

Химия ночной тропосферы. II. Процессы с участием органических соединений

И. К. Ларин

Учреждение Российской академии наук, Институт энергетических проблем химической физики
Российской академии наук, 119334, Москва, Россия

Получена редакцией 03 августа 2011 г.

В работе рассматриваются некоторые основные различия в характере химических процессов с участием органических соединений в дневных и ночных условиях в тропосфере, а также влияние этих процессов на химический состав тропосферы и её физико-химические свойства.

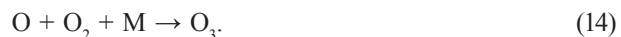
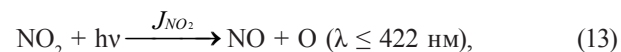
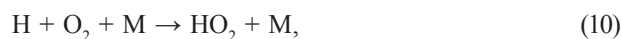
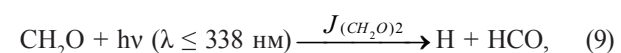
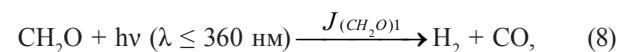
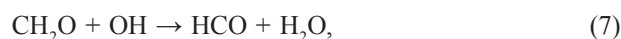
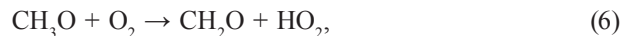
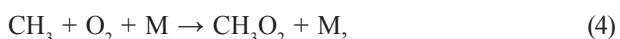
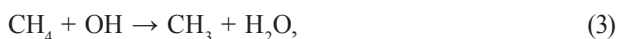
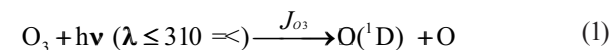
Ключевые слова: метан, алкены, нитратный радикал, химические реакции, цепные процессы, тропосфера, атмосферное время жизни.

В работе автора [1] были рассмотрены реакции, протекающие в условиях ночной тропосферы с участием окислов азота. Настоящая публикация посвящена анализу процессов с участием органических соединений в тех же условиях. Вначале будут рассмотрены процессы с участием метана, а затем — с участием других органических молекул. Аналогично тому, как это было сделано в [1], сначала рассмотрим механизм окисления метана в дневных, а затем – в ночных условиях.

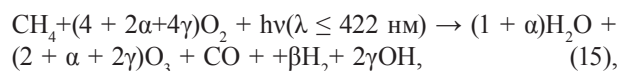
МЕТАН

Механизм окисления метана в дневных условиях.

Механизм окисления метана в дневной тропосфере рассмотрен в [2, 3]. Его принципиальная схема представлена на рис. 1, а соответствующие реакции приводятся ниже.



Здесь J_x – коэффициенты фотодиссоциации (с^{-1}), которые приведены в [2]. Там же было показано, что суммарное стехиометрическое выражение для дневного окисления метана в тропосфере выглядит так:



