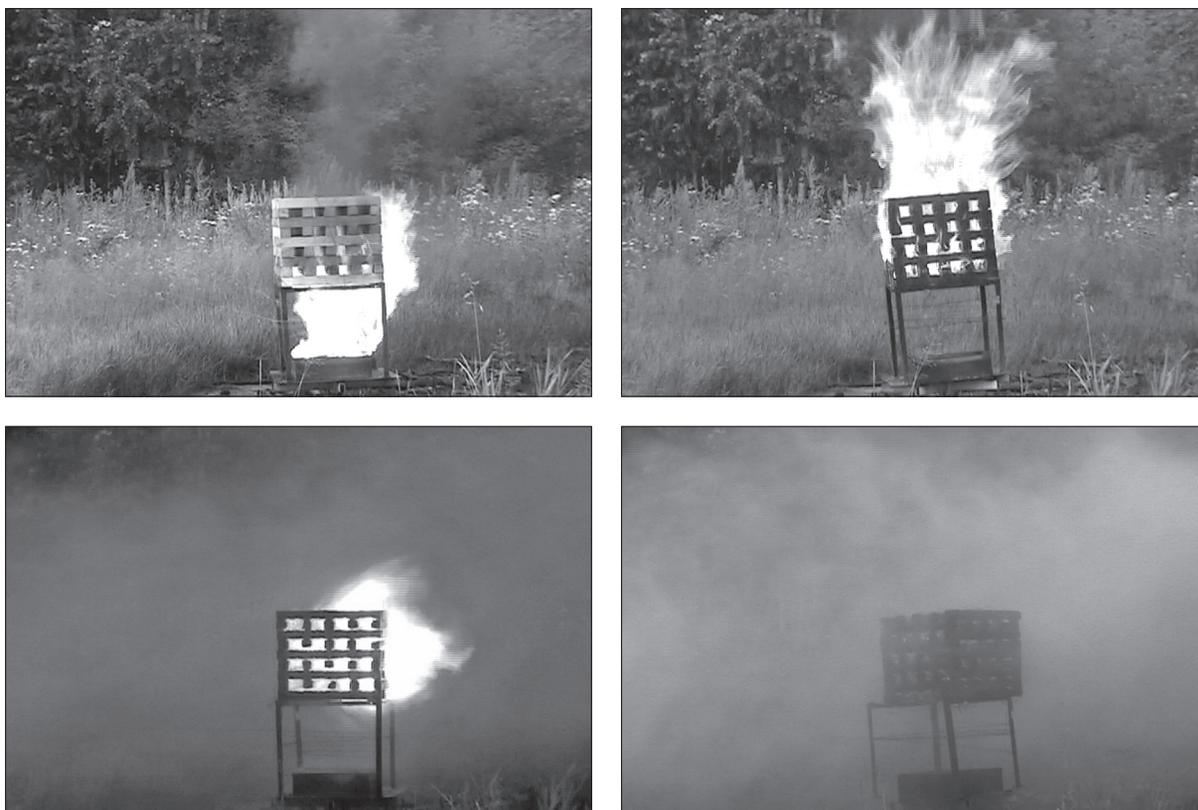


Рис. 8. Тушение модельного очага пожара (горящей древесины) класса 0.5А.

можных механизмов вертикального переноса, который обсуждается в литературе, связан с фотофоретическими эффектами [26]. Для исследования пирокумулятивных явлений необходимо привлечь последние достижения в области активного и пассивного дистанционного зондирования наземного и космического базирования. На рис. 9, а в качестве примера показана траектория движения воздушной массы в стратосфере на высоте примерно 12 км. Стрелкой указано направление движения. Серыми точками показано положение очень интенсивных лесных пожаров, которые были определены на основе спутниковых радиометрических данных. Сами траектории построены по данным спутниковых доплеровских приборов, позволяющих вести измерения скорости ветра в различных точках земного шара на разных высотах в зависимости от времени. Как видим, траектория прошла над пожарами в Сибири и Канаде. Но привлечение данных спутникового облачно-аэрозольного лидара CALIOP позволило сделать заключение, что над мощным пожаром в Сибири произошел пирокумулятивный выброс, и эти воздушные массы насытились продуктами горения сибирской тайги. Отрезками показаны фрагменты траектории космического лидара, пересекающие траекторию движения

воздушной массы. Далее эти загрязненные воздушные массы появились над Томском, и аэрозольные слои были зафиксированы на высотах 12 км, а также на 14 км с помощью лидарной техники стратосферной лидарной станции ИОА СО РАН (см. рис. 9).

Работы, начатые Ковальским в Институте химической кинетики и горения (в 2013 г. Институту было присвоено имя академика Владислава Владиславовича Воеводского), привели к возникновению новых аэрозольных направлений. В середине 1980-х годов в ИХКГ группой под руководством А. Н. Анкилова был создан диффузионный спектрометр аэрозоля ДСА [26–29] – прибор, позволяющий проводить измерения концентрации и распределения по размерам аэрозольных частиц в условиях реального времени. Определение распределения по размерам аэрозольных частиц в условиях реального времени прибором ДСА основано на измерении понижения концентрации аэрозольных частиц при прохождении аэрозольного потока через каскады диффузионной батареи, содержащие наборы сеток. Функция распределения частиц по размерам из измеренных данных определяется в рамках веерной модели теории фильтров [29].

