

УДК 541.144+551.510.42

Биогенные органические соединения как вертикально распределенный источник атмосферного аэрозоля над лесами Западной Сибири

Т.А. Максимова¹, А.А. Маскаева^{1,2}, Г.Г. Дульцева^{1,3}, С.Н. Дубцов^{1*}

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

³Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 27.01.2014 г.

Представлены результаты самолетных измерений концентраций альдегидов над лесами Западной Сибири. Построена химическая модель, описывающая механизм образования альдегидов и зародышей твердой фазы при окислении биогенного изопрена. Показано, что обнаруженное высокое (до 9 мг/м³) содержание формальдегида на высотах более 4 км связано с фотоокислением углеводородов, которые вследствие достаточно большого времени жизни в тропосфере становятся за счет вертикального переноса высотно-распределенным источником альдегидов и аэрозоля.

Ключевые слова: атмосферный органический аэрозоль, альдегиды, фотонуклеация; atmospheric organic aerosol, aldehydes, photonucleation.

Введение

Органические соединения в атмосфере могут быть эффективными источниками аэрозоля. Например, образование аэрозоля происходит при фотоокислении алифатических и ароматических альдегидов, которые, в свою очередь, образуются в атмосфере как промежуточные продукты окисления разнообразных органических веществ как природного, так и антропогенного происхождения [1].

Одним из приоритетных загрязнителей атмосферы признан формальдегид, концентрация которого в атмосфере крупных городов в последние десятилетия увеличивается, достигая опасных для биосферы значений. Формальдегид как промежуточный продукт фотоокисления метана присутствует и в фоновой атмосфере, где его концентрация составляет около $3 \cdot 10^{13}$ см⁻³.

В атмосферную концентрацию формальдегида вносят вклад не только природные источники и непосредственные его выбросы из антропогенных источников (автотранспорт, предприятия химической промышленности и топливно-энергетического ком-

плекса), но и вторичные процессы — образование в цепочках превращений, инициируемых взаимодействием органических соединений разных классов с гидроксильным радикалом, озоном, пероксирадикалами. Время жизни формальдегида в атмосфере определяется прежде всего локальными концентрациями фотохимически генерируемых короткоживущих радикалов, поэтому в более высоко лежащих слоях тропосферы ожидаемое время жизни формальдегида существенно меньше, чем в приземном слое воздуха. Поскольку реакция с гидроксильным радикалом весьма быстрая (константа скорости стадии $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ составляет 10^{-11} см³/с [2]), а скорость вертикального переноса воздушных масс от поверхности Земли обычно не превышает 10 см/с, следует ожидать, что концентрация формальдегида на высоте более 1000 м будет ниже пределов обнаружения обычными аналитическими методами. Отсутствие до настоящего времени в литературе данных о содержании альдегидов в слоях тропосферы выше приземного для средних широт явилось причиной, по которой в настоящем исследовании была поставлена задача измерить высотное распределение концентраций альдегидов и выяснить, из каких источников и в каких масштабах эти соединения поступают в атмосферу. Получив такие данные, можно будет оценить вклад органических соединений в образование атмосферного аэрозоля с нанометровым размером частиц.

* Татьяна Андреевна Максимова (maksimova@kinetics.nsc.ru); Анастасия Андреевна Маскаева (naska-maskaeva@yandex.ru); Галина Григорьевна Дульцева (ggd22@ngs.ru); Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru).

Экспериментальная часть

Отбор проб воздуха для определения содержания альдегидов проводили во время полетов на самолете в рамках работ по проекту Интеграционной программы СО РАН (№ 35). Воздух поступал в сорбционные трубки, заполненные молотым кварцем, в которые был помещен раствор аналитического реагента – 2,4-динитрофенилгидразина в подкисленной воде (300 мкл раствора на одну трубку). Отбор проб воздуха производился со скоростью до 2 л/мин в течение 5–10 мин (объем приведен к нормальным условиям). Концентрацию альдегидов измеряли в лаборатории при помощи ранее разработанной хроматографической методики [3] на хроматографе Милихром А-01. Для калибровки использовали навески предварительно синтезированных гидразонов альдегидов.

