

Физикохимия углеродсодержащих аэрозолей эмиссии морских кораблей

Е.Д. Киреева¹, О.Б. Поповичева¹, М.А. Тимофеев¹, Н.К. Шония^{2*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Скобелевца
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Поступила в редакцию 07.02.2011 г.

Исследованы физико-химические характеристики твердотельных углеродсодержащих аэрозолей эмиссии морских кораблей, использующих мазутное и дизельное топливо. Методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, ионной хроматографии, газовой хромато-масс-спектрометрии и гравиметрического анализа изучены морфология, элементный состав, состав органической и ионной фракций и химия поверхности частиц, собираемых на выхлопе дизельного двигателя на борту корабля в круизных условиях. Сравнительный анализ частиц показывает общие характеристики и отличительные особенности в зависимости от качества используемого топлива. При сжигании мазутного топлива в составе углеродсодержащих аэрозолей в атмосферу эмитируется значительное количество экологически опасных органических соединений, оксидов металлов, сульфатов и солей, высокая гигроскопичность которых определяет формирование облачности и климатические последствия эмиссии морского транспорта в атмосферу.

Ключевые слова: углеродсодержащие аэрозоли, эмиссия, физико-химические характеристики, гигроскопичность; carbonaceous particles, emission, physico-chemical characteristics, hygroscopicity.

Введение

Морской транспорт является высококонцентрированным источником загрязнений, распространяющихся на большие расстояния и существенно влияющих на качество воздуха [1, 2]. По разным оценкам эмиссия судоходства составляет 19–132 кт/год [1, 3, 4], при этом вклад морского транспорта в глобальный бюджет углеродсодержащих аэрозолей достигает 1,4% [5]. В зависимости от типа двигателя индекс эмиссии морских кораблей варьируется от 0,36 до 0,97 г на 1 кг сжигаемого топлива [4]. Такая эмиссия может увеличивать глобальную концентрацию углеродсодержащих аэрозолей на 20–50 нг · м⁻³ в наиболее чистых, удаленных от материков, морских районах. Анализ микроструктуры и состава аэрозолей в арктическом пограничном морском слое [6] демонстрирует наличие частиц с морфологией, характерной для продуктов горения тяжелого мазутного топлива, с высоким содержанием серы и загрязненных примесями переходных металлов Са, V, Ni [7].

По данным эпидемиологических исследований микрочастицы, эмитируемые судовыми двигателями кораблей, отрицательно влияют на здоровье людей, проживающих в прибрежных районах и портах [2].

Высокая концентрация полиароматических углеводородов (ПАУ), определяемая на таких частицах [6], и переходных металлов в легко растворимых формах существенно увеличивает риск развития рака легких [8, 9]. Однако в настоящее время проблема усложняется отсутствием общепринятых мер регулирования эмиссии крупных дизельных двигателей морских судов, что существенно лимитирует количество исследований, посвященных физико-химическим характеристикам и токсичным свойствам частиц, эмитируемых в атмосферу.

Ожидаемый ежегодный рост потребления топлива коммерческими судами наряду с расширением районов навигации [10] ставит задачу определения климатических последствий эмиссии морского транспорта по сравнению с эмиссией наземного транспорта и авиации. Эмитированные морским транспортом углеродсодержащие аэрозоли характеризуются большим коэффициентом поглощения [11], их высокая концентрация может значительно изменять радиационные свойства атмосферы [5].

Многокомпонентный состав эмитируемых аэрозолей, содержащих наряду с элементарным и органическим углеродом сульфаты и золу, существенно отличается от фоновых аэрозолей атмосферы значительно большим количеством органической фракции и меньшей степенью окисления поверхности [12]. После конденсации на поверхности выхлопных газов в следе корабля такие частицы могут эффективно взаимодействовать с парами воды и служить облачными ядрами конденсации (ОЯК) в атмосфере.

* Елена Дмитриевна Киреева (elenakireeva2@gmail.com);
Ольга Борисовна Поповичева (olga.popovicheva@gmail.com);
Михаил Аркадьевич Тимофеев (misha.timofeyev@gmail.com);
Наталья Константиновна Шония (nkshonija@rambler.ru).

Глобальное моделирование показывает, что продукты горения судовых двигателей кораблей могут увеличивать концентрацию облачных капель в морском пограничном слое от 5 до 30% в зависимости от гигроскопичности производимых аэрозолей, определяемой типом двигателя и видом сжигаемого топлива [5]. Наблюдения за формированием следов от 35 кораблей, регистрируемых по измененному коэффициенту отражения облаков, выявили, что суда, использующие тяжелое мазутное топливо, вносят существенный вклад в образование ОЯК, определяя время жизни и радиационные свойства морских слоистых облаков [13]. Наблюдаемый эффект при сжигании дизельного топлива оказывается значительно меньше, причем роль типа двигателя (дизельный или газотурбинный) не столь велика по сравнению с видом сжигаемого топлива.

С целью значительного улучшения оценок последствий эмиссии морского транспорта в последнее десятилетие был проведен ряд измерительных кампаний в рамках Monterey Area Ship Tracks Experiment (MAST) [13–15] и Европейского проекта EU QUANTIFY [11, 16, 17]. Было показано, что для кораблей, использующих мазутное топливо, характерна эмиссия углеродсодержащих аэрозолей со средним диаметром 60–100 нм, а для кораблей, использующих дизельное топливо, ~ 40 нм [13]. Распределение по размерам массовой концентрации частиц, эмитируемых при сжигании мазутного топлива, демонстрирует два максимума – при 0,5 и 7 мкм [16]. Причиной бимодального распределения может являться наличие в данной эмиссии не только агломератов частиц сажи и золы, но также крупных обугленных частиц капель несгоревшего топлива, что указывает на специфические особенности процесса формирования частиц при сжигании мазутного топлива [7, 17] по сравнению с формированием частиц при сжигании дизельного топлива в двигателях наземного транспорта и керосина в реактивных двигателях самолетов [18].