Диффузионный спектрометр аэрозоля, созданный группой Анкилова [26], позволял опре-

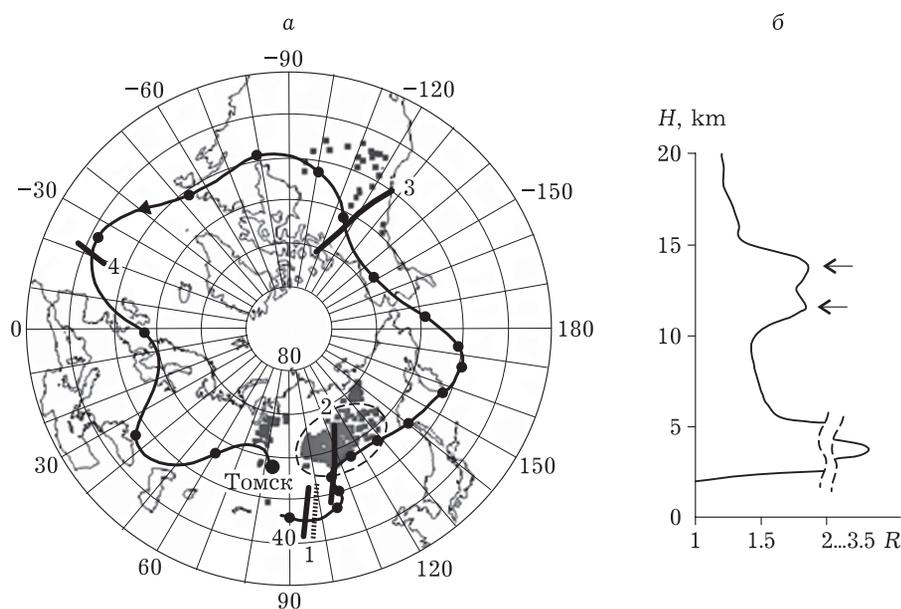


Рис. 9. Наблюдения сажевого аэрозоля в стратосфере над Томском, возникшего в результате пирокумулятивного выброса в Сибири: *a* – траектория движения воздушной массы на высоте примерно 12 км; *б* – лидарные данные, полученные в Томске 13 августа 2019 г.: высотный ход отношения обратного рассеяния (R).

делять спектр размеров частиц в диапазоне от 3 до 200 нм. Дальнейшие работы по усовершенствованию прибора и математического обеспечения для него, выполненные в лаборатории наночастиц ИХКГ СО РАН, привели к существенному расширению диапазона размеров. В настоящее время прибор ДСА способен измерять распределение по размерам частиц в диапазоне от 3 до 1100 нм [30–33]. На рис. 10 представлен современный вид диффузионного спектрометра аэрозолей.

Международные интеркалибровки [34–36] и совместные эксперименты [37] с участием приборов, выпускаемых крупнейшими зарубежными производителями аэрозольной техники, показали соответствие ДСА заявленным характеристикам и его высокую конкурентоспособность.

Лаборатория наночастиц, созданная в 2003 г., – одна из основных, продолжающих аэрозольную тематику в ИХКГ СО РАН. Тематика исследований лаборатории включает механизмы образования аэрозольных частиц в ходе гомогенной и гетерогенной нуклеации пересыщенного пара; физические и биологические свойства частиц различного химического состава. Исследования нуклеации пара продолжают направления работ, проводимых еще под руководством А. А. Ковальского по льдообразующей активности веществ в мелкодисперсном состоянии. Проведение исследований механизмов образования

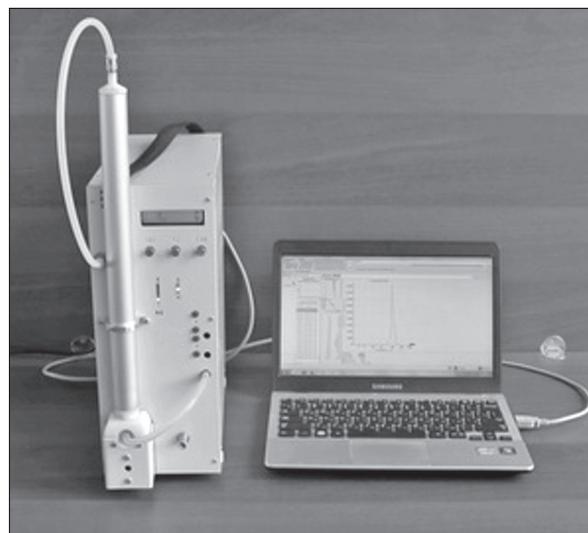


Рис. 10. Внешний вид диффузионного спектрометра аэрозолей.