где

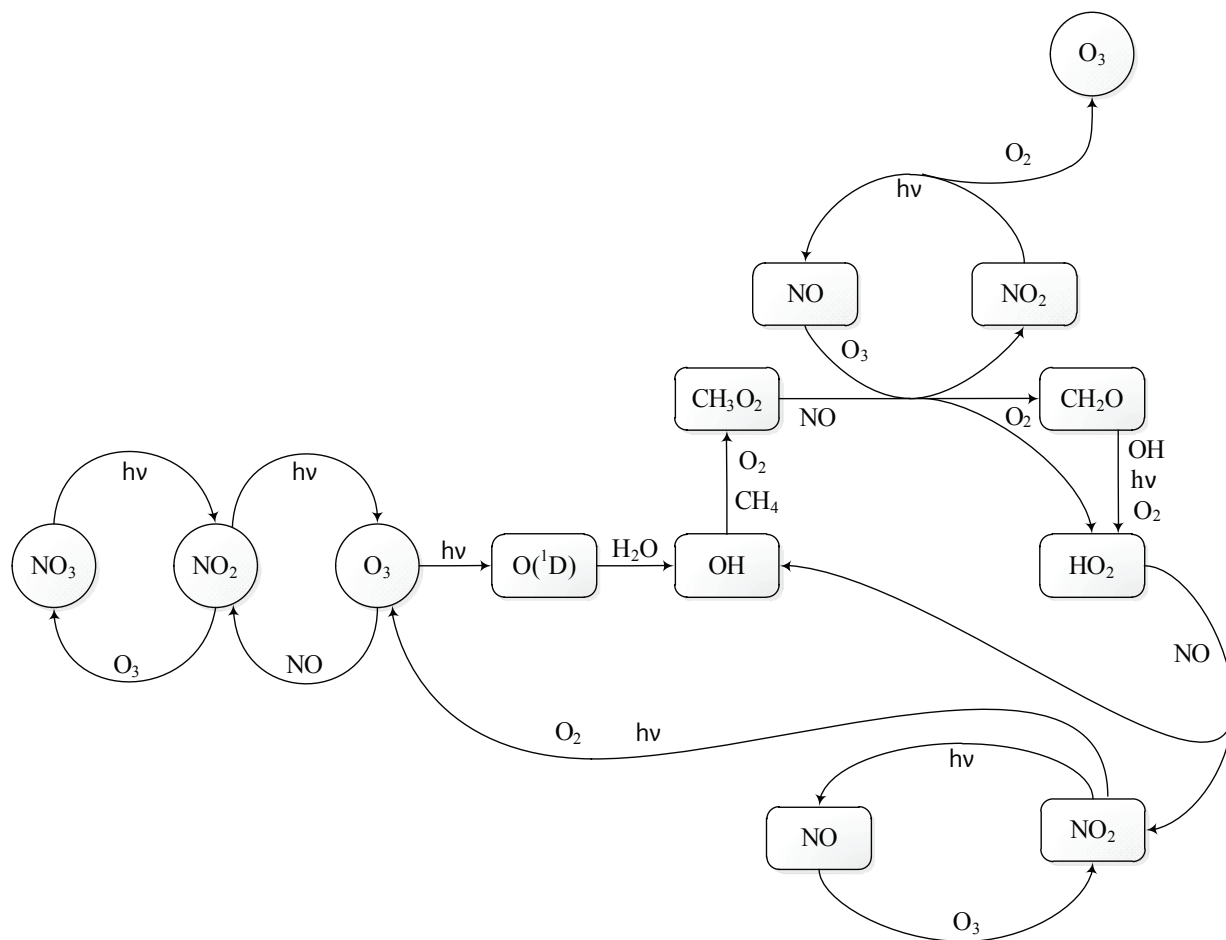


Рис. 1. Принципиальная схема окисления метана в дневной тропосфере.

$$\alpha = k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}}[\text{OH}] / (k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}}[\text{OH}] + J_{(\text{CH}_2\text{O})1} + J_{(\text{CH}_2\text{O})2}), \quad (16)$$

$$\beta = J_{(\text{CH}_2\text{O})1} / (k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}}[\text{OH}] + J_{(\text{CH}_2\text{O})1} + J_{(\text{CH}_2\text{O})2}), \quad (17)$$

$$\gamma = J_{(\text{CH}_2\text{O})2} / (k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}}[\text{OH}] + J_{(\text{CH}_2\text{O})1} + J_{(\text{CH}_2\text{O})2}). \quad (18)$$

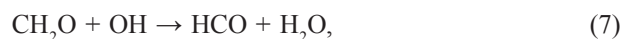
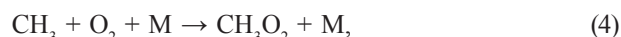
Из (15) видно, что в процессе окисления метана возникают дополнительные радикалы OH, что является следствием фотодиссоциации CH_2O на H и HCO. Кроме того, поскольку в результате окисления образуются молекулы озона и воды, то это также ведёт к образованию дополнительных радикалов OH вследствие реакций (1) и (2). Таким образом, дневной процесс окисления метана может протекать не только по цепному, но и по вырожденно-цепному механизму. Понятно, что реакции (1), (9), (10), (11) и (12) будут протекать в любом случае, независимо от того, идёт процесс по цепному механизму или нет. Отсюда следует, что формально метан можно всегда рассматривать как источник радикалов OH. Но реально этот источник будет работать лишь при длине цепи, больше единицы.

Таким образом, дневное окисление метана в тропосфере характеризуется образованием озона в

результате цепных или вырожденно-цепных процессов, инициируемых радикалом OH при длине цепи, больше 1, при этом возможно образование дополнительного количества радикалов OH.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В НОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Механизм окисления метана в ночных условиях представлен на рис. 2. Из 14 дневных реакций ночью происходят лишь 7:



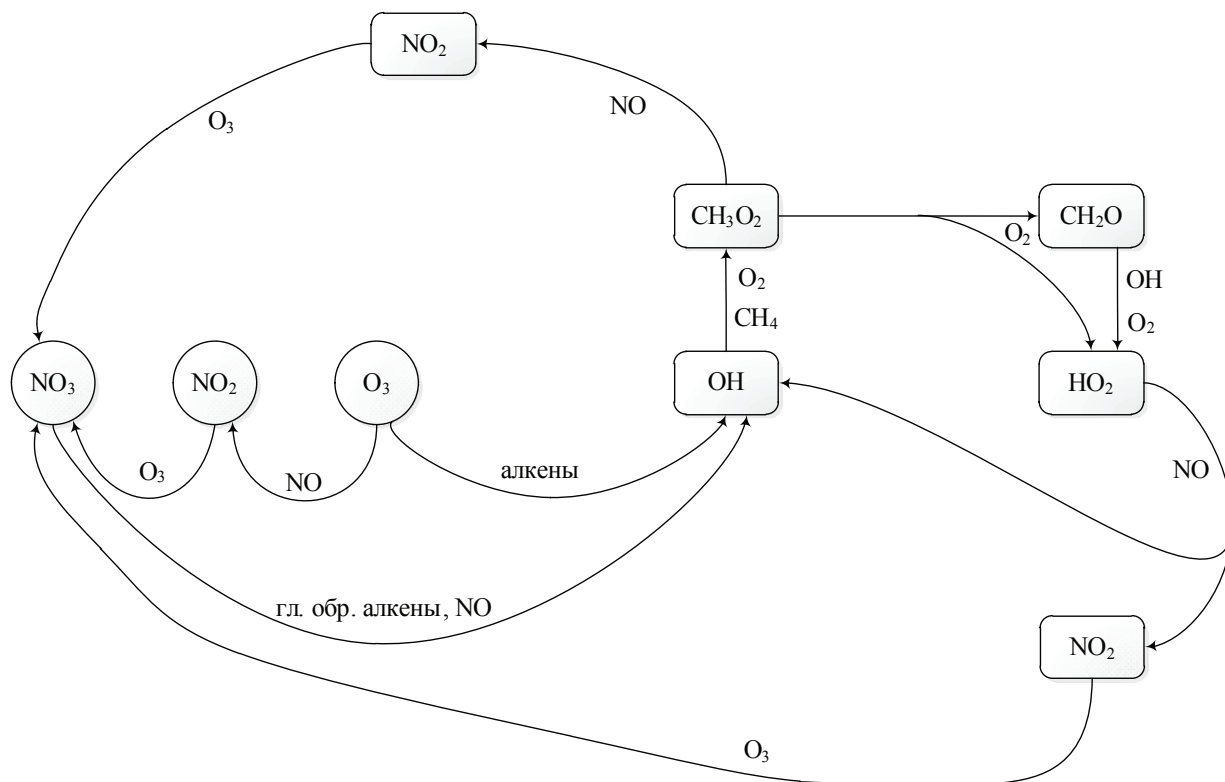


Рис. 2. Принципиальная схема окисления метана в ночной тропосфере.



Исчезают все фотохимические реакции, а следовательно и возможность образования озона по цепочке $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$. Более того, ночью озон будет расходоваться в реакциях с ненасыщенными углеводородами, и его начальная (вечерняя) концентрация будет убывать. В то же время возможность инициирования цепного механизма окисления радикалами OH сохраняется – благодаря реакциям озона и NO_3 с алкенами (т.е. с ненасыщенными углеводородами), рождающими гидроксильные радикалы. Цепной характер ночного окисления метана обеспечивается образованием двух радикалов HO_2 в реакциях (6) и (11) (с последующим образованием из них радикалов OH по реакции (12)), компенсирующим потерю двух радикалов OH в реакциях (3) и (7). К этому нужно добавить, что NO_2 в реакциях с озоном образует дополнительное количество NO_3 , которое является важной компонентой ночной тропосферной химии. Это обеспечивает возможность вырожденно-цепного окисления метана в ночных условиях. В то же время образование дополнительного количества радикалов OH непосредственно в реакциях окисления метана исключается.

Таким образом, ночное окисление метана отличается от дневного в двух важных пунктах: 1) в том, что ночью озон не образуется, а расходуется, и 2) в том, что образование радикалов OH , инициирующих цепное окисление метана, происходит не фотохимическим, а химическим путём с участием нитратного радикала, озона и ненасыщенных углеводородов. В то же время есть и сходство. Оно заключается в том, что окисление, как и днём, идёт по цепному механизму через реакции радикалов OH , а также в том, что продуктами окисления являются CO и H_2O .

Из сказанного выше следует, что основной химически активной газофазной компонентой ночью является нитратный радикал NO_3 , который можно рассматривать как аналог дневного радикала OH . Химическое действие этого радикала заключается в разрушении органических соединений и образовании радикала HO_2 , который превращается в радикал OH по реакциям с NO , O_3 и/или NO_3 . Одной из важных особенностей ночных реакций NO_3 с органическими соединениями является тот факт, что в некоторых случаях они оказываются быстрее дневных реакций этих соединений с радикалом OH .

Таблица 1 [4]. Атмосферные времена жизни органических ненасыщенных соединений по отношению к гибели в реакциях с OH (днём), NO₃ (ночью) и O₃ (средн. суточным)

Химическое соединение	OH, день, 5·10 ⁶ , см ⁻³	NO ₃ , ночь, 5·10 ⁸ , см ⁻³	O ₃ , средн. суточ., 7·10 ¹¹ см ⁻³	Примечания
<i>trans</i> -2-Butene	2.2 часа	1,4 часа	21 час	Образуеться при крекинге нефти, токсичен
Isoprene	1.4 часа	50 мин.	1.3 дня	Эмитант деревьев и кустарников
α -Pinene	2.6 часа	5 мин.	4.6 часа	Основной компонент скипидара
Limonene	50 мин.	3 мин.	2 часа	Компонент цитр. Эфирных масел
Styrene	2.4 часа	3.7 часа	1 день	Сырьё для пр-тва синтетич. резины
Phenol	5.3 часа	9 мин.		Пр-тво пластиков и бальзамир-ние.
<i>o</i> -Cresol	3.3 часа	2 мин.	65 дней	Растворитель, дезод., инсектицид
Linalool	50 мин.	3 мин.	55 мин.	Выделяют из природн. эфирн. масел

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием нитратного радикала.

В табл. 1 [4] приводятся данные об атмосферных временах жизни некоторых важных природных и антропогенных ненасыщенных органических соединений, обусловленных гибелью в реакциях с радикалами OH (днём), NO₃ (ночью) и O₃ (в среднем за сутки). Можно видеть, что во всех случаях, за исключением стирена, ночная эффективность радикала NO₃ оказывается выше эффективности дневного радикала OH, а также среднесуточной эффективности O₃. Следует также заметить, что значения атмосферных времён жизни составляют часы и даже минуты. Аналогичные данные для более широкого круга соединений приводятся в [5].