Обнаружение значительной корреляции между составом органической фракции (ПАУ) и неорганических примесей К, Cl и S у эмитируемых судами аэрозолей и количеством остаточных ядер облачных капель в атмосфере демонстрирует влияние эмиссии морского транспорта на микрофизику облаков в пограничном слое [14, 15]. Подтверждением высокой степени гидрофильности поверхности может служить присутствие на поверхности эмитируемых частиц кислородсодержащих карбонильных, карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, являющихся активными центрами образования водородных связей с молекулами воды [17]. Поскольку на поверхности аэрозолей, эмитируемых при сжигании мазутного топлива, сосредоточено большое количество водорастворимого вещества, в состав которого входят сульфаты, хлориды и катионы аммония, можно предположить, что они образуют гигроскопичные соединения и увеличивают способность образовывать ОЯК [17]. Для выявления и демонстрации особенностей эмиссии судовых двигателей, использующих мазутное топливо, и определения ее

экологических последствий необходимо провести сравнительный анализ характерных свойств частиц, эмитируемых при сжигании разных видов топлива.

В настоящей статье представлены результаты исследований физико-химических свойств углеродсодержащих частиц, собираемых на борту двух морских кораблей, использующих мазутное и дизельное топливо, в рамках второй измерительной кампании EU QUANTIFY. Проводится сравнительный анализ морфологии, размера, элементного состава, состава органической/неорганической фракций, содержания ионов и химии поверхности частиц. Многосторонний анализ методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, ионной хроматографии, газовой хромато-масс-спектрометрии и гравиметрического анализа позволяет сделать вывод о влиянии качества сжигаемого топлива на характерные особенности аэрозолей горения и эмиссию экологически опасных компонентов в атмосферу.

Сбор и анализ эмитируемых частиц

Топлива, применяемые на морских судах, получают из остаточных и среднестиллятных продуктов переработки нефти. Топлива подразделяются на дистиллятные (дизельные) и тяжелые (мазуты) в зависимости от степени обработки и вязкости. С повышением вязкости топлива ухудшается его распыление и возрастает количество продуктов неполного сгорания. Дизельные топлива содержат до 0,5 и 0,02%, а мазутные – до 5 и 0,3% серы и золы. В золе мазутного топлива присутствуют соединения Ni, Ca, Zn, P, окислов ванадия (V_2O_5), соли натрия.

Для определения влияния топлива на физико-химию аэрозольных продуктов горения в порту Одесса проводилась вторая измерительная кампания EU QUANTIFY на двух судах, использующих разные виды топлива. Сборник в виде металлической сетки, позволяющей улавливать большие объемы твердотельных частиц, эмитируемых во время морских круизов по Черному морю, устанавливался на внешнем конце выхлопной трубы судового дизельного двигателя (СД). Образцы частиц СД-М были получены с сухогруза с четырехтактным большим морским СД, использующим мазутное топливо марки IFO-180 и -320. Образцы частиц СД-Д были собраны на борту танкера, использующего дизельное топливо в летний период и газойль в холодное время года.

Морфология, размер и элементный состав частиц были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1430-VP (Karl Zeiss) с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора INCA Energy (Oxford Instruments) при энергии пучка 5,8 кэВ. С целью фракционального анализа индивидуальных частиц было проанализировано примерно 150 частиц размером ~ 200 нм в каждом образце, нанесенных на кремниевую подложку и распыленных ультразвуковой обработкой. Химический состав органической фракции частиц был определен методом газовой хромато-масс-спектрометрии ГХ-МС.

Для эффективного экстрагирования органических веществ разной полярности использовались метанол, гексан и деионизированная вода. Экстракты вводились в инжектор газового хроматографа Agilent 6890 с колонкой HP-5MS и масс-селективным детектором 5973, использующим в качестве источника ионизации электронный пучок с энергией 70 эВ. Хроматографические пики с вероятностью больше 90% рассматривались как возможные компоненты органической фракции частиц. Определение концентрации органических и неорганических ионов в водном экстракте, полученном в процессе ультразвуковой обработки водно-сажевой суспензии, проводилось методом ионной хроматографии (ИХ) на хроматографах марки Dionex ISC-3000 и -2000. Водорастворимая фракция (ВРФ) частиц определялась аналитически: образец кипятился в дистиллированной воде в колбе с обратным холодильником, отфильтровывался, вода выпаривалась при 80 °С, осадок смываемого водорастворимого вещества взвешивался и анализировался методом СЭМ и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Спектральные свойства поверхности частиц исследовались методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спектры диффузного рассеяния образцов снимались на

спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой DRS-800 с разрешением 4 см^{-1} . Ко всем измеренным спектрам были применены атмосферная коррекция в области поглощения CO_2 , сглаживание и коррекция базисной линии. Для карбонильных и алифатических групп проведен количественный анализ относительной концентрации по методу Cain et al. [19].

Морфология и элементный состав

Всесторонний анализ формы, размера и состава частиц СД-Д показывает наличие двух групп с характерной морфологией агломератов сажи и минеральных образований (зола). Рис. 1, *а* демонстрирует типичные сажевые агломераты сросшихся первичных частиц сферической формы диаметром 50–200 нм.