аэрозольных частиц в процессе гомогенной и гетерогенной нуклеации пара потребовало разработки и усовершенствования лабораторной техники. В ходе этих исследований были созданы терموконденсационные генераторы, позволяющие получать аэрозоль со средним размером частиц в диапазоне от 10 нм до 10 мкм и концентрацией в диапазоне от 100 до 10^8 шт/см³. Принцип работы генераторов основан на испарении исследуемого вещества с его охлаждением в процессе движения в потоке газа, что приводит к

нуклеации пара, образованию критических зародышей (ядер конденсации) и последующему конденсационному росту аэрозольных частиц. Созданные в ИХКГ СО РАН генераторы имеют систему автоматического поддержания заданной температуры нагрева, а управление осуществляется с помощью персонального компьютера, что обеспечивает контролируемую генерацию частиц с заданными свойствами в течение длительного времени.

Опыт, полученный при исследованиях нуклеации пара широкого набора веществ [38–42], и развитые за это время экспериментальные методики позволили перейти к исследованиям биологического действия аэрозольных частиц, в частности, лекарственных веществ. Термоконденсационный метод генерации аэрозоля, основанный на испарении-конденсации лекарственных субстанций, позволяет получать стабильный в течение долгого времени генерации аэрозоль в широком диапазоне размеров и концентраций. Для решения проблемы термической устойчивости лекарственных веществ был использован метод, основанный на гетерогенной нуклеации [34, 37, 38], что позволяет получить аэрозоль при относительно низких температурах и избежать разложения термически нестабильных лекарственных веществ. В качестве ядер конденсации используются частицы хлорида натрия размером до 30 нм, поэтому доля вещества затравочных частиц в конечном аэрозоле лекарственного вещества составляет не более нескольких процентов. С помощью данного метода был получен аэрозоль ряда нестероидных противовоспалительных средств (НПВС) [43, 45, 46]: ибупрофена, индометацина, диклофенака натрия; гипотензивного лекарственного средства – нисолдипина [44], а также антибактериального (противотуберкулезного) вещества изониазида [47].

Ингаляционное введение наночастиц НПВС [43, 45, 46] в сравнении с пероральной доставкой на лабораторных мышах показало, что доза, доставляемая в виде аэрозоля, ниже пероральной в 10^3 – 10^4 раз при сохранении того же противовоспалительного и обезболивающего эффекта. Столь сильное уменьшение требуемой дозы лекарственного средства обусловлено низкой пероральной биодоступностью НПВС, в то время как при ингаляционном введении частицы размером 20–70 нм осаждаются преимущественно в альвеолах легких, растворяются, и вещество проникает в системный кровоток. Таким образом, ингаляционная доставка выступа-

ет аналогом инъекционного введения, но не требует травмирующих манипуляций и решает проблему низкой растворимости НПВС в воде. Исследование ингаляционного введения нисолдипина [44], с размером аэрозольных частиц от 20 до 200 нм, показало, что снижение артериального давления происходит при дозе примерно в 100 раз меньшей, чем пероральная.

Использование аэрозольной доставки перспективно при лечении заболеваний органов дыхательной системы, в том числе и такого тяжелого заболевания, как туберкулез. Можно ожидать, что вдыхание аэрозоля лекарственных средств приведет к снижению токсической нагрузки, кроме того, такое введение лекарств обеспечивает высокие концентрации в легких, т. е. в месте локализации микобактерий туберкулеза. Термоконденсационный метод позволил получить аэрозоль противотуберкулезного вещества изониазида с размером частиц до 700 нм, и с помощью этого метода в ИХКГ СО РАН были проведены фармакокинетические исследования при ингаляционной доставке изониазида лабораторным мышам [47]. В ингаляционных экспериментах использовались ингаляционные камеры типа “nose-only” и “whole-body”, спроектированные и изготовленные в ИХКГ СО РАН.

Таким образом, термоконденсационный метод позволяет получать аэрозоль различных веществ в широком диапазоне размеров и концентраций частиц, при этом стабильный в течение продолжительного времени, обычно не менее 2 ч. Это позволяет проводить прецизионные измерения, в том числе при проведении фармакокинетических исследований. Отдельно стоит отметить, что генерируемый аэрозоль является сухим, т. е. частицы состоят только из целевого вещества, и это, в свою очередь, позволяет точно определять доставляемую ингаляционную дозу. Для определения ингаляционной дозы достаточно лишь знать концентрацию, размер частиц, время ингаляции и эффективность осаждения частиц данного размера в легких. Такая зависимость эффективности осаждения частиц от их размера в легких была измерена в ИХКГ СО РАН экспериментально [43, 45, 47]. Кроме того, экспериментальный комплекс, имеющийся в институте, позволяет непосредственно измерять эту зависимость для частиц каждого конкретного исследуемого вещества, что значительно повышает точность проводимых фармакокинетических исследований. Программное обеспечение для ДСА позволяет в режиме реального времени

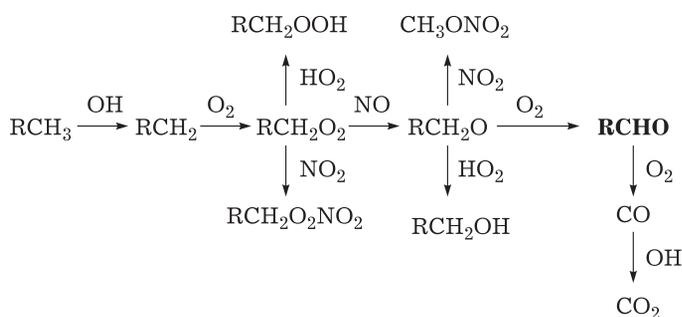


Рис. 11. Схема атмосферного фотоокисления предельных углеводородов.