Такая высокая активность нитратного радикала приводит к тому, что в некоторых случаях его суточное воздействие на летучие органические соединения оказывается больше, чем таковое OH радикалов и озона. При высоких концентрациях нитратного радикала его воздействие существенно больше. Так, в [6] сообщается о данных 2-х летних натурных наблюдений за

NO₃ в Иерусалиме, в ходе которых имели место эпизоды экстремально высокой ночной концентрации NO₃ (800 ppt \approx 2·10¹⁰ см⁻³). Рассчитанный для этих концентраций NO₃ относительный среднесуточный вклад его реакций в разрушение 30 летучих органических соединений, наблюдавшихся в Иерусалиме, составил 68%, при вкладе радикалов OH 29% и вкладе O₃ 3%. Что касается ночной концентрации нитратного радикала в приземном слое, то несмотря на то, что она в типичных случаях составляет 0.6 – 18 pptv [7], в то же время в ряде случаев наблюдаются гораздо более высокие её значения, составляющие 200 – 600 pptv (\approx 5·10⁹ – 1.5·10⁹ см⁻³) [8].

Такой большой разброс данных свидетельствует о разнообразии химических процессов, в которых участвует нитратный радикал, что обуславливает зависимость его атмосферного содержания от состава и свойств окружающей среды. Частично процессы с участием нитратного радикала показаны на рис. 3 [9]. Следует обратить внимание на то, что в случае предельных углеводородов (таких, как метан, этан и т.д.) NO₃ отщепляет атом H от органической молекулы, образуя HNO₃, т.е. действует совершенно так же, как радикал OH, правда, с гораздо меньшей константой скорости реакции. Из других реакций

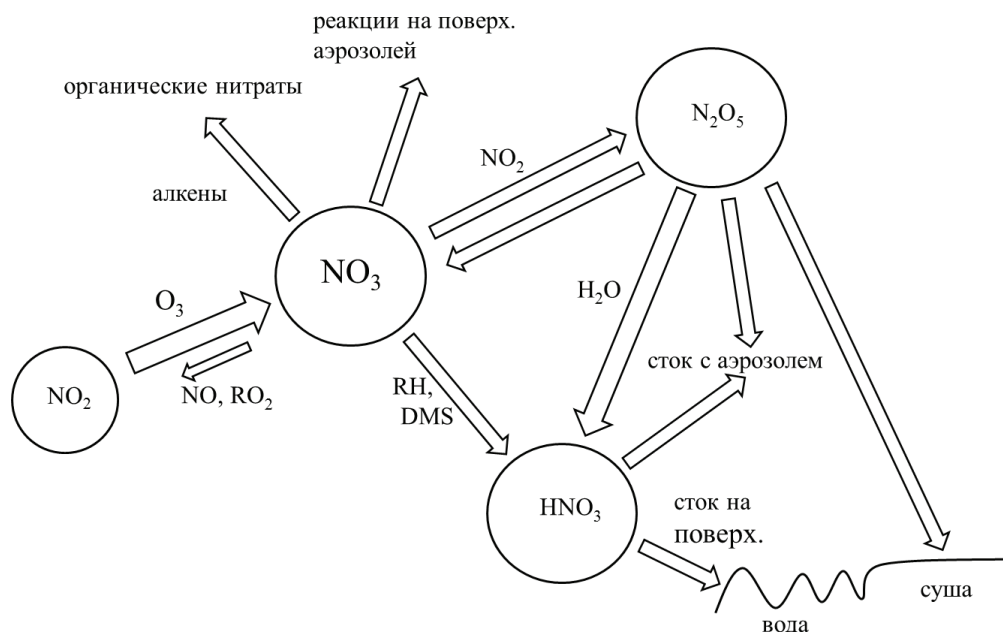


Рис. 3. Ночная химия нитратного радикала.

NO_3 , показанных на рис. 3, рассмотрим реакции NO_3 с алкенами, о чём частично уже говорилось при сравнении времён жизни, представленных в табл. 1.

На рис. 4 [10] показан механизм реакции нитратного радикала с алкенами на примере пропилена. Можно видеть, что первичным процессом взаимодействия является присоединение NO_3 к двойной связи между атомами углерода: двойная связь раскрывается и замыкается на свободную связь нитратного радикала, в результате чего образуется радикал $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{ONO}_2$. Дальнейшие реакции этого радикала образуют различные продукты, но нам важно, что конечным результатом является образование радикала HO_2 , который через реакции с озоном и самим нитратным радикалом превращается в радикал OH — основной химический окислитель дневной тропосферы, который оказывается вовлечённым и в ночную химию тропосферы. Добавим, что роль радикала OH важна, поскольку именно он определяет атмосферные времена жизни а, следовательно, и стационарные концентрации всех H -содержащих парниковых газов, включая метан, другие предельные углеводороды, а также озонобезопасные хлорфторуглеводороды.

