

УДК 541.144 + 551.510.42

## Аэрозолеобразующий потенциал продуктов атмосферного фотоокисления биогенных органических соединений

Г.Г. Дульцева<sup>1</sup>, Е.Ф. Немова<sup>1, 2</sup>, С.Н. Дубцов<sup>1</sup>, М.Е. Плохотниченко<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН  
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3*

<sup>2</sup> *Институт лазерной физики СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 13/3*

Поступила в редакцию 15.02.2020 г.

Проведены натурные измерения содержания кислородсодержащих соединений в воздухе города и лесного массива. Полученные результаты использованы для проверки созданной модели атмосферной трансформации биогенных соединений. Моделирование показало, что образуются конденсирующиеся соединения нескольких классов: гидроперекиси, перекиси, алкилпероксинитраты и нитриты, кислоты, надкислоты. Их аэрозолеобразующий потенциал оценивали по расчетной стационарной концентрации непосредственного предшественника аэрозольной фазы. Было обнаружено, что главными предшественниками зародышей твердой фазы являются гидроперекиси и надкислоты. Причина их эффективности – образование при фотолизе кислородсодержащих радикалов, которые ведут конверсию газ–частица, инициируя полимеризацию непредельных соединений по свободнорадикальному механизму.

*Ключевые слова:* биогенные соединения, атмосферный органический аэрозоль, альдегиды, аэрозолеобразование; biogenic compounds, atmospheric organic aerosol, aldehydes, aerosol formation.

### Введение

Газообразные органические соединения разных классов, выделяемые растительностью, являются важнейшим источником вторичного органического аэрозоля в нижней тропосфере [1]. Детальные механизмы перехода газ–частица изучены только для непредельных углеводородов, причем особое внимание уделялось процессам с участием озона, хотя инициировать аэрозолеобразование способны и другие кислородсодержащие соединения, присутствующие в атмосфере постоянно или возникающие как промежуточные продукты при фотоокислении разнообразных биогенных органических соединений [2, 3]. Чем больше атомов кислорода входит в состав органической молекулы, тем ниже летучесть продукта, поскольку присутствие электроотрицательных кислородсодержащих функциональных групп способствует образованию межмолекулярных водородных связей, а наличие двойных связей между атомами углерода и кислорода (–C=O, карбонильные и фрагменты карбоксильных групп) определяет фотоактивность соединения, и при поглощении кванта солнечного света возникает возможность полимеризации внутри кластера, скрепленного водородными связями. Сложности в изучении механизмов таких процессов вызваны тем, что, во-первых, концентра-

ции возникающих промежуточных продуктов малы, во-вторых, любое вмешательство в процесс, например с целью пробоотбора, приводит к резкому изменению условий протекания некоторых элементарных стадий и поэтому вызывает сдвиги равновесий. Константы этих равновесий и константы скорости элементарных химических реакций известны далеко не для всех стадий этого процесса. Более того, измерение констант скорости многих стадий с участием кислородсодержащих молекул и свободных радикалов экспериментально недоступно на современном уровне развития измерительной техники [4]. Между тем именно кислородсодержащим соединениям принадлежит ключевая роль в инициировании аэрозолеобразования и они же участвуют в гетерогенных реакциях на поверхности аэрозольных частиц, изменяя их состав [5].

Известно, что свежесформированные частицы органического аэрозоля содержат на своей поверхности реакционноспособные группы – карбонильные и карбоксильные [6, 7]. Их наличие определяет не только химическую активность, но и биологическое действие этих частиц, потому что по своим размерам они относятся к вдыхаемой фракции атмосферного аэрозоля [8].

Цели настоящей работы – установление роли промежуточных продуктов атмосферного фотоокисления биогенных органических соединений в инициировании процессов образования аэрозолей и оценка их аэрозолеобразующего потенциала в условиях загрязненного городского воздуха и в фоновой атмосфере.

\* Галина Григорьевна Дульцева (dultseva@kinetics.nsc.ru); Евгения Федоровна Немова (endy@ngs.ru); Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru); Мария Евгеньевна Плохотниченко (mairy-jewel@yandex.ru).

## Материалы и методы

Пробы атмосферного воздуха отбирали в апреле–ноябре 2019 г. на территории городской застройки (г. Новосибирск) и в близлежащих лесных массивах, а также в отдаленном от города районе у пос. Ключи – в качестве условного фона. Отбор проводили на сорбционные трубки, заполненные толченым кварцем, а также в поглотительные приборы, заполненные смесью растворителей (вода, этанол, бутанол, ацетонитрил; для определения содержания карбоновых кислот в поглотительный раствор добавляли триэтиламин). Перекисные соединения идентифицировали методами качественного и полуколичественного микроанализа.