в ходе эксперимента определять ингаляционную дозу на основе измеренной зависимости эффективности осаждения частиц в легких от размера.

Естественным ограничением применения термомоконденсационного метода является термическая стабильность исследуемых веществ. Поэтому для генерации аэрозоля лекарственных средств, разлагающихся уже при незначительном нагреве, в ИХКГ СО РАН был предложен метод, основанный на ультразвуковом распылении раствора исследуемого вещества [48, 49]. Размер частиц аэрозоля, образующегося в ультразвуковом генераторе, регулируется концентрацией исследуемого вещества в растворе и находится в диапазоне от 10 нм до 2 мкм. Методом ультразвукового распыления в ИХКГ СО РАН был получен аэрозоль противовирусного вещества триазавирина [49] и антибактериального вещества цефазолина [48]. Исследование фармакокинетики триазавирина [49] показало, что ингаляционная доставка приводит к повышению его биодоступности в 4 раза по сравнению с пероральной формой доставки. Цефазолин – антибактериальный препарат первого поколения из цефалоспоринового ряда. Особенностью этого вещества является то, что он не усваивается при пероральном введении и может быть применен только в виде инъекций. Проведенные исследования [48] показали, что ингаляционная доставка может стать альтернативой травмирующим методам введения этого препарата пациентам и позволит использовать это вещество на дому без участия медицинского персонала.

Одно из направлений развития аэрозольных исследований в лаборатории наночастиц ИХКГ СО РАН – изучение механизмов образования аэрозолей при химическом взаимодействии между газообразными предшественниками, когда в твердую фазу переходят низколетучие продукты газофазных стадий. Процессы такого

типа характерны для атмосферы Земли. Например, в тропосфере органический аэрозоль образуется при окислении разнообразных органических соединений под действием солнечного света. Основным механизмом образования органического аэрозоля в незагрязненной (фоновой) атмосфере является фотоокисление метана и других углеводородов (рис. 11).

Мониторинг содержания примесей в воздухе новосибирского научного центра (Академгородок) в 80–90-х годах XX века [50] показал, что увеличение содержания аэрозоля происходит непосредственно вслед за накоплением в воздухе значительных концентраций формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида – компонентов автомобильных выхлопов. В лабораторных исследованиях было установлено, что в продуктах фотоокисления этих альдегидов всегда присутствуют твердые частицы [51]. При изучении газовых и аэрозольных продуктов фотонуклеации ацетальдегида было показано, что в газовой фазе присутствуют тримеры и тетрамеры ацетальдегида, и эти же структурные фрагменты были обнаружены в составе аэрозольных частиц [52]. Для проверки предположения о свободнорадикальном характере процесса фотонуклеации альдегидов был применен метод спиновых ловушек, заключающийся в улавливании короткоживущих свободных радикалов нитронами с образованием долгоживущих нитро-сильных радикалов [53]. Так было доказано, что фотонуклеация альдегидов включает свободнорадикальные стадии. Дальнейшие исследования показали, что различные радикалы могут как интенсифицировать переход “газ – частица”, так и подавлять его. Полезным вспомогательным методом для исследования таких многостадийных процессов оказалось моделирование на уровне элементарных стадий. Образование многих классов соединений, предсказанных кинетическими расчетами, было затем подтверж-

дено экспериментально [53]. Именно пероксиды, неконтролируемо образующиеся в присутствии альдегидов при контакте реакционной смеси с воздухом, оказались причиной невоспроизводимости данных, с которой столкнулись классики химической кинетики в середине XX века при исследовании пределов воспламенения ацетальдегида.

Исследование роли карбоновых кислот в процессе фотонуклеации альдегидов показало, что эти соединения не просто увеличивают массу аэрозольных продуктов, переходя в твердую фазу, но и выступают как катализаторы полимеризации [54]. Образование аэрозолей в атмосфере по такому механизму было подтверждено на основании данных полевых исследований [55].

Формальдегид и ацетальдегид всегда присутствуют в атмосфере как промежуточные продукты фотоокисления любых органических соединений. Бензальдегид – маркер антропогенного загрязнения, а замещенные ароматические альдегиды (салициловый, анисовый, сиреневый) являются биогенными. При исследовании механизма фотонуклеации ароматических альдегидов было установлено, что, в отличие от случая алифатических альдегидов, образование твердых частиц протекает при конкуренции двух основных процессов: фотоокисления и фотополимеризации [56]. В этом исследовании было обнаружено, что состав продуктов фотонуклеации бензальдегида зависит от присутствия молекул воды, участвующих в образовании кластеров с молекулами альдегида, так что при поглощении этим кластером кванта света образующиеся радикалы НСО и C_6H_5 димеризуются раньше, чем успевают прореагировать с кислородом. Образование продуктов такой димеризации – глиоксаля и дифенила – было зафиксировано экспериментально.