Рассмотрим кинетику образования радикалов OH с участием нитратного радикала в ночных условиях. Понятно, что если в системе присутствуют только окислы азота и озон, то радикалы OH

появляться не будут, т.е. их концентрация будет равна нулю. Если добавить метан (в его обычной концентрации около 1 ppm), то OH появляются (рис. 5), хотя их концентрация будет заметно меньше дневной. Эти OH образуются в результате медленной реакции метана с нитратным радикалом. Если же в систему добавить, например, α -пинен, с которым NO_3 реагирует лучше, чем с метаном, то концентрация OH существенно возрастёт (рис. 6) и вплотную приближается к его дневной концентрации. Этот пример показывает, что ночная химия тропосферы может быть весьма активной и, следовательно, её необходимо учитывать в модельных расчётах.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОЗОНА

Рассмотрим кратко реакции озона с алкенами. Примеры реакционной способности молекул озона в отношении некоторых алкенов и терпенов уже приведены в табл. 1. Этот список может быть расширен за счёт данных, представленных в табл. 2 [12], где приводятся времена жизни некоторых монотерпенов и сесквитерпенов (полуторатерпенов) по отношению к реакциям с OH , O_3 и NO_3 , а также времена жизни некоторых алкенов по отношению к реакциям с озоном. Можно видеть, что эти времена в отношении терпенов изменяются от минут до дней, а для алкенов, в основном, составляют около одного дня. Такие времена позволяют озону образовывать заметные количества радикалов OH и в ночное

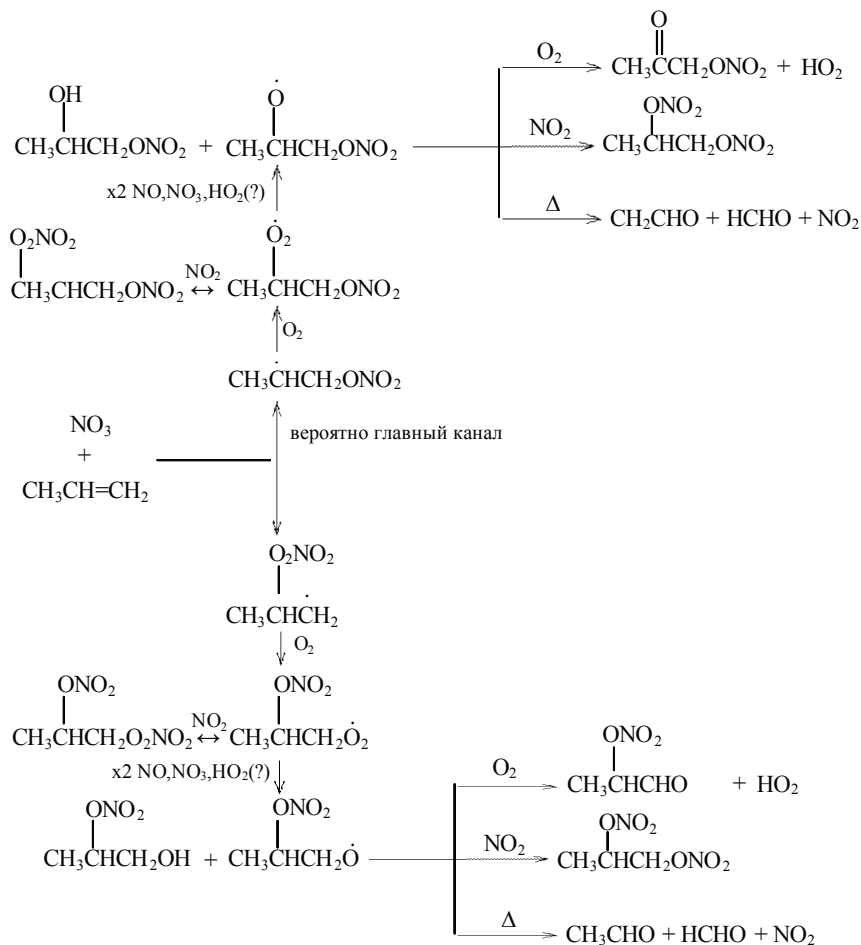


Рис. 4. Механизм реакции NO₃ с пропиленом. Δ — синглетный кислород.