Анализ проб проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Милихром А-02. Условия проведения анализа: колонка с сорбентом ProntoSIL 120-5-C18 AQ, температура колонки – 35 °С; элюент – ацетонитрил (Sigma-Aldrich, ≥99,9%) + дистиллированная вода (в градиенте от 0 до 45% по объему); объем пробы, вводимой в хроматограф, – 20 мкл; условия хроматографирования:  $V = 20$  мкл,  $T = 35$  °С). Обработку хроматограмм проводили с помощью программы Альфаспектр v.1.0.

Расчет по схеме химических превращений на уровне элементарных стадий проводили в программе NICK 2.2 [9]. Значения констант скорости элементарных стадий взяты из кинетической базы данных NIST [10]. Для стадий, константы скорости которых неизвестны, проводили оценки с использованием значений констант скорости химически аналогичных реакций, проверяя чувствительность счетной модели к вариациям введенных таким образом констант.

## Результаты и обсуждение

Для выбора соединений, способных инициировать аэрозолеобразование, была составлена обобщенная схема химических превращений углеводородов в нижней тропосфере (рис. 1).

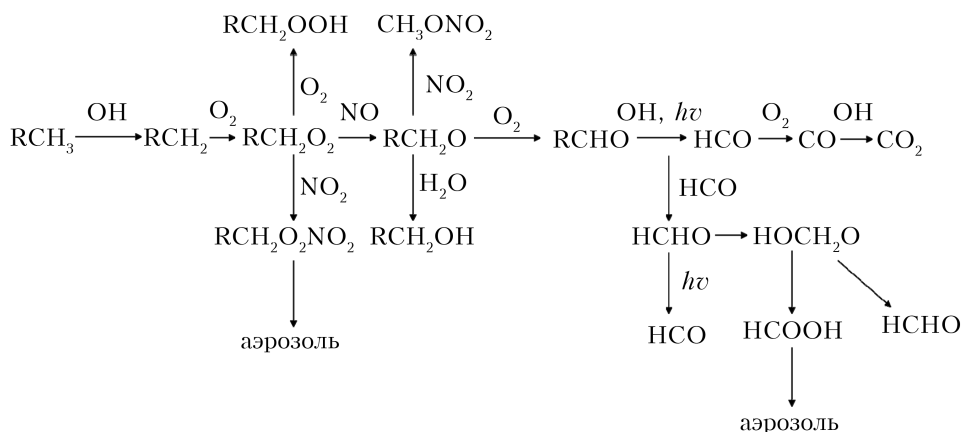


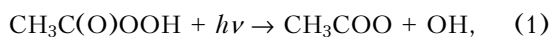
Рис. 1. Обобщенная схема превращений углеводородов в атмосфере

Известно, что продуктами, непосредственно переходящими в аэрозоль, являются пероксинитраты и карбоновые кислоты, кроме того, важную роль в аэрозолеобразовании играют соединения перекисной природы [11]. Анализ проб городского и лесного воздуха показал, что в газовой фазе всегда присутствуют альдегиды, при этом в городе преобладают формальдегид, ацетальдегид и бензальдегид, а в воздухе лесных массивов – замещенные ароматические альдегиды и фурфураль. Вместе с альдегидами (за исключением фурфураля) были детектированы соответствующие им по структуре карбоновые кислоты. Во многих пробах присутствовали муравьиная и уксусная кислоты, причем их содержание в городском воздухе было в 2–3 раза выше, чем в лесном. Из надкислот в заметных концентрациях присутствовали надмуравьиная и надуксусная, причем в городском воздухе их содержание было в среднем в 1,5–2 раза выше, чем в лесном. Результаты полевых измерений этих компонентов были в дальнейшем использованы при составлении модели для контроля соотношений расчетных концентраций продуктов.

Для моделирования процессов атмосферного фотоокисления биогенных соединений была скомпонована модель, включающая несколько блоков: 1) реакции алканов и алкенов; 2) реакции альдегидов (которые образуются как промежуточные продукты при фотоокислении алканов и алкенов); 3) реакции с участием оксидов азота; 4) реакции с участием озона и кислородсодержащих свободных радикалов; 5) реакции полимеризации и поликонденсации (идущие с постоянным увеличением длины цепи). Общее число элементарных стадий в модели составило 288. Рассчитывался временной ход концентраций исходных соединений и промежуточных продуктов, образующихся на всех стадиях.