Результаты и обсуждение

Самолетные измерения концентрации формальдегида и других альдегидов на высотах до 7 тыс. м включительно показали, что, вопреки ожиданиям, наблюдаются эпизоды с высоким содержанием этих соединений (табл. 1, выделены жирным шрифтом).

Таким образом, на высотах более 4000 м были зафиксированы эпизоды с большими концентрациями формальдегида, причем ни одно такое измерение не относится к зимнему сезону. Это позволило предположить, что содержание альдегидов на высоте более 4000 м формируется в основном за счет биогенных источников. Оценки антропогенного вклада, в частности такого мощного протяженного источника формальдегида, как городские автомагистрали, показали, что этот источник может обеспечить уровень концентрации H_2CO не выше 10 мкг/м^3 на высотах более 4000 м. Еще одним

подтверждением биогенного происхождения альдегидов на больших высотах является соотношение $[H_2CO]/[CH_3CHO]$. Для выхлопных газов автотранспорта обычно это соотношение не менее 10, а наши измерения показывают, что довольно часто наблюдается $[CH_3CHO] > [H_2CO]$.

Такое соотношение альдегидов обусловлено их образованием при фотоокислении углеводов сложного строения – неметановых, в том числе содержащих двойные связи и (или) ароматическое кольцо с заместителями. Однако, несмотря на наблюдаемые вариации соотношений между формальдегидом, ацетальдегидом и ароматическими альдегидами, механизм перехода «газ–частица» для альдегидов удобнее всего исследовать именно для формальдегида, который является простейшим представителем класса альдегидов и промежуточным продуктом атмосферного фотоокисления любого органического вещества, в том числе и биогенных альдегидов – выделяемых растительностью ароматических альдегидов с функциональными группами. Для выяснения механизма образования альдегидов на больших высотах было проведено моделирование процессов фотоокисления биогенных углеводов на уровне элементарных стадий.

Моделирование механизма образования формальдегида и зародышей твердой фазы при атмосферном фотоокислении изопрена

Растительность средних широт выделяет в атмосферу предельные и непредельные углеводороды, алифатические и ароматические альдегиды, а также органические соединения других классов. Для описания

Концентрации альдегидов (мкг/м^3) по результатам самолетных измерений на разных высотах

Альдегид	Высота, м							
	500	1000	1500	2000	3000	4000	5500	7000
22.05.12								
H_2CO	0	76	112	47	95	0	140	959
CH_3CHO	0	193	85	165	0	0	39	46
$ArCHO$								
21.06.12								
H_2CO	790	102	141	171	200	79	44	56
CH_3CHO	359	213	482	81	141	92	177	71
$ArCHO$								
28.02.13								
H_2CO	4		1	2	32	26	0	0
CH_3CHO	89		0	140	0	117	0	0
$ArCHO$								
17.07.13								
H_2CO	41	36	29	29	24	22	19	33
CH_3CHO	221	267	278	240	240	185	218	151
$ArCHO$	26	22	452	30	0	0	15	19
1.10.13								
H_2CO						0	2	9
CH_3CHO						5	16	17
$ArCHO$						0	2	9

процесса образования аэрозоля над лесами в качестве наиболее распространенного углеводорода и основного структурного звена изопреноидов (терпеноидов) можно выбрать сам изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ или 2-метилбутадиен-1,3 – ненасыщенный углеводород бутадиенового ряда. По оценкам, количество изопрена, выделяемое в атмосферу древесной растительностью в средних широтах (умеренный пояс), составляет около $6 \cdot 10^9$ кг/год и преимущественно в летний период [4]. Скорость выделения изопрена зависит от общей площади листьев, температуры, освещенности и для лесов средних широт оценивается в $5-20$ мг/(м² · ч) в жаркий и солнечный день.