При анализе распределения частиц по размерам, эмитируемым типичным морским дизельным двигателем, использующим дизельное топливо, на испытательном стенде был получен средний диаметр частиц в диапазоне от 20 до 40 нм в зависимости от нагрузки двигателя [20]. Анализ размеров первичных частиц сажи в настоящей статье также показывает

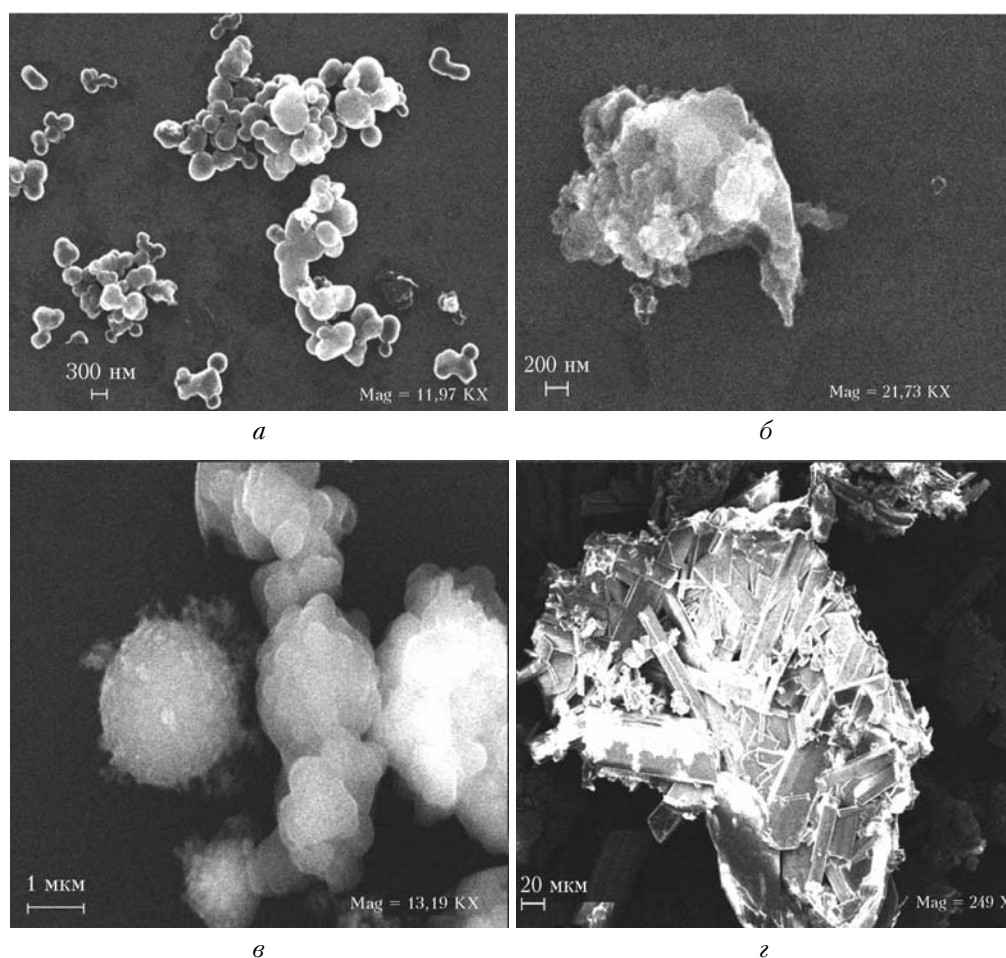


Рис. 1. СЭМ-фото: типичные сажевые агломераты (*а*) и минеральные образования частиц СД-Д (*б*); обугленная капля несгоревшего топлива (слева) и агломераты частиц сажи, покрытые сконденсированной органикой (справа) в СД-М эмиссии (*в*) и кристаллизованные образования в осадке водорастворимого вещества, смываемого с частиц СД-М (*г*)

значительно большее количество мелких частиц. Примесь серы и золы в топливе стимулирует образование минеральных композитов, морфологической особенностью которых являются бесформенные структуры или структуры с кристаллическими образованиями типично микронных размеров (рис. 1, б).

Морфологический анализ частиц, эмитируемых при сжигании мазутного топлива, показал наличие агломератов сажи, доминирующих в субмикронной фракции, обугленных частиц размером от 0,2 до 3 мкм и частиц золы с характерными размерами от 0,3 до 7 мкм, которые имеют разнообразную форму, характерную для кристаллизованных минеральных образований [16]. Анализ элементного состава продемонстрировал высокую степень загрязнения всех частиц металлическими примесями Ca, V, Ni и Fe. Для частиц СД-М, исследуемых в настоящей статье, также характерна типичная для сажевых агломератов морфология, но с более расплывшимися формами (рис. 1, в), что позволяет предположить наличие на поверхности сажевых агломератов большого количества сконденсированных органических веществ. Термический анализ, выполненный ранее в [16], подтверждает присутствие в частицах СД-М значительного количества органического углерода по сравнению с элементарным углеродом. Характерные размеры первичных частиц сажи оказываются больше, чем при сжигании дизельного топлива, но не более 200 нм, в соответствии с результатами анализа аэрозолей горения в эмиссии двигателей на испытательных стендах [11, 20].

Основным характерным отличием частиц СД-М является присутствие обугленных частиц практически идеальной сферической формы размером около 1 мкм, которые формируются в результате пиролиза, окисления и карбонизации несгоревших капель вязкого мазутного топлива [17] (см. рис. 1, в). Частицы с подобной морфологией наблюдались в удаленных морских районах [6], что может являться однозначным доказательством эмиссии морских кораблей, сжигающих мазутное топливо.