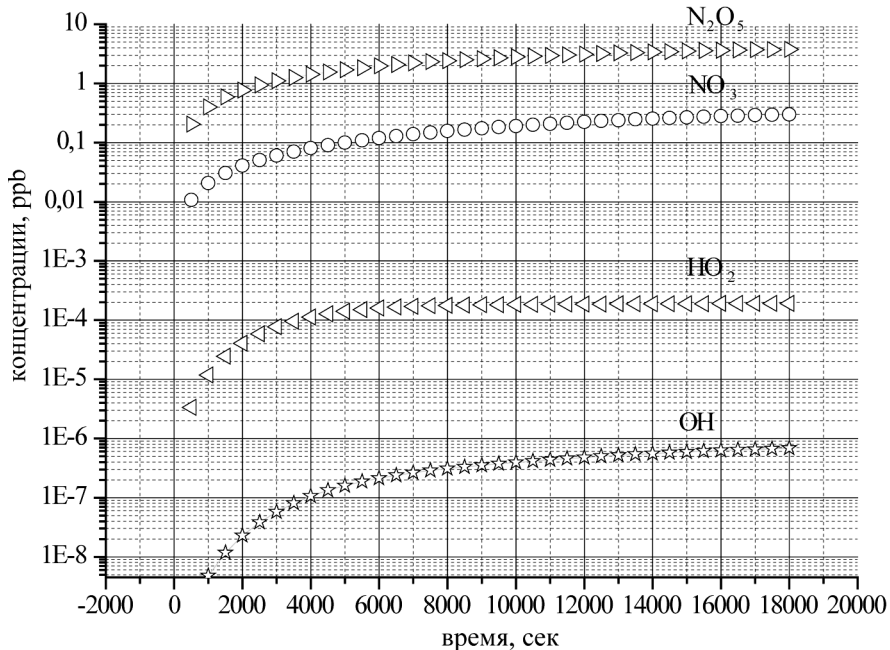


Рис. 5. Кинетика образования радикалов OH в ночных условиях при начальных концентрациях: O₃=30 ppb, NO₂=20 ppb, метан=1700 ppb. Расчёты выполнены с помощью боксовой модели, описанной в [11].

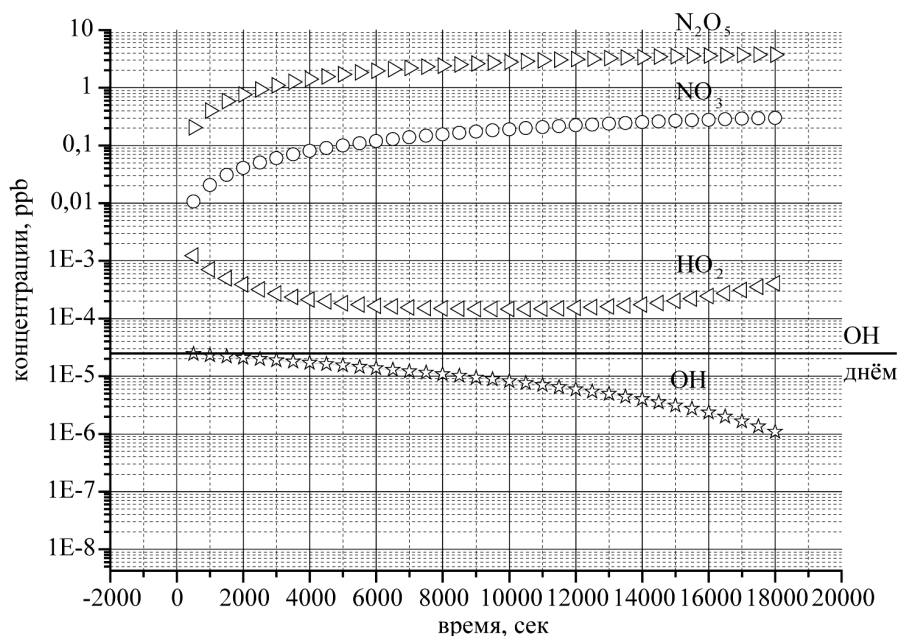


Рис. 6. Кинетика образования радикалов OH в ночных условиях при начальных концентрациях: $O_3=30$ ppb, $NO_2=20$ ppb, метан =1700 ppb, α -пинен =10 ppb. Расчёты выполнены с помощью боксовой модели, описанной в [11].

Таблица 2. Атмосферные времена жизни некоторых биогенных летучих органических соединений (ЛОС)

Биогенные ЛОС	Времена жизни [13] по отношению к реакциям с		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
Monoterpenes			
Camphene	2.6 часа	18 дн.	1.7 часа
2-Carene	1.7 часа	1.7 часа	4 мин.
3-Carene	1.6 часа	11 часа	7 мин.
Myrcene	39 мин.	50 мин.	6 мин.
<i>cis-trans</i> -Ocimene	33 мин.	44 мин.	3 мин.
α -Phellandrene	27 мин.	8 мин.	0.9 мин.
β - Phellandrene	50 мин.	8.4 часа	8 мин.
β -Pinene	1.8 часа	1.1 дн.	27 мин.
Sabinene	1.2 часа	4.8 часа	7 мин.
α -Terpinene	23 мин.	1 мин.	0.5 мин.
γ -Terpinene	47 мин.	2.8 часа	2 мин.
Terpinolene	37 мин.	13 мин.	0.7 мин.
Sesquiterpenes			
β -Caryophyllene	42 мин.	2 мин.	3 мин.
α -Cedrene	2.1 часа	14 часа	8 мин.
α -Copaene	1.5 часа	2.5 часа	4 мин.
α -Humulene	28 мин.	2 мин.	2 мин.
Longifolene	2.9 часа	>33 дн.	1.6 часа
Alkenes			
Ethene	—	9.7 дн. ^d	—
Propene	—	1.6 дн. ^d	—
1-Butene	—	1.6 дн. ^d	—
2-methylbuta-1,3-diene	—	1.2 дн. ^d	—

^aПредполагается, что среднедневная (12-часовая) концентрация OH равна $2 \cdot 10^6$ молекула $см^{-3}$; ^bпредполагается, что среднесуточная (24-часовая) концентрация O₃ равна $7 \cdot 10^{11}$ молекула $см^{-3}$; ^cпредполагается, что средненочная (12-часовая) концентрация NO₃ равна $2.5 \cdot 10^8$ молекула $см^{-3}$; ^d оценка автора.