Важным органическим компонентом атмосферы является фурфураль – гетероциклический альдегид с фурановым кольцом в молекуле. Этот альдегид в больших количествах образуется при лесных пожарах и в процессах деградации древесины, поскольку фурановое кольцо входит в состав лигнина. На примере фотонуклеации фурфураля удалось установить, что образующиеся аэрозольные частицы имеют на своей поверхности реакционноспособные функциональные группы – гидроксильные и карбоксильные [57]. Именно такое сочетание функциональных групп обеспечивает существенное биологическое действие образующихся частиц. Исследование кинетики и механизма фотонуклеации фурфураля подтвер-

дило важность этого альдегида как источника органического атмосферного аэрозоля [58].

Лаборатория наночастиц ИХКГ СО РАН участвовала в самолетных измерениях содержания атмосферного аэрозоля и альдегидов над территорией Западной Сибири, показавших наличие формальдегида на высотах до 7 тыс. м. Формальдегид из наземных источников не может достичь таких высот, так как окисляется и фотолизуется с высокой скоростью [59]. Даже гораздо менее реакционноспособные ароматические альдегиды были обнаружены только на высотах до 2 км. Было доказано, что в верхней тропосфере источником формальдегида являются алкены (в том числе изопрен), выделяемые растительностью. Перемещаясь с восходящими потоками воздуха на большую высоту и претерпевая при этом медленное фотоокисление, алкены достигают высоты, на которой фотолиз идет с гораздо большей скоростью из-за увеличения доли коротковолнового излучения по сравнению с уровнем поверхности Земли. Моделирование процесса фотоокисления изопрена с изменением длины волны фотолизующего излучения показало количественное соответствие данным самолетных измерений [59].

Результаты, полученные при изучении источников органического атмосферного аэрозоля, показывают, что химию атмосферы нельзя рассматривать в отрыве от процесса газообмена у растений. Растительность не только выделяет органические соединения, образующие при фотоокислении твердые частицы, но и поглощает многие загрязнители городской атмосферы. Исследование изменений химического состава листьев деревьев при контакте с органическими загрязнителями городской атмосферы показало, что в тканях растений происходит ассимиляция атмосферных загрязнителей – растения используют окисленные соединения углерода в качестве элементов питания [60, 61]. При контакте с загрязненной городской атмосферой изменяется и состав соединений, выделяемых растительностью, что необходимо учитывать при прогнозировании качества воздуха на участках городской застройки с озеленением.

Процесс аэрозолеобразования в атмосфере интенсифицируется в присутствии карбоновых кислот, которые, будучи продуктами окисления алкенов и альдегидов, катализируют процессы их полимеризации. Иницирование аэрозолеобразования карбоновыми кислотами имеет ярко выраженный сезонный ход, так как в зимнее время резко уменьшается выделение органических соединений растительностью.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить источники и механизмы образования органического аэрозоля в атмосфере при разных сочетаниях выбросов и открыли возможность прогнозировать влияние разнообразных соединений биогенного и антропогенного происхождения на формирование аэрозоля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы Александра Алексеевича Ковальского, начатые им в период участия в Атомном проекте, легли в основу интенсивно развивающихся в ИХКГ СО РАН научных направлений. Исследуются новые энергетические материалы и ингибиторы горения, разрабатываются методы и аппаратура для аэрозольных исследований, изучаются физические характеристики, химические свойства и биологическое действие наноаэрозолей, расширяются области применения результатов фундаментальных исследований в этих областях.

