

Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов

## Простейшие альдегиды – действенные предшественники атмосферных фотоаэрозолей

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 9.02.2000 г.

Обобщены результаты исследований фотолиза и фотохимического аэрозолеобразования простых альдегидов, наиболее типичных для выбросов автотранспорта и энергетики. Показано, каким образом вторичные фотопревращения альдегидов – формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида – приводят к появлению в составе вторичных загрязнителей органических кислот пероксисоединений и фотоаэрозолей. Использование комплекса экспериментальных кинетических и аналитических методов, а также численного моделирования процессов фототрансформации и фотонуклеации позволило изучить короткоживущие промежуточные свободные радикалы, газовые продукты и фотоаэрозоли из альдегидов.

Совокупность полученных и литературных данных позволила предложить и обосновать физико-химический механизм фотонуклеации альдегидов на уровне элементарных стадий от первичного акта фотолиза до стадии фазового перехода газ – частица с последующим укрупнением адсорбцией других примесей из воздуха как самих альдегидов, так и сопутствующих паров воды и других оптически активных соединений.

### Введение

Динамическое равновесие между источниками и стоками химических соединений в атмосфере в настоящее время существенно нарушено ввиду увеличения антропогенной нагрузки и стремительного роста числа искусственных соединений, поступающих в приземный слой атмосферы. Среди них выделяются альдегиды – продукты неполного окисления органических соединений как в процессах горения, так и при фотоокислении под действием солнечного света.

Высокая химическая активность альдегидов в окружающей среде прежде всего обусловлена присутствием фрагмента – СНО. Благодаря этому низшие альдегиды в растворах легко полимеризуются и окисляются кислородом воздуха до кислот – катализаторов полимеризации. Поляризация связи  $C^{(+)}=O^{(-)}$  альдегидов обуславливает активное присоединение такого нуклеофила, как вода, что особенно важно в условиях приземного слоя атмосферы.

Альдегиды относятся к фотохимически активным примесям в тропосфере, поскольку альдегидная группа СНО характеризуется интенсивными полосами поглощения в ИК- и УФ-диапазонах. В приземном слое атмосферы альдегиды легко разлагаются под действием солнечного света, поскольку максимум в электронных спектрах поглощения ( $n \rightarrow \pi^*$ ) альдегидов лежит в диапазоне 290–350 нм с энергией, достаточной для разрыва химических связей. Вследствие этого время жизни альдегидов относительно невелико и для простейшего из них – формальдегида – составляет 2–3 ч [1–5]. Фоновые концентрации альдегидов на уровне миллиардных долей по объему формируются в ходе окисления их предшественников – соответствующих углеводородов [1, 3, 4].

С ростом антропогенного загрязнения атмосферы растет и концентрация искусственных органических компонентов. Химический баланс атмосферы между источни-

ками и стоками тем самым нарушается под действием растущей антропогенной нагрузки.

В состав воздуха густонаселенных промышленных районов включаются углеводороды, не свойственные фоновой атмосфере и часто обладающие токсическими свойствами. При иницирующем действии солнечного света возникают экологически опасные ситуации фотохимического смога, в формировании которого активно участвуют альдегиды и, в первую очередь, формальдегид – сильнейший мутаген [6, 7].

Высокая химическая активность альдегидов, связанная с присутствием карбонильной группы  $C=O$  в молекуле, обуславливает их особую роль в органической химии атмосферы [1]. Альдегиды легко вступают в реакции с разнообразными компонентами атмосферы. Особенно сложные последовательности химических превращений осуществляются в условиях смога, когда концентрации альдегидов достигают 150–200 ppb и создают стрессовые экологические ситуации. Под воздействием солнечного света альдегиды фотолизуются с высоким выходом, образуя короткоживущие свободные радикалы ( $RCHO + h\nu \rightarrow R^* + ^*CHO$ ,  $\lambda_{\text{полл}} = 290 \div 360$  нм) [8]. Таким образом обеспечивается разветвление цепных процессов фотоокисления органических соединений с образованием новых высокотоксичных компонентов, например пероксиацилнитратов.

