

Исследование соотношения вкладов биогенных и антропогенных источников в образование атмосферного органического аэрозоля в условиях ограничительных мер в связи с пандемией коронавируса

Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов*

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3*

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

Исследовано влияние ограничительных мер, принятых в Новосибирске весной 2020 г., на состав малых газовых составляющих и органического аэрозоля в атмосфере новосибирского Академгородка. Изучено содержание газообразных компонентов: формальдегида, ацетальдегида, бензальдегида, акролеина и замещенных ароматических альдегидов, а также соответствующих карбоновых кислот и соединений перекисной природы до и после введения ограничений, перед началом вегетационного периода, т.е. при минимальном поступлении биогенных веществ в атмосферу. Выявлены различия в суточном ходе и составе гидроперекисных соединений при ослаблении мощности антропогенных источников. Показана роль гидроперекисей в иницировании перехода газ–частица. Параллельно были измерены концентрации аэрозольных частиц нанометровых размеров и изучены изменения в их химическом составе. Для объяснения наблюдаемых изменений в составе органического аэрозоля проведено кинетическое моделирование стадий образования конденсирующихся продуктов. Резкое уменьшение мощности антропогенных источников позволило выявить и охарактеризовать вклад биогенной составляющей в образование атмосферного аэрозоля, а также описать механизм этого процесса.

Ключевые слова: атмосферный органический аэрозоль, формальдегид, ацетальдегид, ароматические альдегиды, аэрозолеобразование; atmospheric organic aerosol, formaldehyde, acetaldehyde, aromatic aldehydes, aerosol formation.

Введение

Ограничительные меры, принятые во многих странах весной 2020 г. в связи с пандемией коронавируса, повсеместно привели к уменьшению содержания газообразных загрязнителей и твердых частиц в приземном слое воздуха. Улучшение качества воздуха было зафиксировано даже на спутниковых снимках [1]. Исследования влияния ограничительных мер на качество воздуха были проведены в США, Великобритании, Китае, Индии и других странах [1–4]. Практически во всех этих исследованиях было обнаружено, что содержание газообразных органических веществ в воздухе уменьшилось не столь существенно, как ожидалось в связи с резким уменьшением индустриальной активности в соответствующем регионе. Содержание органического аэрозоля в приземном слое воздуха вообще не показало тенденции к уменьшению, а в некоторых регионах даже увеличилось, хотя мощность антропогенных источников уменьшилась в несколько

раз [3]. Поэтому возникла необходимость оценить произошедшие изменения в соотношениях природных и антропогенных источников атмосферного органического аэрозоля. Условия, создавшиеся при реализации ограничительных мер разных масштабов, вплоть до локдауна, позволили практически исключить определенные антропогенные источники (индустриальные выбросы, выхлопы автотранспорта) и на этом фоне оценить интенсивность природных источников в формировании органического аэрозоля.

Цель нашего исследования – выявить роль биогенных источников в формировании атмосферного органического аэрозоля и установить уровень регионального условного фона для газообразных органических соединений, обычно рассматриваемых в качестве загрязнителей городской атмосферы (альдегиды, кетоны, гидроперекиси, органические перекиси, пероксинитриты и нитраты).

Материалы и методы

Пробы воздуха отбирали в марте–июле 2020 г. на территории Новосибирского научного центра

* Галина Григорьевна Дульцева (dultseva@kinetics.nsc.ru); Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru).

с контролем метеопараметров. Отбор проводили, прокачивая воздух при помощи аспиратора через сорбционные трубки, заполненные толченым кварцем, на который были нанесены поглотительные растворы (0,5 мл). Для определения содержания альдегидов трубки заполняли раствором 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленным до pH 2 серной кислотой. Для определения содержания органических соединений перекисной природы воздух прокачивали через поглотительные приборы, заполненные смесью этанола и бутанола в соотношении 1:1. Объем раствора в поглотительном приборе составлял 6 мл.

Пробы анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночном хроматографе «Милихром А-02» со стандартной колонкой длиной 75 мм. Условия хроматографирования: колонка заполнена сорбентом ProntoSIL 120-5-C18 AQ, температура колонки – 35 °C, элюент – ацетонитрил (Sigma-Aldrich, ≥ 99,9%) + дистиллированная вода (в градиенте от 0 до 75% по объему), объем пробы, вводимой в хроматограф, – 20 мкл. Хроматограммы обрабатывали при помощи программы «Альфаспектр» (v.1.0).

Содержание оксидов азота и озона в воздухе определяли по стандартным фотометрическим методам [5].