Авторы выражают благодарность Галине Александровне Ковальской за громадный труд по систематизации данных о научной деятельности Александра Алексеевича Ковальского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Von Kowalsky A. Uber die Entzündung des Phosphordampfes im Sauerstoff // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. Abt. B. 1929. Vol. 4, H. 4. P. 288–298.
- 2 Von Kowalsky A., Kopp D., Sagulin A., Semenov N. Entzündungsgrenze des Gemisches $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ und $2\text{CO} + \text{O}_2$ // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. Abt. B. 1929. Vol. 6, H. 4. P. 307–329.
- 3 Von Kowalsky A. Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. Abt. B. 1930. Vol. 11, H. 1. P. 56–58.
- 4 Ковальский А. А., Садовников П. Я. Механизм верхнего предела // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3, № 4. С. 272–273.
- 5 Ковальский А. А., Садовников П. Я., Чирков Н. М. Кинетика окисления смесей $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4, № 1. С. 50–63.
- 6 Von Kowalsky A. Die Verbrennungskinetik von Wasserstoff // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. 1932. Bd. 1, N. 4. P. 595–596.
- 7 Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. К вопросу о цепном распаде основного изотопа урана // Журн. эксперим. и теор. физики. 1939. Т. 9, Вып. 12. С. 1425–1427.
- 8 Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. О цепном распаде урана под действием медленных нейтронов // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1940. Т. 10, Вып. 1. С. 29–36.
- 9 Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. Кинетика цепного распада урана // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1940. Т. 10, Вып. 5. С. 477–482.
- 10 Конев Э. В. О влиянии светового излучения на скорость горения пороха Н // Научно-техн. проблемы горения и взрыва. 1965. Т. 1, № 2. С. 76–82.
- 11 Ковальский А. А., Хлевной С. С., Михеев В. Ф. К вопросу о зажигании баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 4. С. 527–541.
- 12 Ковальский А. А., Конев Э. В., Красильников Б. В. О горении нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва. 1967. № 4. С. 547–554.
- 13 Михеев В. Ф., Ковальский А. А., Хлевной С. С. Зажигание баллиститного пороха световым излучением // Физика горения и взрыва. 1968. № 1. С. 3–9.
- 14 Зарко В. Е., Хлевной С. С. Зажигание баллиститного пороха накаленными проволочками // Физика горения и взрыва. 1968. № 2. С. 158–170.
- 15 Михеев В. Ф., Левашов Ю. В. Экспериментальное изучение критических условий при зажигании и горении порохов // Физика горения и взрыва. 1973. № 4. С. 506–510.
- 16 Vilyunov V. N., Zarko V. E. Ignition of solids // Journal of Thermal Analysis. 1988. Vol. 35, No. 1. P. 285.
- 17 Vilyunov V. N., Zarko V. E. Ignition of Solids. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. 442 p.
- 18 Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д. Зажигание и гашение гомогенных энергетических материалов световым импульсом // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 1. С. 80–88.
- 19 Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Квасов А. А., Чесноков Е. Н., Купер К. Э. Лазерное инициирование кристаллизованных смесей фуразанотетразиндиоксида и динитродиазептана // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45, № 6. С. 131–134.
- 20 Олешко В. И., Зарко В. Е., Лысык В. В., Ципилев В. П., Калмыков П. И. Инициирование энергетических смесей на основе фуразанотетразиндиоксида электронным пучком // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 12–2. С. 63–68.
- 21 Черемисин А. А., Маричев В. Н., Новиков П. В., Павлов А. Н., Шмирко К. А., Бочковский Д. А. Оценка переноса вулканического аэрозоля в стратосфере над Томском и Владивостоком в 2011 году по данным лидарных наблюдений // Метеорология и гидрология. 2019. № 5. С. 50–62.
- 22 Черемисин А. А., Маричев В. Н., Новиков П. В. Лидарные наблюдения вулканического аэрозоля в атмосфере над Томском // Метеорология и гидрология. 2011. № 9. С. 46–56.
- 23 Черемисин А. А., Маричев В. Н., Новиков П. В. Перенос полярных стратосферных облаков из Арктики к Томску в январе 2010 г. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26, № 2. С. 93–99.
- 24 Иванов В. Н., Зубачев Д. С., Коршунов В. А., Лапшин В. Б., Иванов М. С., Галкин К. А., Губко П. А., Антонов Д. Л., Тулинов Г. Ф., Черемисин А. А., Новиков П. В., Николашкин С. В., Титов С. В., Маричев В. Н. Лидарные наблюдения стратосферных аэрозольных следов от Челябинского метеорита // Оптика атмосферы и океана. 2014. Том 27, № 2. С. 117–122.
- 25 A. A. Cheremisin. Photophoresis of aerosol particles with nonuniform gas-surface accommodation in the free molecular regime // Journal of Aerosol Science. 2019. Vol. 136. P. 15–35.
- 26 Мавлиев Р. А., Анкилов А. Н., Бакланов А. М., Горбунов Б. З., Какуткина Н. А., Куценогий К. П., Пашенко С. Э., Макаров В. И. Использование сетчатой диффузионной батареи для определения дисперсности аэрозоля // Коллоидный журнал. 1984. Т. XLVI. С. 1136–1141.