Для всех частиц СД-М и СД-Д характерно высокое содержание С и О. Более 63% частиц СД-Д имеют отношение О/С, не превышающее 0,1, а для 37% частиц оно изменяется от 0,1 до 1,1. Содержание О/С в частицах СД-М несопоставимо выше: только у 7% частиц О/С до 0,1, а 93% частиц имеют О/С от 0,1 до 1,2, при этом у 62% частиц О/С составляет от 0,1 до 0,5. Сера часто обнаруживается в частицах сажи, получаемой горением серосодержащих топлив, таких как дизельное и авиационное [18, 21]. Наиболее вероятно, что она накапливается на частицах в процессе конденсации газов в выхлопе двигателя. Частицы СД-М содержат значительно большее количество S, чем СД-Д, что коррелирует с большим количеством S в мазутном топливе. Отношение S/С до 0,1 имеют 90% частиц СД-Д и 29% частиц СД-М эмиссии, 43% частиц СД-М содержат S/С в количестве от 0,15 до 0,6.

Количество О и S в аэрозолях горения определяет степень их гигроскопичности и используется в качестве критерия в недавно разработанной кон-

цепции разделения частиц на категории по способности взаимодействовать с парами воды [22]. Анализ образца эмиссии частиц СД-Д в [22] показал, что 53% частиц являются гигроскопичными, 38% — гидрофильными и только 9% частиц можно отнести к гидрофобным. Эмиссия СД-Д оказалась значительно более гигроскопичной по сравнению с эмиссией двигателей авиационного и наземного транспорта. Выявленный нами факт, что частицы, образующиеся при сжигании мазутного топлива, содержат значительно большее количество S и О, чем частицы, получаемые при сжигании дизельного топлива, указывает на большую степень гигроскопичности частиц СД-М по сравнению с частицами СД-Д.

Индивидуальный состав эмитируемых частиц сильно различается в зависимости от той группы, к которой они относятся. На рис. 2 представлены ЭДС спектры группы минеральных образований в частицах СД-Д и сажи в частицах СД-М.

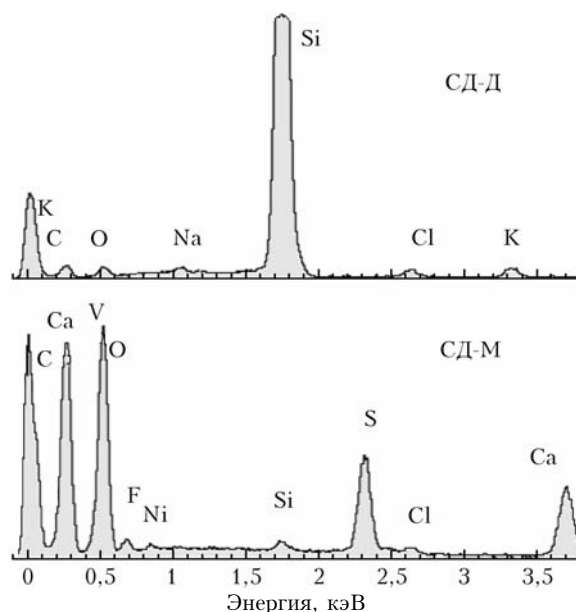


Рис. 2. ЭДС-спектры состава минеральных образований в эмиссиях частиц СД-Д и СД-М. Кремний — материал подложки

Сравнительный анализ элементного состава примесей в частицах обеих эмиссий представлен на рис. 3.

В составе частиц СД-Д обнаруживаются щелочные, щелочно-земельные и переходные металлы Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Mn, причем одна треть частиц этой эмиссии содержит Fe, некоторые частицы — до 65 вес.%. Наиболее вероятно, что наличие примеси оксида железа — это результат коррозии двигателя, указывающий на долгий срок эксплуатации данного двигателя.

Характерной особенностью частиц, эмитируемых при сжигании мазутного топлива, является наличие большого количества V, Ni и Ca, вероятно, в виде оксидов или солей, как это показано в [17]. Содержание V в частицах СД-М варьируется от 0,44 до 4%. Ca присутствует в 84% частиц, треть из них включает Ca в количестве от 20 до 40%, остальные 70%

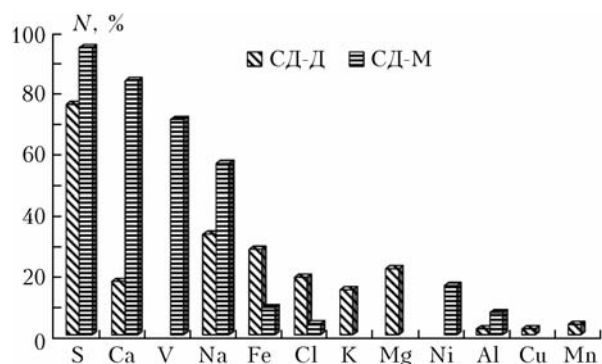


Рис. 3. Процент частиц, содержащих примеси в образцах СД-Д и СД-М

частиц – от 2 до 15%. Известно, что наличие примесей V_2O_5 и солей натрия приводит к «горячей» коррозии внутренних деталей двигателей. Чтобы уменьшить эффект коррозии, в мазутное топливо добавляют присадки, базовую основу которых составляют соединения кальция и магния, повышающие температуру плавления золы. По-видимому, это является основной причиной появления столь значительной концентрации V и Ca в частицах СД-М. Интересно отметить, что осадок водорастворимого вещества, смываемого с частиц СД-М, содержит кристаллизованные минеральные образования (см. рис. 1, з), в составе которых идентифицируются S, O и Ca при незначительном содержании C. По стехиометрическим соображениям, которые будут подтверждены далее анализом ИК-спектров, можно предположить наличие солей кальция, вероятно гипса Ca_2SO_4 . В составе частиц СД-М также присутствует Fe, но только в 9% частиц, и его максимальное количество не превышает 22%. По-видимому, наличие оксидов железа в частицах неоднозначно определяется составом золы в топливе, а также зависит от эмиссии металлических частиц при коррозии частей двигателя.