Концентрации субмикронных аэрозольных частиц в приземном слое воздуха определяли при помощи диффузионного спектрометра аэрозолей (ИХКГ СО РАН). Измерения проводили в непрерывном режиме с автоматической обработкой данных. Для химического анализа пробы атмосферного аэрозоля отбирали на фильтры АФА-ХА, затем переводили содержимое фильтров в раствор при помощи обработки ультразвуком для последующего хроматографического исследования.

Расчет кинетики химических превращений проводили при помощи программы NICK 2.2 [6]. Значения констант скорости элементарных стадий, включенных в модель, взяты из кинетической базы данных NIST [7]. Для стадий с неизвестными значениями констант скорости использовали оценки, основанные на сравнении величин энергий связи в исследуемом реагенте и в химически аналогичном соединении, для которого константы скорости известны. Чувствительность кинетической модели к вариациям вводимых параметров проверялась при помощи специальных счетных процедур.

Результаты и обсуждение

Сравнение результатов проводилось для измерений, выполненных в дни со схожими метеос условиями (отсутствие осадков, ясная погода, слабый ветер): были выбраны три дня, удовлетворяющие этим условиям, на неделе, предшествовавшей введению ограничений, и три дня на неделе после введения ограничений. Дни пронумеровали по порядку.

Результаты измерений показали, что после введения ограничений содержание оксидов азота

в воздухе резко уменьшилось, а концентрация озона, вопреки ожиданиям, возросла. Таким образом, при «выключении» антропогенных источников загрязнения воздуха диоксид азота перестал играть роль основного источника озона в приземном слое воздуха ($\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$). Поскольку никакие новые источники озона при этом не появились, очевидно, что концентрация озона увеличилась из-за уменьшения скорости его расхода в реакциях окисления органических соединений. Ниже этот результат будет сопоставлен с измеренными изменениями содержания перекисей.

Суточный ход концентраций формальдегида и ацетальдегида в атмосфере городов обычно имеет четко выраженные максимумы, соответствующие максимумам интенсивности движения автотранспорта (утренний и вечерний). Характерное для автомобильных выхлопов соотношение концентраций формальдегида и ацетальдегида составляет 10:1, а содержание бензальдегида в выхлопах варьируется от 2 до 7% от уровня формальдегида [8]. Загрязненные ароматические альдегиды не присутствуют в выхлопах автомобилей, и в городах их содержание обычно незначительно. После введения ограничений интенсивность движения автомобилей уменьшилась в среднем в 10–12 раз (определение проводили в течение шести дней: три дня до введения ограничений и три дня непосредственно после подсчитывали автомобили, проехавшие в обе стороны по дороге, на которой располагался пункт наблюдения). Пропорционального уменьшения содержания альдегидов не наблюдали ни для одного из представителей этого класса соединений.

На рис. 1 показаны максимальные концентрации формальдегида и ацетальдегида за шесть дней. Видно, что содержание формальдегида резко уменьшилось, а концентрация ацетальдегида осталась приблизительно постоянной.

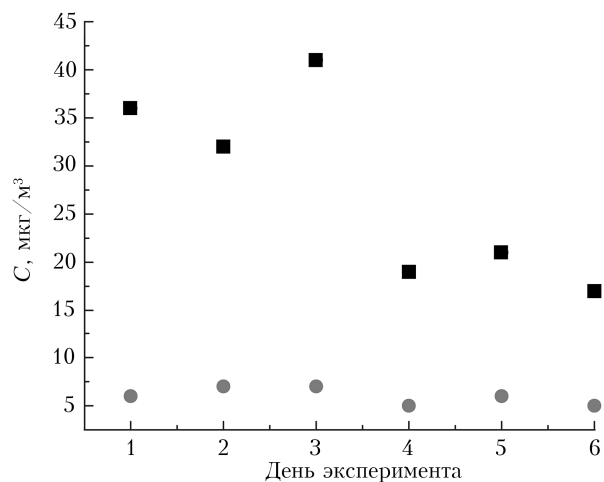


Рис. 1. Дневные максимумы содержания формальдегида (квадраты) и ацетальдегида (круги). По оси абсцисс отложены дни эксперимента: 1, 2, 3 – дни до введения ограничений; 4, 5, 6 – после введения ограничений

Концентрация акролеина мало зависела от интенсивности движения автотранспорта, но значи-

тельно возрастала при северо-восточном направлении ветра, что позволяет говорить о переносе из отдаленного источника, интенсивность которого не претерпела существенных изменений. Концентрация бензальдегида в течение шести дней измерений была на очень низком уровне ($< 2 \text{ мкг/м}^3$), что в целом характерно для воздуха городов весной. Значимых изменений содержания бензальдегида зафиксировано не было. В предыдущих наших работах было показано, что ароматические альдегиды, в том числе бензальдегид, являются более эффективными аэрозолеобразователями, чем алифатические альдегиды: выход аэрозольного продукта при фотолизе формальдегида примерно в 100 раз меньше, чем при фотолизе бензальдегида [9]. Поэтому резкое уменьшение концентрации формальдегида не вызывает соответственного уменьшения концентрации органического атмосферного аэрозоля.