По результатам моделирования были выбраны соединения, которые участвовали в превращениях с увеличением длины цепи и содержания кислорода в молекулах. По этому признаку были выделены конденсирующиеся соединения нескольких классов: гидроперекиси (ROOH), перекиси (R<sub>1</sub>OOR<sub>2</sub>), алкилнитриты и алкилнитраты (RO<sub>x</sub>NO<sub>2</sub>), карбоновые

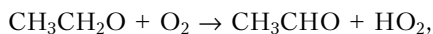
кислоты (RCOOH), надкислоты (RCOOOH), а также сложные эфиры кислот. Для каждого из этих классов соединений были составлены новые цепочки превращений, приводящих к образованию конденсирующихся продуктов. Аэрозолеобразующий потенциал каждого класса соединений оценивали по стационарной концентрации непосредственного предшественника аэрозольной фазы в каждой цепочке превращений. Результаты показали, что, вопреки ожиданиям, аэрозолеобразующий потенциал пероксинитратов и нитритов невелик, а главными предшественниками зародышей твердой фазы являются органические надкислоты и гидроперекиси. Причина их эффективности – образование при их фотолизе кислородсодержащих радикалов, которые и ведут конверсию газ–частица, так как привносят дополнительные атомы кислорода в продукты стадий, облегчая тем самым их конденсацию. Эту роль указанных соединений можно проиллюстрировать следующими стадиями:



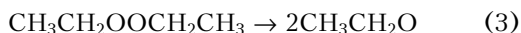
при этом, помимо гидроксильного радикала, формируется органический свободный радикал с двумя атомами кислорода, прямо образующий в дальнейших превращениях конденсирующиеся продукты;



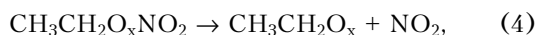
продукт этой реакции – алкокси-радикал – в дальнейших превращениях образует не только аэрозольные продукты, но и множество газофазных, например



второй продукт реакции (2) – гидроксильный радикал – легко отрывает атом водорода от органических соединений разной структуры и способствует присоединению к ним алкокси-радикала, приводя тем самым к увеличению длины цепи молекулы;

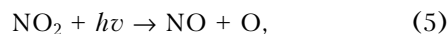


– два образующихся алкокси-радикала реагируют с образованием как конденсирующихся, так и газообразных продуктов;



первый из радикальных продуктов реакции (4) аналогично алкокси-радикалам дает и аэрозольные, и газофазные продукты в своих дальнейших превращениях. Диоксид азота тоже играет двойную роль. Это соединение легко фотолизуется в нижних слоях тропосферы с образованием оксида азота (II) и атомарного кислорода. Последний присоединяется к молекуле кислорода с образованием озона, который затем вовлекается в реакции с альдегидами и алкенами, приводя к образованию конденсирующихся продуктов. Оксид азота (II) реагирует с органическими перокси-радикалами с образова-

нием алкокси-радикалов, и в этой же реакции регенерируется диоксид азота:



Эта последовательность реакций объясняет, почему аэрозолеобразующий потенциал пероксинитратов меньше, чем у соединений, рассмотренных выше.

Аэрозолеобразующий потенциал кислородсодержащих радикалов иллюстрирует, например, их участие в полимеризации ацетальдегида (рис. 2).

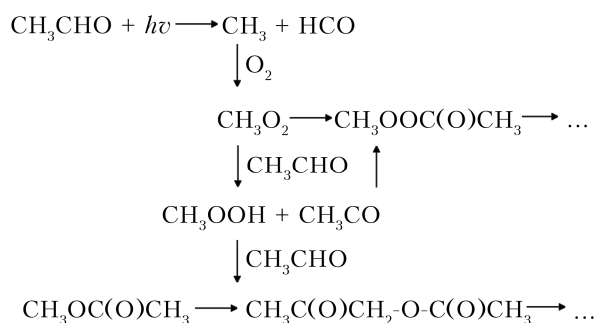


Рис. 2. Схема полимеризации ацетальдегида при фотоокислении в атмосфере

В химической технологии перокси-радикалы известны как инициаторы полимеризации алкенов, альдегидов и непредельных гетероциклических соединений по свободнорадикальному механизму [12]. Результаты наших расчетов показывают, что такую же роль перокси-радикалы играют и в химии атмосферы: они инициируют процесс полимеризации присутствующих в воздухе непредельных соединений, сами являясь промежуточными продуктами их фотоокисления.

В таблице приведены значения расчетных концентраций конденсирующихся продуктов, образующихся при атмосферном фотоокислении выбранных классов органических соединений.