Состав органической и ионной фракций

Аэрозоли горения, эмитируемые различными источниками, имеют широкий диапазон физико-химических свойств в зависимости от условий горения и вида топлива [7, 23, 24]. Типичные частицы горения состоят из микрокристаллического элементарного углерода, органических и неорганических соединений на поверхности. Анализ методом ГХ-МС показывает наличие на поверхности частиц СД-Д и СД-М различных классов органических веществ, таких как алканы,

алкены, алкины; ПАУ, карбоновые кислоты, спирты, эфиры, ангидриды и гетероциклические соединения. На частицах СД-Д идентифицируются альдегиды, производные бензола и галогенпроизводные алканов и алкенов, отсутствующие в составе частиц СД-М. Но на частицах СД-М обнаруживаются амины, не входящие в состав частиц СД-Д. Подобный состав органической фракции частиц СД-М идентифицировался и первой измерительной кампанией QUANTIFY на борту морского контейнеровоза [17].

Лабораторное моделирование взаимодействия молекул воды с частицами сажи позволяет оценить влияние различных органических веществ, присутствующих на поверхности, на степень их гигроскопичности [25]. Наличие алифатических и ароматических углеводородов приводит к эффекту гидрофобизации, в то время как органические кислоты способны гидрофилизировать поверхность в зависимости от их растворимости. Наиболее сильный вклад в гидрофильность вносят ионы, входящие в состав ионных органических соединений, солей органических кислот. Анализ ВРФ методом ИХ показал, что качественно ионный состав частиц двух эмиссий примерно одинаков (табл. 1). Присутствие органических ионов (ацетата, формиата и оксалата) указывает на наличие уксусной, муравьиной и щавелевой кислот и/или их солей.

Наличие серы в топливе приводит к образованию значительного количества сульфатов, которые увеличивают гигроскопичность эмитируемых двигателем частиц, определяя их способность формировать ОЯК в атмосфере [26]. В составе ВРФ частиц СД-М доминируют ионы SO_4^{2-} и Ca^{2+} , что указывает на наличие большого количества $CaSO_4$. Следует ожидать присутствия Na_2SO_4 , K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ на поверхности частиц СД-М и СД-Д. Наличие анионов NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} указывает на присутствие неорганических солей Na, K и аммония, хорошо растворимых в воде. Причем частицы СД-Д содержат более высокие концентрации ионов NO_3^- и NH_4^+ по сравнению с частицами СД-М, а ионы NO_2^- обнаружены только в частицах СД-Д.

В целом для частиц, получаемых сжиганием дизельного и мазутного топлив, характерны высокие значения ВРФ: 19% для СД-Д и ~41% для СД-М. Такие значения и разнообразие ионного состава не типичны для эмиссии других транспортных систем. Например, ВРФ частиц, полученных горением авиационного керосина в камере сгорания реактивного двигателя самолета, составляет 13,5%, при этом доля сульфатов только 3,5% [18]. Количество сульфатов в частицах, эмитируемых дизельным двигателем наземного транспорта, составляет всего 1% [21].

Таблица 1

Ионный состав частиц СД-Д и СД-М, вес. %

Образец	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-	NO_3^-	$C_2O_4^{2-}$	$HCOO^-$	CH_3COO^-	NO_2^-
СД-Д	0,41	0,47	0,14	0,05	0,31	0,1	0,72	0,01	1,6	0,10	0,1	0,48	2	0,14
СД-М	0,59	0,26	0,1	0,03	5,6	0,1	20,2	0,03	0,69	0,05	0,05	0,82	1,4	–

Химия поверхности

Химия поверхности углеродсодержащих частиц определяется наличием функциональных групп, принадлежащих либо остову элементарного углерода, либо органическим и неорганическим соединениям на поверхности частиц. Они идентифицируются при интерпретации полос поглощения ИК-спектров. Спектры диффузного рассеяния частиц СД-Д и СД-М представлены на рис. 4.

В табл. 2 приведены описание функциональных групп, характеристические полосы поглощения и отнесение полос, идентифицированных в спектре каждого вида частиц по максимуму полосы поглощения, на основе данных для органических соединений и ионов [27, 28].

Одна из самых интенсивных полос поглощения частиц СД-Д и СД-М, характерных для спектров сажи, обусловлена колебаниями ароматических С=C-связей, активированных наличием кислородсодержащих групп.

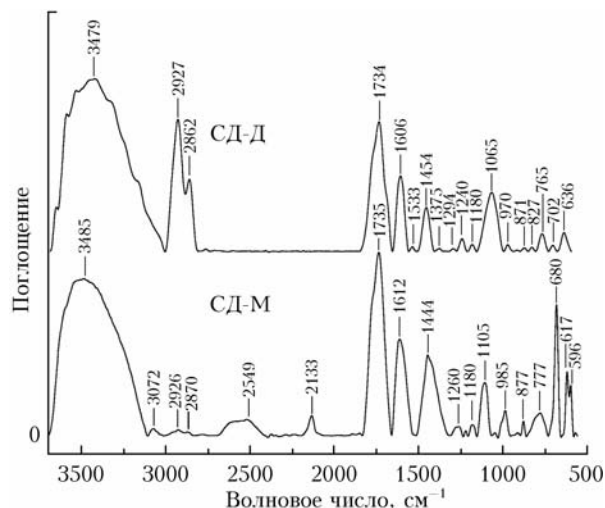


Рис. 4. ИК-спектры диффузного рассеяния частиц СД-Д и СД-М. Отмечены максимумы полос поглощения