Обычно в присутствии альдегидов в воздухе также детектируются карбоновые кислоты, структурно соответствующие этим альдегидам. В период времени после введения ограничений эта закономерность оказалась нарушенной: при уменьшении содержания формальдегида примерно в 2 раза концентрация муравьиной кислоты, напротив, увеличилась на 70%, а содержание уксусной кислоты уменьшилось практически до предела обнаружения. В таблице представлены данные о содержании карбоновых кислот в воздухе по дням эксперимента.

Содержание в воздухе карбоновых кислот (мкг/м^3) в течение шести дней эксперимента

Кислота \ День	1	2	3	4	5	6
Муравьиная НСООН	1,24	1,83	1,70	2,52	2,55	2,36
Уксусная $\text{СН}_3\text{СООН}$	2,7	3,2	3,0	0,2	0,2	0,1
Пропионовая $\text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН}$	0,9	0,9	0,7	0,5	0,6	0,6
Бензойная $\text{С}_6\text{Н}_5\text{СООН}$	1,4	1,6	1,3	0,9	1,1	1,3

Измерения концентрации субмикронных частиц в воздухе показали, что величина утреннего максимума (07:00–08:00) осталась практически неизменной после введения ограничений, а величина вечернего максимума (16:00–18:00) уменьшилась примерно в 2 раза. Такое же поведение демонстрирует суммарное содержание гидроперекисей. Изучение суточного хода концентраций гидроперекисей показало, что максимумы предшествуют (с опережением примерно на час) максимумам концентрации субмикронных частиц: 06:00–07:00 (утренний максимум) и 15:00–16:00 (послеобеденный максимум).

На рис. 2 показано изменение суммарного содержания гидроперекисей в точке утреннего максимума в течение шести дней наблюдений: в течение трех дней до введения ограничений эта величина составляла в среднем 25 мкг/м^3 , а после введения резко уменьшилась до значений менее 5 мкг/м^3 . Поскольку, как было показано выше, концентрация

озона при этом увеличилась, можно предположить, что увеличилась скорость расходования гидроперекисей.

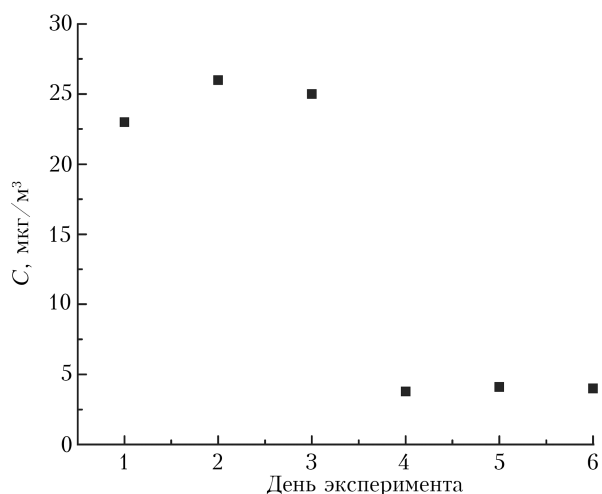


Рис. 2. Общее содержание гидроперекисей в течение шести дней эксперимента

Анализ химического состава аэрозольных частиц показал, что после введения ограничений существенно уменьшилось содержание кислород- и азотсодержащих компонентов в частицах. Это позволяет предположить, что при увеличении содержания озона возрос вклад конкурирующих реакций, ведущих к образованию газофазных продуктов, а уменьшение содержания азотсодержащих групп в аэрозоле связано с резким уменьшением концентрации диоксида азота.

Следует отметить, что измерения проводились до начала вегетации, когда вклад биогенных источников карбонильных соединений минимален, в частности содержание эффективных аэрозолеобразователей — замещенных ароматических альдегидов, выделяемых растительностью, — близко к нулю. При резком падении мощности антропогенных источников тем не менее не наблюдалось столь же резкого уменьшения содержания субмикронных частиц в воздухе, а это означает, что в образовании атмосферного органического аэрозоля существенную роль играют природные источники.