Актуальность проблемы альдегидов в атмосфере инициировала выполненные с нашим участием в течение ряда лет работы, в которых активно проводятся натурные измерения альдегидов [12, 13], анализируются их возможные источники и стоки, исследуется кинетика газофазных реакций под действием ультрафиолетового облучения с последующей фотонуклеацией [9, 11] и в процессах горения [13] проводятся модельные расчеты разного масштаба [3, 11, 13].

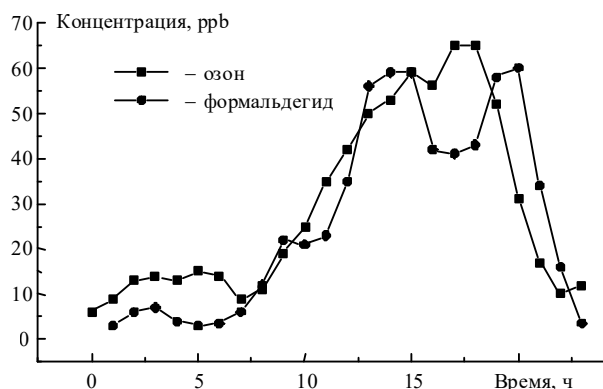
При оценках глобального влияния альдегидов ощущается острый недостаток фактических данных об их содержании и динамике в атмосфере большого региона Сибири, а

также об их участии в разных стадиях глобальных биогеохимических и геофизических циклов. С этой целью нами были выполнены натурные измерения альдегидов, свойственных выбросам автотранспорта, – формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида – в воздухе Новосибирска и его окрестностей, сделаны модельные расчеты фотохимического механизма появления альдегидов в атмосфере и проведено лабораторное моделирование фотохимических процессов с участием альдегидов [12, 13].

Нами было показано, что, помимо газофазных продуктов, фотоокисление альдегидов приводит и к образованию аэрозольных частиц в диапазоне размеров  $<0,1$  мкм, впервые исследован их химический состав и доказано участие свободных радикалов в кинетике процесса. Таким образом, всесторонне охарактеризована экологически наиболее опасная фракция атмосферного аэрозоля [9–11]. До сих пор считалось согласно термодинамическим расчетам [3], что только низколетучие альдегиды способны к аэрозолеобразованию. Выполненные нами исследования фотохимии формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида показали, что даже легколетучие алифатические альдегиды сравнимы с представителями класса низколетучих ароматических альдегидов по своей способности образовывать аэрозоли при фотолизе в области максимума поглощения карбонильной группы – 290–330 нм, т.е. в нижней тропосфере.

### Содержание альдегидов в городском воздухе и его источники

Анализ альдегидов в воздухе осуществляли путем их концентрирования в форме 2,4-динитрофенилгидразонов с последующим определением методом ВЭЖХ на хроматографе Милихром-1, как это подробно описано в [7, 11]. Как показали измерения, содержание  $H_2CO$  в воздухе колеблется в среднем в диапазоне 0,2–105 ppb. Наибольшее содержание  $H_2CO$  отмечено вдоль автодорог и объектов топливно-энергетического комплекса, где найдены концентрации  $H_2CO$  160–338 ppb. Содержание ацетальдегида и бензальдегида в целом пропорционально уровню  $H_2CO$  и изменяется синхронно с ним, составляя 8–13 (ацетальдегид) и 3–5% (бензальдегид) от концентрации  $H_2CO$ . Следует отметить, что в отдельные летние солнечные безветренные дни наблюдались ситуации, типичные для фотосмога с высоким содержанием формальдегида и озона [12] (рисунок).



Типичный пример ситуации фотосмога с резко повышенными концентрациями озона и альдегидов в Новосибирском научном центре

Для целей более обоснованной интерпретации наблюдений данные по мониторингу формальдегида сопоставлены с данными сценарных расчетов рассеяния загрязнения в ННЦ и переноса примесей из Новосибирска, выполненными под руководством проф. В.В. Пененко (ВЦ СО РАН). Это сопоставление показало, что концентрации альдегидов в воздухе формируются как локальными источниками, так и в ходе интенсивного фотохимического окисления органических примесей при переносе воздушных масс в региональном масштабе [3, 13].