Таблица 2

Функциональные группы и полосы поглощения ИК-спектров частиц СД-Д и СД-М

Функциональная группа	Отнесение полос	Характеристическая полоса поглощения, см ⁻¹	Максимум полос поглощения, см ⁻¹	
			СД-Д	СД-М
C=C ароматические	полиароматика	1580–1615	1606	1612
C–H ароматические	полиароматика	3000–3100, 900–675	768	3072, 777
C–H алифатические	алканы, алкины, алкены	3000–2850, 1470–1450	2860, 2927, 1454	2870, 2929, 1444
O–H гидроксильные	карбоновые кислоты	3300–2500	–	2549
O–H гидроксильные	спирты, вода, фенолы	3000–3600	3479	3485
C=O карбонильные	карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды, эфиры, ангидриды	1760–1690	1734	1735
C–O	карбоновые кислоты, эфиры, спирты, фенолы	1320–1050	1240, 1065	1260, 1105
SO ₄ сульфаты	серная кислота	580–680, 850–870, 1045–1080, 1180	636, 871, 1065, 1180	617, 877, 1180
SO ₄ сульфаты	соли Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ , MgSO ₄	617, 983, 1117	–	617, 985, 1105
SO ₄ сульфаты	соль CaSO ₄	597, 660, 983, 1117	–	596, 680, 985, 1105
NO ₃ нитраты	соли NaNO ₃ , KNO ₃ , NH ₄ NO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂	1380–1350, 815–840	827, 1375	–
NO ₂ нитриты	соли KNO ₂ , NH ₄ NO ₂ , Mg(NO ₂) ₂ , Ca(NO ₂) ₂ , NaNO ₂	1250–1230, 815–840	827, 1240	–
NH ₄ аммоний	соли (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₂ , NH ₄ NO ₃ , HCOONH ₄ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ Cl	3300–3030, 1430–1390	1375	–
N–O нитрогруппы	амины	1550–1475, 1360–1290	1533, 1294	–
C–Cl	галогенпроизводные	700–750	702	–

Вместе с полосами поглощения деформационных и валентных колебаний связей С–Н в ароматических кольцах она однозначно указывает на наличие ПАУ и ароматических структур в данных частицах. Две характерные полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний связей С–Н в СН₂-группах вместе с полосой их деформационных колебаний относятся к алканам, алкинам и алкенам, а также алкилпроизводным бензола. Колебания связей С=C и С–Н представляют собой спектральные проявления поверхностных неполярных гидрофобных функциональных групп.

Степень гигроскопичности углеродсодержащих частиц определяется наличием кислородсодержащих функциональных групп С=О, С–О и О–Н, способных образовывать водородные связи с молекулами воды. Интенсивная полоса колебаний карбонильных групп С=О в спектрах частиц обеих эмиссий указывает на наличие карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, ангидридов и сложных эфиров. Полоса в спектре СД-М, относящаяся к колебаниям связи О–Н в карбоновых кислотах, указывает на высокую концентрацию карбоновых кислот и, следовательно, карбоксильных функциональных групп С(О)ОН, образующих самую прочную водородную связь на поверхности частиц сажи [25]. Поэтому отношение полос карбонильных групп С=О к алифатическим С–Н может определять степень окисления поверхности сажи.

Анализ по методу Cain et al. [19] показывает в 43 раза большую относительную концентрацию гидрофильных карбонильных групп по отношению к гидрофобным алифатическим группам у частиц СД-М в сравнении с частицами СД-Д.

Значительно бóльшая гигроскопичность частиц при сжигании мазутного топлива также подтверждается наличием полосы 2133 см⁻¹ адсорбированной жидкой воды на поверхности этих частиц, в то время как отсутствие полосы колебаний связи О–Н в карбоновых кислотах у частиц СД-Д указывает на отсутствие карбоксильных групп у этих частиц и потому более низкую гигроскопичность частиц, полученных при сжигании дизельного топлива.

Одна из самых широких полос спектров частиц обеих эмиссий относится к характеристическому поглощению групп О–Н. В пределах этой полосы выделяются несколько характеристических колебаний в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах и воде. Полосы колебаний групп С–О–С простых эфиров и групп С–О простых и сложных эфиров, спиртов, фенолов наблюдаются на поверхности частиц обеих эмиссий.

ИК-спектры сульфат-ионов в различных соединениях сильно отличаются [29, 30]. Полосы поглощения частиц СД-М указывают на наличие сульфат-ионов серной кислоты и, как доказывают данные ИХ, сульфат-ионов, принадлежащих солям Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ и CaSO₄. Результаты анализа элементного состава водорастворимого вещества, представленного на рис. 1, 2, независимо подтверждают высокую концентрации CaSO₄ в продуктах сжигания мазутного топлива. Значительно меньшее

количество сульфатов, обнаруживаемых методом ИХ в частицах СД-Д, подтверждается невысокой интенсивностью полос колебаний сульфатов в спектрах этих частиц.

Данные ИХ и ГХ-МС показывают наличие в частицах СД-Д ионов хлора и хлорпроизводных алканов и алкенов, что дает основание предположить, что полоса 702 см⁻¹, которая не наблюдается в спектре образца СД-М, соответствует колебаниям связи С–Cl хлорпроизводных органических соединений. Более того, ИХ показывает, что концентрация аммония и нитратов в образце СД-Д больше, чем в образце СД-М, а нитриты присутствуют только в частицах СД-Д. Следовательно, идентифицированные полосы поглощения в соответствующей характеристической области спектра частиц СД-Д наиболее вероятно соответствуют колебаниям нитратов и нитритов. Кроме того, в спектре эмиссии частиц СД-Д наблюдаются полосы колебаний нитрогруппы N–O азотсодержащих соединений и NH₄, которых нет в спектре частиц СД-М.