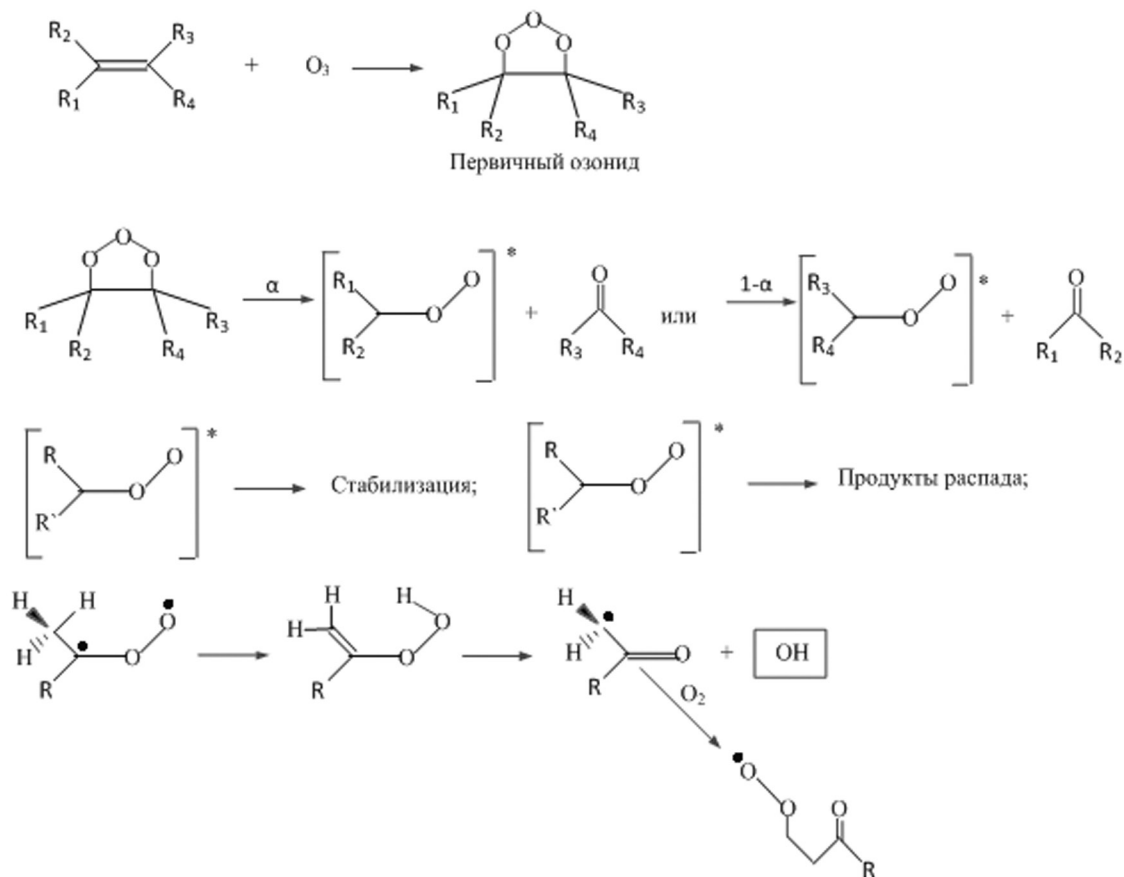
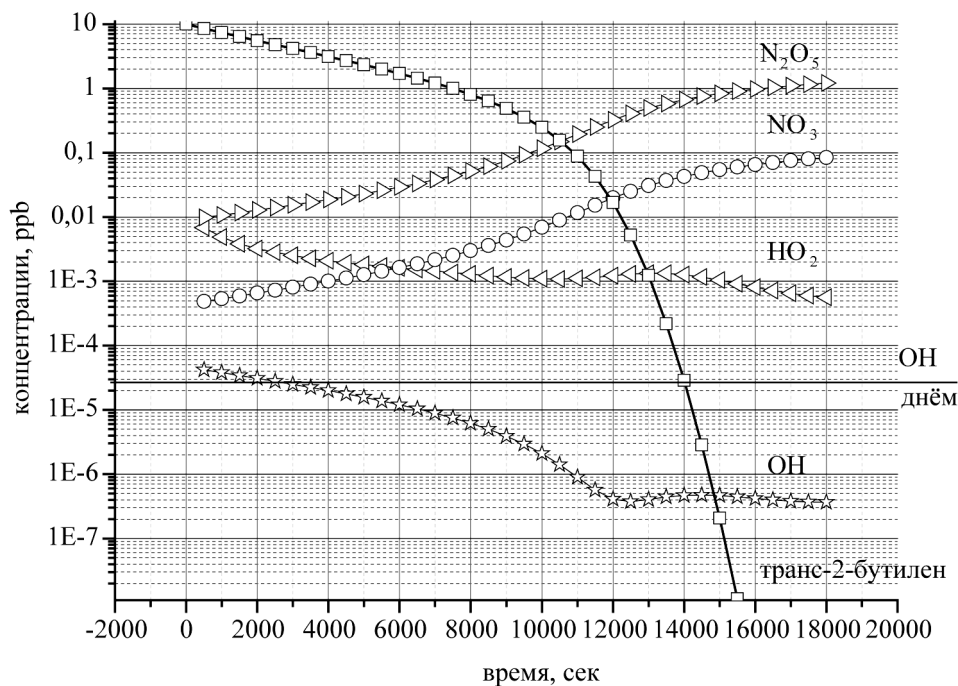


Рис. 7. Общая схема реакций озона с алкенами [15].