Для моделирования процессов образования атмосферного органического аэрозоля при фотоокислении соединений разных классов была использована ранее созданная модель, составленная из четырех основных блоков элементарных стадий: 1) реакции углеводородов, включая метан; 2) реакции карбонильных соединений — альдегидов и кетонов, образующихся при фотоокислении углеводородов; 3) реакции с участием оксидов азота и озона; 4) реакции полимеризации и поликонденсации окисленных соединений. Общее число элементарных стадий в использованной модели составило 157. Исходные концентрации альдегидов выбирала соответствующими значениям, измеренным после введения ограничений. Результаты расчетов в рамках модели показали, что после «выключения»

антропогенных источников наибольший вклад в образование атмосферного аэрозоля вносят соединения класса гидроперекисей, но преобладающим механизмом образования непосредственных предшественников аэрозольных продуктов в этом случае является не фотополимеризация, а фотолиз гидроперекисей, за которым следует рекомбинация органических радикалов. При этом второй продукт первичного фотохимического акта — гидроксильный радикал — отрывает атом водорода от углеводородного фрагмента, создавая возможность разветвления структуры предшественника нуклеации.

Заключение

Сопоставление данных атмосферных измерений с результатами расчетов в рамках кинетической модели образования предшественников аэрозольной фазы показало, что основным механизмом образования органического аэрозоля в условиях ограничений, приведших к резкому уменьшению мощности антропогенных источников, является фотодиссоциация гидроперекисей с последующей рекомбинацией образующихся органических короткоживущих свободных радикалов. Обнаружено увеличение концентрации озона в приземном воздухе, сопровождаемое резким уменьшением концентрации диоксида азота. Выявленные изменения состава малых газовых составляющих повлияли на состав аэрозольных продуктов, что выразилось в уменьшении содержания кислород- и азотсодержащих групп в атмосферном органическом аэрозоле.

G.G. Dultseva, S.N. Dubtsov. Investigation of the relations between biogenic and anthropogenic sources of organic atmospheric aerosol under the conditions of restrictions due to the coronavirus pandemic.

The effect of restrictions caused by COVID-19 pandemic in Novosibirsk in spring 2020 on the composition of trace atmospheric gases and organic aerosol in the air of Novosibirsk Akademgorodok is investigated. The concentrations of aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde, acrolein, and substituted aromatic aldehydes), the corresponding carboxylic acids, and peroxy compounds were studied before and after adoption of restrictions, prior to the start of vegetation period, that is, with the minimal emission of biogenic compounds into the atmosphere. Differences in diurnal variations and the composition of hydroperoxides are revealed at the background of weakening of anthropogenic sources. The role of hydroperoxides in gas-to-particle conversion is shown. In parallel, the concentrations of nanometer-sized aerosol particles were measured, and differences in their chemical composition are analyzed. To explain the observed changes in the composition of organic aerosol, numerical simulation of the stages leading to the formation of condensable products was carried out. A sharp decrease in the strength of anthropogenic sources allowed us to reveal and characterize the contribution from biogenic sources into the formation of organic atmospheric aerosol and to describe this process.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-43-540009 p_a).

1. *Jephcote C., Hansell A.L., Adams K., Gulliver J.* Changes in air quality during COVID-19 'lockdown' in the United Kingdom // *Environ. Pollut.* 2021. V. 272. P. 116011.
2. *Wang M., Lu S., Shao M., Zeng L., Zheng J., Xie F., Lin H., Hu K., Lu X.* Impact of COVID-19 lockdown on ambient levels and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Nanjing, China // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 757. P. 143823.
3. *Zangari S., Hill D.T., Charette A.T., Mirowsky J.E.* Air quality changes in New York city during the COVID-19 pandemic // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 742. P. 140496.
4. *Monserate M.A., Ruano M.A., Alcalde L.S.* Indirect effects of COVID-19 on the environment // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 728. P. 138813.
5. *Дульцева Г.Г., Дубцов С.Н., Скубневская Г.И.* Вклад альдегидов в образование атмосферного органического аэрозоля // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2008. № 3. С. 303–309.
6. *Keiko A.V.* The dependence of OH concentration on the intensity of atmosphere surface exchange with nitrogen species // *Proc. 4th Intern. Conf. Chem. Kinet.* Gaithersburg, USA, 14–18 July 1997. P. F14.127–128.
7. URL: <https://kinetics.nist.gov/> (last access: 26.02.2021)
8. *Seinfeld J.H.* Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York: J. Wiley, 2005. 1248 p.
9. *Dubtsov S.N., Dultseva G.G., Dultsev E.N., Skubnevskaya G.I.* Investigation of aerosol formation during benzaldehyde photolysis // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 645–649.