В атмосфере изопрен реагирует с гидроксильным радикалом – это основной канал превращений изопрена. Взаимодействие с озоном представляет собой примерно на два порядка менее мощный канал, поэтому для моделирования аэрозолеобразования достаточно включить в схему взаимодействие изопрена с гидроксильным радикалом (ОН). Реакция идет двумя маршрутами: первый включает образование аддукта, второй – отрыв атома водорода с образованием углеводородного радикала. Затем углеводородные радикалы взаимодействуют с молекулярным кислородом, образовавшиеся пероксирадикалы реагируют с оксидом азота NO, превращаясь в алкоксирадикалы и трансформируя NO в NO₂.

Кроме того, углеводородные кислородсодержащие радикалы взаимодействуют друг с другом и с исходным веществом – изопреном, образуя молекулы, которые условно можно назвать тримерными и тетрамерными по отношению к изопрену, но они уже содержат кислород (C₂₀H₃₂O₆) и являются зародышами твердой фазы. При расчетах со значениями концентраций, характерными для фоновой атмосферы, эти зародыши накапливаются до уровня 10¹¹ частиц в 1 см³, что соответствует наблюдающимся в эксперименте значениям [5]. Элементный состав этих зародышей примерно соответствует данным для аэрозоля над лесными массивами [6].

В предлагаемой схеме реакций процесс аэрозолеобразования описан без привлечения реакций озонлиза двойных связей и последующих превращений продуктов. Добавление этих реакций увеличит число стадий до 270, а концентрацию зародышей твердой фазы всего на 2–3%, поэтому представляется предпочтительным краткий вариант, в котором в качестве начальной стадии учитывается лишь взаимодействие с гидроксильным радикалом.

Включение реакций оксидов азота и озона в схему необходимо потому, что они обеспечивают в реаль-

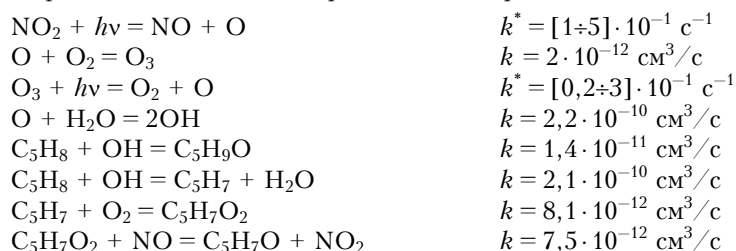
ной атмосфере образование гидроксильного радикала. Основным каналом образования гидроксильного радикала в реальной атмосфере является реакция атома кислорода O(¹D) с водой, а необходимый для этого процесса атом кислорода в состоянии ¹D образуется при фотолизе озона. Атомарный кислород образуется и при фотолизе диоксида азота (NO₂ + hν = NO + O), следом происходит образование озона (O + O₂ = O₃). Таким образом, эти реакции обеспечивают поддержание концентрации гидроксильного радикала (10⁶–10⁷ см⁻³) на уровне, близком к наблюдаемому в реальной тропосфере – 10⁶ см⁻³ для приземного слоя чистой тропосферы [7].

Значения констант скорости элементарных стадий (k) взяты из базы данных NIST [2]. Для реакций с неизвестными константами скорости брались оценочные значения для структурных аналогов, присутствующих в базе данных. Константы скорости образования аддуктов с числом атомов углерода 10 и больше оценены из размерных соображений.

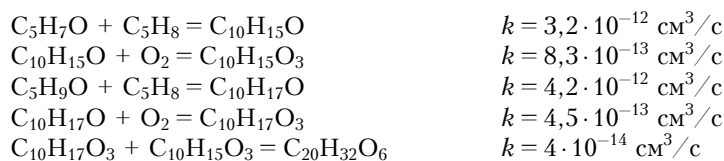
Расчеты кинетической схемы проводились с использованием программы NICK 2.2 [8].