Расчетные значения концентраций конденсирующихся продуктов фотоокисления

Класс	Соединение	C, см <sup>-3</sup>
Надкислота	CH <sub>3</sub> COOOH	1,2 · 10 <sup>6</sup>
Гидроперекись	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOH	7,6 · 10 <sup>5</sup>
Перекись	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOSCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9,1 · 10 <sup>4</sup>
Нитрат	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	6,8 · 10 <sup>3</sup>
Нитрит	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	4,5 · 10 <sup>3</sup>
Пероксиацетилнитрат	CH <sub>3</sub> C(O)OONO <sub>2</sub>	2,7 · 10 <sup>3</sup>
Кислота	CH <sub>3</sub> COOH	5,2 · 10 <sup>2</sup>

Таким образом, в соответствии с результатами проведенных расчетов и с данными полевых измерений классы органических соединений в атмосфере можно расположить в ряд по убыванию аэрозолеобразующей способности: надкислоты (RCOOOH) >

> гидроперекиси (ROOH) > перекиси (R<sub>1</sub>OOR<sub>2</sub>) > пероксиалкилнитраты и нитриты (RO<sub>x</sub>NO<sub>2</sub>) > кислоты (RCOOH).

### Заключение

Среди промежуточных и конечных продуктов атмосферного фотоокисления биогенных углеводов и альдегидов наибольшим аэрозольобразующим потенциалом обладают соединения перекисной природы – надкислоты RCOOH и гидроперекиси ROOH. Продукт фотолиза и термической диссоциации надкислот – радикал CH<sub>3</sub>COO – инициирует полимеризацию алкенов и альдегидов. Продукт диссоциации гидроперекисей и перекисей – CH<sub>3</sub>CO – вступает в реакции замещения с альдегидами, при этом происходит увеличение длины цепи молекулы.

При фотодиссоциации органических нитритов и нитратов образуется NO<sub>2</sub>, который, фотолизуясь с образованием атома O, увеличивает выход газообразных продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской обл. в рамках научного проекта № 19-43-540009.

1. Seinfeld J.H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York: John Wiley & Sons, 2005. 738 p.
2. Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C.J., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G., Wilson J. Organic aerosol and global climate modelling: A review // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2004. V. 4. P. 5855–6024.

3. Hamilton J.F., Webb P.J., Lewis A.C., Hopkins J.R., Smith S., Davy P. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1279–1290.
4. Xing L., Bao J.L., Wang Zh., Zhang F., Truhlar D.G. Degradation of carbonyl hydroperoxides in the atmosphere and in combustion // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139, N 44. P. 15821–15835.
5. Li Y., Chen Zh., Huang L., Huang D. Organic peroxides' gas-particle partitioning and rapid heterogeneous decomposition on secondary organic aerosol // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 1837–1848.
6. 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 // Anal. Meth. 2017. V. 9. P. 5348–5355. DOI: 10.1039/c7ay01437f.
7. Dultsev F.N., Mik I.A., Dubtsov S.N., Dultseva G.G. Identification of the functional groups on the surface of nanoparticles formed in photonucleation of aldehydes generated during forest fire events // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. DOI: 10.1117/12.2075567.
8. Дубцов С.Н., Дульцева Г.Г., Плохотниченко М.Е., Кошляков П.В., Кобзева Т.В. Исследование кинетики фотолиза и фотохимического аэрозольобразования фурфурала // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 6. С. 476–480. DOI: 10.15372/АОО20170605.
9. Keiko A.B. NICK (Numerical Instrument for Chemical Kinetics), версия 2.2. Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева, 1996.
10. NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Data. Gaithersburg, MD 20899.
11. Макаров В.Н. Поступление углерода с ионами органических карбоновых кислот (формиат, ацетат и оксалат) в снежный покров мерзлотных ландшафтов // Оптика атмосфер. и океана. 2019. Т. 32, № 2. С. 151–155.
12. McKillip W.J. Chemistry of furan polymers // Adhesives from Renewable Resources. American Chemistry Society. 1989. P. 117–138.

#### **G.G. Dultseva, E.F. Nemova, S.N. Dubtsov, M.E. Plokhotnichenko. Aerosol generating potential of the products of atmospheric photooxidation of biogenic organic compounds.**

Field measurements of the concentrations of oxygenated organics in urban air and in forest were carried out. The results were used to test the model of atmospheric transformation of biogenic compounds. The simulation showed that condensable compounds of several classes are formed: hydroperoxides, peroxides, alkylperoxynitrates and nitrites, peracids. Their aerosol-generating potential was evaluated on the basis of the calculated steady-state concentrations of the direct precursors of aerosol phase. It was discovered that the main precursors of the nuclei of solid phase are hydroperoxides and peracids. The reason of their efficiency is their photolysis with the formation of oxygenated free radicals, which initiate gas-to-particle conversion through polymerization of unsaturated compounds via the free radical mechanism.