- 27 Мавлиев Р. А., Анкилов А. Н. Метод обработки данных сетчатой диффузионной батареи // Коллоидный журнал. 1985. Т. XLVII. С. 523–530.
- 28 Ankilov A. N. The way for accuracy of size measurements estimation for diffusion batteries // *J. Aerosol Sci.* 1993. Vol. 24, Suppl. 1. P. S235–S236.
- 29 Cheng Y. S., Yeh H. C. Theory of a screen-type diffusion battery // *J. Aerosol Sci.* 1980. Vol. 11. P. 313–320.
- 30 Валиулин С. В., Бакланов А. М., Дубцов С. Н., Митроченко В. Г., Моисеенко П. П., Онищук А. А. Диффузный спектрометр аэрозоля для измерения распределения по размерам и концентрации нано- и субмикронных частиц // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 1. С. 145–146.
- 31 Onischuk A. A., Valiulin S. V., Baklanov A. M., Moiseenko P. P., Mitrochenko V. G. Determination of the aerosol particle size distribution by means of the diffusion battery: Analytical inversion // *Aerosol Science and Technology.* 2018. Vol. 52. No. 8. P. 841–853.
- 32 Onischuk A. A., Baklanov A. M., Valiulin S. V., Moiseenko P. P., Mitrochenko V. G. Aerosol diffusion battery: The retrieval of particle size distribution with the help of analytical formulas // *Aerosol Science and Technology.* 2018. Vol. 52, No. 2. P. 165–181.
- 33 Onischuk A. A., Valiulin S. V., Baklanov A. M., Moiseenko P. P., Mitrochenko V. G., Dultseva G. G. Aerosol diffusion battery: Analytical inversion from noisy penetration data // *Measurement.* 2020. Vol. 164. P. 108049.
- 34 Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M., Enderle K.-H., Gras J., Julianov Yu., Kaller D., Lindner A., Lushnikov A. A., Mavliev R., McGovern F., Mirme A., O'Connor T. C., Podzimek J., Preining O., Reischl G. P., Rudolf R., Sem G. J., Szymanski W. W., Tamm E., Vrtala A. E., Wagner P. E., Winklmayr W., Zagaynov V. Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counters // *Atmospheric Research.* 2002. Vol. 62. P. 177–207.
- 35 Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M., Enderle K.-H., Gras J., Julianov Yu., Kaller D., Lindner A., Lushnikov A. A., Mavliev R., McGovern F., O'Connor T. C., Podzimek J., Preining O., Reischl G. P., Rudolf R., Sem G. J., Szymanski W. W., Vrtala A. E., Wagner P. E., Winklmayr W., Zagaynov V. Particle size dependent response of aerosol counters // *Atmospheric Research.* 2020. Vol. 62. P. 209–237.
- 36 Reischl G. P., Majerowicz A., Ankilov A., Eremenko S., Mavliev R. Comparison on the Novosibirsk automated diffusion battery with the Vienna electro mobility spectrometer // *J. Aerosol Sci.* 1991. Vol. 22, No. 2. P. 223–228.
- 37 Dubtsov S., Ovchinnikova T., Valiulin S., Chen X., Manninen H. E., Aalto P. P., Petäjä T. Laboratory verification of Aerosol Diffusion Spectrometer and the application to ambient measurements of new particle formation // *J. Aerosol Sci.* 2017. Vol. 105. P. 10–23.
- 38 Onischuk A. A., Vosel S. V., Borovkova O. V., Baklanov A. M., Karasev V. V., diStasio S. Experimental study of homogeneous nucleation from the bismuth supersaturated vapor: Evaluation of the surface tension of critical nucleus // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. P. 224506-1–224506-18.
- 39 Onischuk A. A., Valiulin S. V., Vosel S. V., Karasev V. V., Zelik V. D., Baklanov A. M. Surface tension of sulfur nanoparticles as determined from homogeneous nucleation experiments // *Journal of Aerosol Science.* 2016. Vol. 97. P. 1–21.
- 40 Валиулин С. В., Восель С. В., Карасев В. В., Онищук А. А., Бакланов А. М., Пуртов П. А. Исследование гетерогенной нуклеации пересыщенного пара серы на затравочных частицах оксида вольфрама и хлорида натрия. Определение угла смачивания критических зародышей серы // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76, № 3. С. 297–310.
- 41 Самодуров А. В., Восель С. В., Бакланов А. М., Онищук А. А., Карасев В. В. Исследование гомогенной нуклеации ибупрофена в проточной камере: определение поверхностного натяжения критических зародышей // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75, № 4. С. 442.
- 42 Onischuk A. A., Purtov P. A., Baklanov A. M., Karasev V. V., Vosel S. V. Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation // *Journal of Chemical Physics.* 2006. Vol. 124, No. 1. P. 014506.
- 43 Onischuk A. A., Tolstikova T. G., An'kov S. V., Baklanov A. M., Valiulin S. V., Khvostov M. V., Sorokina I. V., Dultseva G. G., Zhukova N. A. Ibuprofen, indomethacin and diclofenac sodium nanoaerosol: Generation, inhalation delivery and biological effects in mice and rats // *Journal of Aerosol Science.* 2016. Vol. 100. P. 164–177.
- 44 Onischuk A. A., Tolstikova T. G., Baklanov A. M., Khvostov M. V., Sorokina I. V., Zhukova N. A., An'kov S. V., Borovkova O. V., Dultseva G. G., Boldyrev V. V., Fomin V. M., Huang G. S. Generation, inhalation delivery and anti-hypertensive effect of nisoldipine nanoaerosol // *Journal of Aerosol Science.* 2014. Vol. 78. P. 41–54.
- 45 Onischuk A. A., Tolstikova T. G., Sorokina I. V., Zhukova N. A., Baklanov A. M., Karasev V. V., Borovkova O. V., Dultseva G. G., Boldyrev V. V., Fomin V. M. Analgesic effect from ibuprofen nanoparticles inhaled by male mice // *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery.* 2009. Vol. 22. P. 245–253.
- 46 Onischuk A. A., Tolstikova T. G., Sorokina I. V., Zhukova N. A., Baklanov A. M., Karasev V. V., Dultseva G. G., Boldyrev V. V., Fomin V. M. Anti-inflammatory effect from indomethacin nanoparticles inhaled by male mice // *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery.* 2008. Vol. 21. P. 231–244.
- 47 Valiulin S. V., Onischuk A. A., Baklanov A. M., Dubtsov S. N., An'kov S. V., Tolstikova T. G., Plokhotnichenko M. E., Dultseva G. G., Mazunina P. S. Excipient-free isoniazid aerosol administration in mice: Evaporation-nucleation particle generation, pulmonary delivery and body distribution // *International Journal of Pharmaceutics.* 2019. Vol. 563. P. 101–109.
- 48 Бажина А. А., Валиулин С. В., Бакланов А. М., Дубцов С. Н., Аньков С. В., Плехотниченко М. Е., Толстикова Т. Г., Онищук А. А. Метод генерации аэрозоля антибактериального лекарственного средства цефазолина // Оптика атмосферы и океана. 2020. Т. 33, № 6. С. 459–462.
- 49 Valiulin S. V., Onischuk A. A., Dubtsov S. N., Baklanov A. M., An'kov S. V., Plokhotnichenko M. E., Tolstikova T. G., Dultseva G. G., Rusinov V. L., Charushin V. N., Fomin V. M. Aerosol inhalation delivery of triazavirin in mice: Outlooks for advanced therapy against novel viral infections // *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2021. Vol. 110, No. 3. P. 1316–1322.
- 50 Скубневская Г. И., Дульцева Г. Г. Формальдегид в воздухе Новосибирского академгородка в 1990–1992 гг. // Журн. эколог. химии. 1994. Т. 3, № 1. С. 29–34.
- 51 Дубцов С. Н., Дульцев Е. Н., Дульцева Г. Г., Скубневская Г. И. Кинетика аэрозолеобразования при фотоллизе ацетальдегида // Химическая физика. 1999. Т. 18, № 9. С. 16–21.
- 52 Skubnevskaya G. I., Dubtsov S. N., Dultsev E. N., Dultseva G. G., Tsang W. New nanoparticle formation under UV impact on acetaldehyde vapor in nitrogen and air flow // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 11393–11398.