### Альдегиды как инициаторы аэрозолеобразования в воздухе

Альдегиды являются фотохимически активными веществами и способны распадаться под действием солнечного света на свободные радикалы  $RCHO \rightarrow R + HCO$ , обеспечивая их атмосферный сток. Помимо этого, альдегиды являются источником пероксидных радикалов  $H_2NCO + O_2 \rightarrow HO_2$ , благодаря чему в загрязненной атмосфере концентрация  $HO_2$  может достигать значений  $10^9$  см<sup>-3</sup>, достаточных для конкуренции с наиболее активным гидроксильным радикалом  $OH$  в химии смогообразования, поскольку квазистационарные концентрации  $OH$  в атмосфере радикала не превышают значений  $6 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup> [3, 4].

В ситуациях фотосмога с высоким содержанием альдегидов и озона создаются предпосылки для возникновения высокодисперсных аэрозолей в ходе многочисленных фотохимических превращений. Этот ключевой аспект проблемы фотосмога – возникновение высокодисперсионных аэрозолей из газовых предшественников – пока мало изучен. Сложная химическая динамика формирования органического аэрозоля наиболее информативна относительно участия газовых предшественников и роли активных промежуточных продуктов на начальных стадиях зародышеобразования. Однако из-за ограниченных экспериментальных возможностей большинство исследований фотонуклеации касается аэрозолей диаметром частиц больше 50 нм, когда процесс коагуляции в значительной степени нивелирует химическую специфику начальных стадий перехода газ – частица.

Ввиду экотоксических свойств органической компоненты атмосферного аэрозоля, сосредоточенной в мелкой фракции нанометрового диапазона, нами было предпринято изучение фотонуклеации альдегидов в лабораторных условиях на проточной установке с фотолитической генерацией аэрозоля [9]. Детектирование субмикронных аэрозолей выполнено созданным в ИХКиГ СО РАН диффузионным спектрометром аэрозолей (группа «Экос» под руководством А.Н. Анкилова). Было обнаружено, что в присутствии повышенных концентраций озона, характерных для условий фотосмога, при фотолизе альдегидов образование аэрозолей происходит более интенсивно. Изучение кинетических характеристик этого процесса показало, что хотя выход аэрозольных продуктов невелик и составляет  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  от выхода газообразных продуктов фотолиза, появление дисперсной фазы оказывает заметное влияние на процессы фотохимической трансформации [13].

Масштабы антропогенной эмиссии органических соединений в атмосферу в целом (в пересчете на углеводороды) оцениваются как 100 Тг/г. [1, 4]. Образование карбонильных соединений при фотоокислении такого количества углеводородов можно оценить, исходя из соотношения между фоновыми концентрациями метана ( $3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>) и промежуточного продукта его фотоокисления – формаль-

дегида ( $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Такая оценка дает скорость появления вторичных альдегидов вследствие фототрансформации около 0,8 Тг/г. Применение полученных нами характеристик процесса фотонуклеации альдегидов, в частности квантового выхода фотонуклеации, позволяет оценить их вклад в генерацию органического аэрозоля в атмосфере как  $5 \cdot 10^{-6}$  Тг/г.

Отметим, что альдегиды способны вступать во взаимодействие с другими загрязнителями с образованием аддуктов, переходящих в твердую фазу. Так, например, в присутствии диоксида серы образуется сульфитное производное формальдегида, благодаря чему концентрация формальдегида в аэрозолях намного превышает равновесную величину, определенную по закону Генри [4]. Наши измерения содержания формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида в автомобильных выхлопах по отдельности в газовой фазе и в аэрозольных частицах показали, что до 25% формальдегида, содержащегося в выхлопах, находится в дисперсной фазе, адсорбируясь на посторонних частицах или обратимо образуя аддукты с аэрозолем; для ацетальдегида соответствующая величина составляет 3–7%, а бензальдегид примерно поровну распределен между двумя фазами.