В тестовых расчетах по этой программе было показано, что результат счета обладает низкой чувствительностью к вариациям оценочных параметров, т.е. схема превращений обеспечивает качественно удовлетворительный результат, несмотря на возможные ошибки в значениях неизвестных констант скорости. Схема превращений разделена на три небольших блока: первый описывает генерацию короткоживущих радикалов и их реакции с изопреном, второй – формирование зародышей дисперсной фазы и третий – образование формальдегида и его окисление до муравьиной кислоты. Высотозависимыми являются значения констант фотолиза NO₂ и O₃. В приповерхностном слое тропосферы для генерации гидроксильного радикала важно присутствие диоксида азота, а с ростом высоты, при уменьшении концентрации NO₂, преобладающим каналом генерации гидроксильного радикала становится фотолиз озона. Представленная схема реакций предполагается в качестве химического блока для модели с вертикальным переносом воздушных масс, поэтому в нее включены стадии, протекающие как в приповерхностном слое, так и на больших высотах. Ускорение фотолиза с увеличением высоты учитывается при помощи вариаций соответствующих констант, а изменение концентраций примесей, в том числе оксидов азота, – вводится в явном виде. Таким образом, для моделирования образования аэрозоля из изопрена в атмосфере была составлена и протестирована следующая схема:

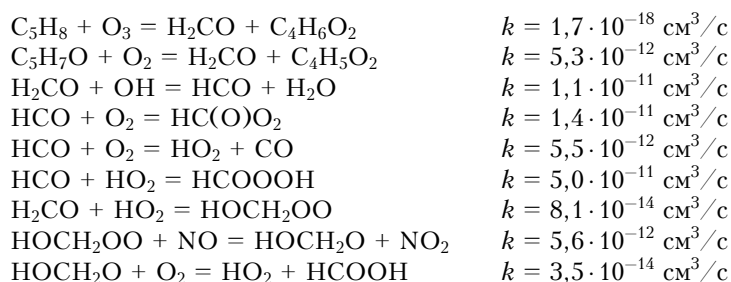
– генерация свободных радикалов и начальные реакции с изопреном:



– нуклеация:



– образование и расход формальдегида:



Отметим, что значения констант, помеченных значком «*», увеличиваются в указанных пределах с ростом высоты в тропосфере.

На рис. 1 показано, как меняются концентрации пероксирадикала HO_2 , формальдегида и частиц $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3$, которые в схеме рассматриваются как исходные частицы, вступающие в процесс нуклеации.

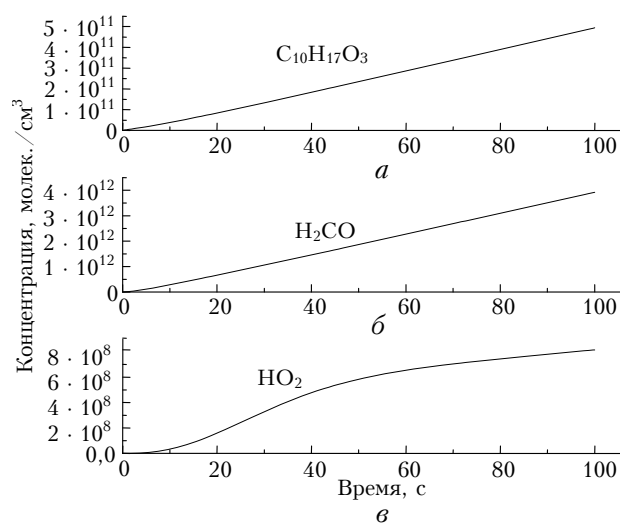


Рис. 1. Результаты расчетов концентраций по предложенной схеме

Видно, что представленный механизм обеспечивает быстрое увеличение концентрации H_2CO и в течение 1 мин достигает значения 10^{12} см^{-3} . Такой процесс вполне обеспечивает накопление формальдегида до уровня, зафиксированного в самолетных измерениях (рис. 2).

Процесс образования аэрозоля при атмосферном фотоокислении самого формальдегида был изучен нами ранее и в данной схеме не представлен, потому что выход аэрозольного продукта (отношение массы образовавшегося аэрозоля к массе прореагировавшего альдегида) в этом процессе составляет всего 10^{-4} [5] и основной вклад вносит изопрен, когда он при вертикальном переносе попадает

на такую высоту. Расчетные концентрации зародышей нуклеации, образующихся при фотоокислении изопрена, также соответствуют величинам, наблюдаемым в эксперименте.