- 53 Dultseva G. G., Skubnevskaya G. I., Tikhonov A. Ya., Mazhukin D. G., Volodarsky L. B. Derivatives of dihydropyrazine-1,4-dioxide, 3-imidazoline 3-oxide, and α -phenyl nitrones with functional groups as new spin traps in solution and in the gas phase // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 17523–17527.
- 54 Дульцева Г. Г., Скубневская Г. И., Дубцов С. Н. Карбоновые кислоты как ключевые молекулы при фотонуклеации альдегидов в газовой фазе // *Оптика атмосферы и океана.* 2001. Т. 14, № 5–6. С. 613–615.
- 55 Скубневская Г. И., Дубцов С. Н., Дульцева Г. Г. Фотохимическое образование кислых аэрозолей в атмосфере как фактор, определяющий ее экологический статус // *Оптика атмосферы и океана.* 2005. Т. 18, № 8. С. 684–687.
- 56 Dultseva G. G., Dubtsov S. N., Dultsev F. N. Water as a clustering agent in photolysis and photonucleation of benzaldehyde vapor // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 112, No. 23. P. 5264–5268.
- 57 Dultseva G. G., Dubtsov S. N., Dultsev F. N., Kobzeva T. V., Nekrasov D. V. Analysis of the surface functional groups of organic nanoparticles formed in furfural vapour photonucleation using a rupture event scanning technique // *Analytical methods.* 2017. Vol. 36. P. 5348–5355.
- 58 Дубцов С. Н., Дульцева Г. Г., Плохотниченко М. Е., Кошляков П. В., Кобзева Т. В. Исследование кинетики фотоллиза и фотохимического аэрозолеобразования фурфураля // *Оптика атмосферы и океана.* 2017. Т. 30, № 6. С. 476–480.
- 59 Максимова Т. А., Маскаева А. А., Дульцева Г. Г., Дубцов С. Н. Биогенные органические соединения как вертикально распределенный источник атмосферного аэрозоля над лесами Западной Сибири // *Оптика атмосферы и океана.* 2014. Т. 27, № 6. С. 515–519.
- 60 Tsybulya N. V., Chindyaeva L. N., Dultseva G. G. Biochemical markers of contact with the organic pollutants of urban atmosphere in the leaves of woody plants // *BIO Web of Conferences.* 2020. Vol. 24. Art. 00089.
- 61 Дульцева Г. Г., Немова Е. Ф., Дубцов С. Н., Плохотниченко М. Е. Аэрозолеобразующий потенциал продуктов атмосферного фотоокисления биогенных органических соединений // *Оптика атмосферы и океана.* 2020. Т. 33, № 6. С. 437–440.