Рис. 8. Кинетика образования радикалов OH в ночных условиях при начальных концентрациях: $O_3=30$ ppb, $NO_2=20$ ppb, метан=1700 ppb, транс-2-бутилен =10 ppb. Расчёты выполнены с помощью боксовой модели, описанной в [11].

время. Механизм взаимодействия озона с этими соединениями является общим для алкенов и терпенов и описывается в отчёте Европейской комиссии № 26 (2007 г.) «Воздействие инициированной озоном химии терпенов на качество воздуха в помещениях и здоровье человека» [14]. Его детали показаны на рис. 7 [15]. Первым актом является присоединение молекулы озона к молекуле алкена/терпена, что ведёт к образованию озонида, который в свою очередь образует два стабильных карбонильных соединения $R_1C(O)R_2$ и $R_3C(O)R_4$, а также два радикала, известных как *Criegee intermediate compounds* [16] (промежуточные продукты Криги), распад которых ведёт к образованию гидроксильного радикала ОН.

В качестве примера взаимодействия озона с алкенами на рис. 8 показана кинетика образования ОН радикалов в результате реакции O_3 с транс-2-бутиленом ($CH_3CH=CHCH_3$) в ночных условиях. Видно, что так же, как и в случае реакции NO_3 с α -пиненом, ночная концентрация ОН близка к дневной, но из-за относительно короткого времени жизни транс-2-бутилена по отношению к озону его концентрация во второй половине ночи очень мала, в результате чего концентрация ОН уменьшается до уровня «метановой».

ВЫВОДЫ

Химические процессы с участием метановых и неметановых органических соединений в ночных условиях отличаются от дневных механизмом образования активных частиц, контролирующей химию ночной тропосферы.

Основными активными частицами ночной тропосферы являются нитратные радикалы, NO_3 , которые аналогичны дневным гидроксильным радикалам ОН. Нитратные радикалы, а также молекулы озона активно реагируют с ненасыщенными углеводородами, такими, как алкены и терпены, определяя их атмосферное время жизни и стационарную концентрацию в тропосфере.

В результате этих процессов в тропосфере ночью появляется большое количество новых органических соединений, определяющих экологические и биологические свойства окружающей среды.

Помимо этого, благодаря этим процессам в тропосфере появляются гидроксильные радикалы, определяющие судьбу предельных углеводородов, подобных метану.

По этим причинам представляется важным изучение процессов ночной химии и включение ночных химических механизмов в современные атмосферные модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларин И.К., Химия ночной тропосферы, I. Процессы с участием окислов азота, *Экол. химия*, 2011, 20 (3).
2. Ларин И.К., О механизме окисления метана в тропосфере, *Экол. химия*, 2011, 20(2), 65–73.
3. Исидоров В.А., Органическая химия атмосферы, Ленинград, «Химия», 1985, с. 264.
4. Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x , *Atmos. Environ.*, 2000, 34, 2063–2101.
5. Atkinson R., Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 2003, 37, Suppl. 2, 197–219.
6. Asaf D., et al., Long term measurements of NO_3 radical at a semi-arid urban site: Extreme concentration events and their oxidation capacity, *Geophysical Research Abstr.*, 2011, 13, EGU2011-148, EGU General Assembly 2011.
7. Emmerson K.M., Carslaw N., Night-time radical chemistry during the TORCH campaign, *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 3220–3226.
8. Penkett S.A. et al., Evidence for large average concentrations of the nitrate radical (NO_3) in Western Europe from the HANSA hydrocarbon database, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 3465–3478.
9. Harrison R. M., Ed., Principles of Environmental Chemistry, Springer, 2007, 280 p.
10. Wayne R.P., Ed., Special issue - The Nitrate Radical: Physics, Chemistry, and the Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 1991, 25A, 1–206.
11. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S., A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 1997, 102, 25847–25879.
12. Atkinson R., Areya J., Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 2003, 37, Supplement No. 2, 197–219.
13. Calvert J.G. et al., The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes, New York: Oxford University Press, NY, 2000, 552 p. http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report26.pdf
14. Salisbury G., et al., The production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 2001, **106** (D12), 12, 669–12, 688.
15. Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R., ОН radical formation from the gas-phase reactions of O_3 with a series of terpenes, *Atmos. Environ.*, 2002, 36, 4347–4355.

Chemistry of the night troposphere. II. Processes involving organic compounds

I. K. Larin

Establishment of the Russian Academy of Sciences, Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

The paper deals with some of the main differences in the nature of the chemical processes of organic compounds in the daytime and night time conditions in the troposphere, as well as the impact of these processes on the chemical composition of the troposphere and its physico-chemical properties.

Keywords: methane, alkenes, nitrate radical, chain reactions, chemical processes, troposphere, atmospheric lifetime.

Ларин Игорь Константинович, д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией Химической физики атмосферы, Институт энергетических проблем химической физики РАН (ИНЭП ХФ РАН). Область научных интересов: химия атмосферы, озоновый слой Земли, изменение климата.