Заключение

Анализ физико-химических характеристик углеродсодержащих аэрозолей эмиссии дизельных двигателей морских кораблей показывает общие черты и отличительные особенности в зависимости от качества используемого топлива. В обоих случаях в атмосферу эмитируются частицы сажи (агломераты первичных наночастиц) и микронные минеральные образования солей и оксидов щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов. На поверхности обнаруживаются основные классы органических веществ: алканов, алкенов, алкинов, ПАУ, карбоновых кислот, спиртов, эфиров, ангидридов и гетероциклических веществ, содержание которых подтверждается анализами ГХ-МС и ИК-спектроскопии. Их многообразие демонстрирует сложный и неполный процесс сгорания топлива, сопровождающийся эмиссией газообразных продуктов, конденсирующихся в значительном количестве на частицах в выхлопной трубе дизельного двигателя.

Наличие различных Н-, О-, S-содержащих функциональных групп, принадлежащих основным классам органических веществ и сульфатам, демонстрирует многокомпонентный и неоднородный состав поверхности. Подтверждением высокой степени гидрофильности является присутствие на поверхности эмитируемых частиц кислородсодержащих функциональных групп, являющихся активными центрами образования водородных связей с молекулами воды. Частицы характеризуются высокой концентрацией водорастворимой фракции и разнообразием ионного состава катионов и анионов солей и органических кислот, что в целом существенно отличает химию углеродсодержащих аэрозолей эмиссии дизельных двигателей морских кораблей от эмиссии наземного транспорта.

Морфологические особенности и степень загрязнения эмитируемых аэрозолей определяются качеством и составом топлива. Наличие обугленных капель

несгоревшего топлива — это признак сжигания вязкого тяжелого мазутного топлива; такие частицы не формируются при использовании более чистого дизельного или авиационного топлива. При сжигании мазутного топлива низкой степени очистки в атмосферу эмитируется большое количество сульфатов и металлов Ca, V, Ni в виде оксидов и солей, являющихся экологически опасными химическими компонентами. Их концентрация находится в прямой зависимости от содержания золы и серы в топливе.

Значительно бóльшая степень окисления поверхности частиц, ассоциированная с наличием карбоксильных групп карбоновых кислот, и бóльшие количества водорастворимого вещества с доминирующим количеством ионов сульфата и кальция отличаются эмиссию частиц при сжигании мазутного топлива. Поскольку водорастворимая фракция является параметром, определяющим критическое пересыщение, необходимое для активации аэрозоля в атмосфере, высокие значения ВРФ с доминирующим вкладом сульфатов в составе частиц СД-М указывают на существенно более высокую степень их гигроскопичности по сравнению с частицами СД-Д, эмитируемыми при сжигании дизельного топлива.

Более высокая степень гигроскопичности обуславливает и более высокую способность образовывать ОЯК, что подтверждается натурными наблюдениями образования следов морских кораблей в атмосфере [3, 13]. Следовательно, с точки зрения возможных климатических эффектов формирования ОЯК, изменения микрофизических и радиационных свойств облаков, последствия эмиссии морского транспорта при использовании мазутных топлив значительно выше, чем эффект от сжигания дизельных топлив. Однако дистиллятное топливо является более дорогостоящим по сравнению с остаточными мазутными топливами, в общем балансе потребления топлива на судах расход дизельного топлива составляет всего 6–12%. Поэтому развитие мер регулирования эмиссии морского транспорта остается важнейшей задачей экологического мониторинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта EU QUANTIFY 003893, гранта РФФИ № 10-08-91334-ННИО_а и научной школы НШ-3322.2010.2.

1. Eyring V., Kohler H.W., Aardenne J., Lauer A. Emissions from international shipping: I. The last 50 years // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D17305. doi: 10.1029/2004JD005619.
2. Corbett J.J., Winebrake J.J., Green E.H., Kasibhatla P., Eyring V., Lauer A. Mortality from ship emissions: a global assessment // *Environ. Sci. and Technol.* 2007. V. 41, N 24. P. 8512–8518.
3. Sinha P., Hobbs P.V., Yokelson R.J., Christian T.J., Kirchstetter T.W., Bruintjes R. Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37, N 15. P. 2139–2148.
4. Lack D., Lerner B., Granier C., Baynard T., Lovejoy E., Massoli P., Ravishankara A.R., Williams E. Light absorbing carbon emissions from commercial shipping // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 35. L13815. doi: 10.1029/2008GL033906.
5. Lauer A., Eyring V., Hendricks J., Jockel P., Lohmann U. Global model simulations of the impact of ocean-going