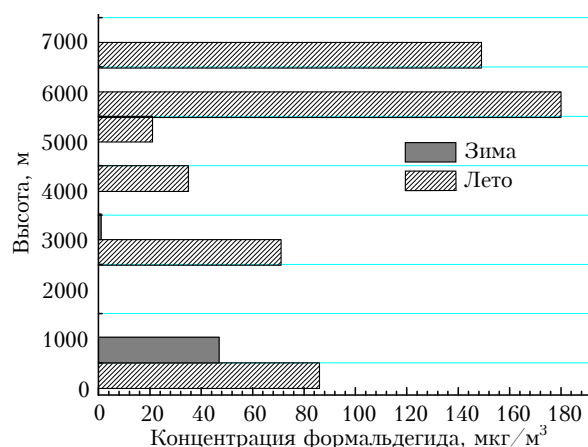


Рис. 2. Высотное распределение концентраций формальдегида летом и зимой по данным самолетных измерений

Полученные в работе [9] экспериментальные данные по динамике вертикального распределения парниковых газов, к которым относятся и углеводороды, показывают, что биогенными источниками альдегидов и аэрозоля нельзя пренебрегать при построении общей картины химической трансформации малых газовых составляющих. Таким образом, предложенный механизм вполне удовлетворительно описывает образование формальдегида и зародышей аэрозольных частиц из изопрена, поступившего в вышележащие слои тропосферы из биогенного источника.

Заключение

Важными источниками фонового атмосферного аэрозоля являются альдегиды, как непосредственно выделяемые растительностью, так и образующиеся при атмосферном фотоокислении биогенных углеводородов, в частности изопрена. Приводится химическая модель, описывающая механизм образова-

ния альдегидов при окислении изопрена. Предложен также механизм фотонуклеации в зависимости от высоты. Показано, что обнаруженное высокое содержание формальдегида на высотах более 4 км может быть обусловлено его образованием при фотоокислении углеводов, которые вследствие достаточно большого времени жизни в тропосфере становятся за счет вертикального переноса высотнораспределенным источником альдегидов и аэрозоля.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 11-05-00921-а и 14-05-00643-а) и Интеграционным проектом СО РАН № 35.

1. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. 2nd ed. Wiley, 2006. 1203 p.
2. *NIST Chemical Kinetics Database.* Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.7 Data Version 2013.03. URL: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
3. *Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г.* Формальдегид в воздухе новосибирского Академгородка в 1990–1992 гг. // Ж. экол. химии. 1994. Т. 3, № 1. С. 29–33.
4. *Sharkey T.D., Singaas E.L.* Why plants emit isoprene // Nature (Gr. Brit.). 1994. V. 374. P. 769. DOI: 10.1038/374769a0.
5. *Скубневская Г.И., Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н.* Особенности влияния озона на кинетику фотонуклеации паров формальдегида и бензальдегида // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10, № 6. С. 687.
6. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2011. 346 с.
7. *Watanabe T., Yoshida M., Fujiwara S., Abe K., Onoe A., Hirota M., Igarashi S.* Spin trapping of hydroxyl radical in the troposphere for determination by ESR and gas chromatography mass spectrometry // Anal. Chem. 1982. V. 54, N 14. P. 2470–2474.
8. *Кейко А.В.* Разработка и применение физико-химических моделей для исследования влияния энергетики на качество воздуха: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск: Ин-т систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, 1997.
9. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Креков Г.М., Фофанов А.В., Бабченко С.В., Inoue G., Machida T., Maksutov Sh., Sasakawa M., Shimoyama K.* Динамика вертикального распределения парниковых газов в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 12. С. 1051–1061.

T.A. Maksimova, A.A. Maskaeva, G.G. Dultseva, S.N. Dubtsov. **Biogenic organic compounds as a vertically distributed source of atmospheric aerosol over the forests of West Siberia.**

Results of airborne measurements of aldehyde concentrations above forests of West Siberia are presented. A chemical model describing the mechanism of formation of aldehydes and solid nuclei in the course of oxidation of biogenic isoprene is constructed. It is demonstrated that the detected episodes with high (up to 9 mg/m³) formaldehyde concentration are due to the photooxidation of hydrocarbons, which act as a vertically-distributed source of aldehydes and aerosol.