Таким образом, всестороннее исследование фотохимии и фотонуклеации простых альдегидов, наиболее типичных для автовыхлопов и выбросов теплоэнергетики, на современном уровне фундаментальных знаний позволило впервые предложить схему фотохимического аэрозолеобразования формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида на уровне элементарных стадий от первичного акта фотозвозбуждения альдегидов до первичного этапа возникновения зародышей при переходе газ – частица.

Авторы благодарят проф. В.В. Пененко, проф. А.Е. Алоян, к.ф.-м.н. Е.А. Цветову и к.т.н. А.В. Кейко за помощь при проведении численного моделирования фототрансформации альдегидов; проф. К.К. Сабельфельда и к.ф.-м.н. А.И. Левыкина за помощь при выполнении численного моделирования фотонуклеации, а также А.Н. Анкилова и Е.Н. Дульцева – за помощь при выполнении экспериментов по фотонуклеации.

Работа поддержана грантами по Экологической программе ННЦ (1990–1994 гг.), РФФИ (№ 96-03-33304а) и Интеграционным грантом СО РАН № 30 (1998–1999 гг.).

1. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1985. 287 с.
2. *Photochemical Smog and Ozone Reactions* / Ed. Robert F. Gould. Advances in chemistry series 113. ACS, Wasington, 1972. 285 p.
3. *Алоян А.Е., Бажин Н.М., Пененко В.В., Скубневская Г.И.* Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов. Новосибирск, 1987. (Препринт/ВЦ СО АН СССР, № 772).
4. *Seinfeld J.H.* Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley, New York, 1986.
5. *Biosphere-atmosphere exchange of pollutions and trace substances* / Ed. by S. Slanina. Springer, Berlin, 1997. 528 p.
6. *The role of formaldehyde in biological systems* / Proceeding of the Second International Conference / Ed. E. Tyhak and G. Gullner. 1987. SOTE PRESS, Budapest.
7. *Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г.* Загрязнение атмосферы формальдегидом: Аналитический обзор. Новосибирск, 1994. 69 с.
8. *Сорокин Н.И., Скубневская Г.И., Бажин Н.М.* Изучение фотоллиза формальдегида в области молекулярного распада // Теор. и эксп. химия. 1982. Т. 18. № 4. С. 458–465.
9. *Скубневская Г.И., Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н.* Особенности влияния озона на кинетику фотонуклеации паров формальдегида и бензальдегида // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. С. 687–692.
10. *Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г.* Идентификация короткоживущих свободных радикалов и аэрозольных продуктов фотонуклеации паров триэтиламина и бензальдегида // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. С. 693–699.
11. *Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н., Дульцева Г.Г., Скубневская Г.И.* Кинетика аэрозолеобразования при фотоллизе ацетальдегида // Хим. физика. 1999. Т. 18. С. 6–11.
12. *Окружающая среда и экологическая обстановка в Новосибирском научном центре СО РАН.* Новосибирск, 1995. С. 5–22.
13. *Интеграционные программы фундаментальных исследований. Интеграционный проект 30. Исследование и моделирование глобальных и региональных изменений климата, трансформации и переноса загрязняющих примесей в атмосфере Сибири.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. С. 368–375.

*G.I. Skubnevskaya, G.G. Dultseva, S.N. Dubtsov.* **Simplest aldehydes as efficient precursors of atmospheric aerosol.**

The results of investigations into photolysis and photonucleation of simple aldehydes, typical for the exhausts of autos and power plants, are considered. It is shown how secondary phototransformations of aldehydes (formaldehyde and benzaldehyde) result in the formation of organic acids, peroxy compounds and aerosols as secondary pollutants. The application of a complex of experimental kinetic and analytical methods together with numerical simulation of phototransformations and photonucleation processes allowed us to study short-lived intermediate free radicals, gas products, and photoaerosols from aldehydes.

The data obtained in our studies, along with those available in literature, allowed us to propose and validate the physico-chemical mechanism of aldehyde photonucleation at the level of elementary stages from the primary photolysis step till gas-to-particle conversion followed by the growth via adsorption of other species from the air including aldehydes and the accompanying water vapour, as well as other optically active compounds.