- ships on aerosols, clouds, and the radiation budget // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7, N 19. P. 5061–5079.
6. Xie Z., Joel D. Blum, Satoshi Utsumomiya, Ewing R.C., Xinming Wang, Liguang Sun. Summertime carbonaceous aerosols collected in the marine boundary layer of the Arctic Ocean // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D02306.
7. Lyyranen J., Jokiniemi J., Kauppinen E., Joutsensaari J. Aerosol characterization in medium-speed diesel engine operating with heavy fuel oils // *J. Aerosol Sci.* 1999. V. 30, N 6. P. 771–784.
8. Armstrong B., Hutchinson E., Unwin J., Fletcher T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environ. Health Perspect.* 2004. V. 112. P. 970–978. doi: 10.1289/ehp.6895.
9. Chen Y., Shah N., Huggins F., Huffman G. Investigation of the microcharacteristics of PM 2.5 in residual oil, ash by analytic transmission electron microscopy // *Environ. Sci. and Technol.* 2004. V. 38, N 24. P. 6553–6560.
10. Eyring V., Kohler H.W., Lauer A., Lemper B. Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050 // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D17306. doi: 10.1029/2004JD005620.
11. Petzold A., Hasselbach J., Lauer P., Baumann R., Franke K., Gurk C., Schlager H., Weingartner E. Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8, N 9. P. 2387–2403.
12. Murphy S.M., Agrawal H., Sorooshian A., Padr L.T., Gates H., Hersey S., Welch W.A., Jung H., Miller J.W., Cocker D.R., Nenes A., Jonsson H.H., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea // *Environ. Sci. and Technol.* 2009. V. 43, N 13. P. 4626–4640.
13. Hobbs P.V., Garrett T.J., Ferek R.J., Strader S.R., Hegg D.A., Frick G.M., Hoppel W.A., Gasparovic R.F., Russel L.M., Johnson D.W., O'Dowd C., Durkee P.A., Nielsen K.E., Innis G. Emissions from ships with respect to their effects in clouds // *J. Atmos. Sci.* 2000. V. 57, N 16. P. 2570–2590.
14. De Bock L.A., Joos P.E., Noone K.J., Pockalny R.A., Van Grieken R.E. Single particle analysis of aerosols, observed in the marine boundary layer during the Monterey Area Ship Tracks Experiment (MAST), with respect to cloud droplet formation // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 37, N 3. P. 299–329.
15. Russell L.M., Kevin J.N., Ronald J.F., Robert A.P., Richard C.F., Seinfeld J.H. Combustion Organic Aerosol as Cloud Condensation Nuclei in Ship Tracks // *J. Atmos. Sci.* 2000. V. 57, N 16. P. 2591–2606.
16. Moldanova J., Fridell E., Popovicheva O., Demirdjian B., Tishkova V., Faccinnetto A., Focsa C. Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43, N 16. P. 2632–2641.
17. Popovicheva O., Kireeva E., Shonija N., Zubareva N., Persiantseva N., Tishkova V., Demirdjian B., Moldanova J., Mogilnikov V. Ship particulate pollutants: Characterization in terms of environmental implication // *J. Environ. Monit.* 2009. V. 11. P. 2077–2086. doi: 10.1039/b908180a.
18. Поповичева О.Б., Киреева Е.Д., Тимофеев М.А., Шония Н.К., Могильников В.П. Углеродсодержащие аэрозоли в эмиссиях авиации и морского транспорта // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2010. Т. 46, № 3. С. 368–375.
19. Cain J.P., Gassman P.L., Wang H., Laskin A. Micro-FTIR study of soot chemical composition—evidence of

- aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12, N 20. P. 5173–5488.
20. Kasper A., Aufdenblatten S., Forss A., Mohr M., Burt-scher H. Particulate emissions from a low-speed marine diesel engine // *Aerosol Sci. Technol.* 2007. V. 41, N 1. P. 24–32.
 21. Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G., Simoneit B. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks // *Environ. Sci. and Technol.* 1999. V. 33, N 10. P. 1578–1587.
 22. Kireeva E.D., Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Timofeyev M.A., Shonija N.K. Fractionation analysis of transport engine-generated soot particles with respect to hygroscopicity // *J. Atmos. Chem.* 2010. V. 64, N 2–3. P. 129–147.
 23. Fernandes M., Skjemstad J., Johnson B., Wells J., Brooks P. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features // *Chemosphere.* 2003. V. 51, N 8. P. 785–795.
 24. Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Kuznetsov B.V., Rakhmanova T.A., Shonija N.K., Suzanne J., Ferry D. Microstructure and water adsorbability of aircraft combustor and kerosene flame soots: Toward an aircraft generated soot laboratory surrogate // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107, N 47. P. 10046–10054.
 25. Popovicheva O., Kireeva E., Shonija N., Khokhlova T. Water interaction with laboratory-simulated fossil fuel combustion particles // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10503–10511. doi: 10.1021/jp905522s.
 26. Koehler K.A., DeMott P.J., Kreidenweis S.M., Popovicheva O.B., Petters M.D., Carrico C.M., Kireeva E.D., Khokhlova T.D., Shonija N.K. Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 7906–7920. doi: 10.1039/b905334b.
 27. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 590 с.
 28. Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach // *Encyclopedia of analytical chemistry.* Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2000. P. 10815–10837.
 29. Middlebrook A.M., Iraci L.T., McNeill L.S., Koehler B.G., Wilson M.A., Saastad O.W., Tolbert M.A., Hanson D.R. Fourier transform – infrared studies of thin H₂SO₄/H₂O films: Formation, water uptake and solid-liquid phase changes // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98, N 11. P. 20473–20481.
 30. Verma S.K., Deb M.K. Direct and rapid determination of sulphate in environmental samples with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy using KBr substrate // *Talanta.* 2007. V. 71, N 4. P. 1546–1552.

E.D. Kireeva, O.B. Popovicheva, M.A. Timofeev, N.K. Shonija. **Physical-chemistry of carbonaceous particles from ship exhaust.**

The physical-chemistry characteristics of carbonaceous aerosols, produced by ships, burning diesel and heavy fuel oils, are studied. The morphology, elemental composition, ion and organic fractions, surface chemistry of particles, sampled from exhaust of ship diesel engines in cruising conditions are investigated by electron microscopy, infrared spectroscopy, ion chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, and gravimetric analysis. The comparative analysis of particles shows the common characteristics and features depending on the fuel type. Aerosol, produced by ships, using heavy fuel oil, demonstrate a great variety of environmentally dangerous organic compounds, metal oxides, sulfates, and salts. Their high hygroscopicity relates to ship track formation and climate impacts induced by shipping.