

ORGANIC COMPOUNDS
IN THE ATMOSPHERE

K. N. ZELENIN

The newest items of information are stated on sources, structure and global role of organic components in the atmosphere, making a subject of scientific discipline, organic chemistry of the atmosphere.

Изложены новейшие сведения по источникам, составу и глобальной роли органических компонентов атмосферы, составляющих предмет научной дисциплины – органической химии атмосферы.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА
АТМОСФЕРЫ

К. Н. ЗЕЛЕНИН

Военно-медицинская академия, Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Перечисляя в 1959 году проблемы науки будущего, Нобелевский лауреат П.Л. Капица писал: “Догнать обоняние собаки есть одна из проблем физики будущего”. Быстрое развитие в 60–80-х годах хроматографических методов анализа, в частности одного из его вариантов – анализа паров над жидкой или твердой фазой, названного парофазным методом¹, в сочетании с масс-спектрометрическим анализом позволило в принципе решить задачу. Достигнутые успехи дали возможность одному из пионеров этого метода – профессору Санкт-Петербургского университета Б.В. Иоффе утверждать: “Подобно тому как оптическая спектроскопия расширяет аналитические возможности органов зрения, парофазный анализ расширяет возможности органов обоняния, слабо развитых у человека”. Особенно благотворно этот метод сказался в развитии науки о геосфере. Было обнаружено, что земная атмосфера содержит множество органических компонентов и что человечество обитает на дне гигантского химического реактора и условия нашего существования зависят от его состояния. Сложилась новая научная дисциплина – органическая химия атмосферы, которая изучает источники органических веществ в воздухе, определяет их состав, исследует превращения. В становление этого научного направления существенный вклад внесли ученики Б.В. Иоффе – профессора В.А. Исидоров и И.Г. Зенкевич.

К настоящему времени суммированы данные о количественном составе и концентрациях более 500 органических веществ атмосферы. Их источники делят на антропогенные и природные, последние, в свою очередь, – на геологические и биологические.

АНТРОПОГЕННАЯ ЭМИССИЯ

Широкое использование ископаемых богатств сопровождается выделением в атмосферу больших масс различных химических соединений. Большинство антропогенных источников сконцентрировано в городах, занимающих лишь небольшую часть территории нашей планеты. В результате движения воздушных масс с подветренной стороны

¹ Этот термин введен в русскую научную литературу Б.В. Иоффе.

больших городов образуется многокилометровый шлейф загрязнений.

В развитых странах действует законодательство, направленное на защиту воздушного бассейна. В результате значительно уменьшилась общая загрязненность воздуха, однако выбросы, источником которых является автомобильный транспорт, возрастают. В США на его долю приходится до 63% выбросов углеводородов. Можно предполагать, что вклад транспорта в загрязнение воздуха будет увеличиваться с ростом числа автомобилей. В качестве примера загрязнения городского воздуха углеводородами и ацетоном можно привести хроматограмму воздуха Санкт-Петербурга (рис. 1).

Вторым по мощности источником антропогенных органических загрязнителей служит промышленное производство. Базовыми продуктами основного органического синтеза являются этилен (на его основе вырабатывают почти половину всех органических веществ), пропилен, бутadiен, бензол, толуол, ксилолы и метанол. Вместе с немногими производными (этилбензол, стирол, фенол, винилхлорид, акрилонитрил, фталевый ангидрид и терефталевая кислота) они являются объектами крупнотоннажного производства. Эти полупродукты используются в дальнейшем для выработки широкой номенклатуры других органических соединений (свыше 40 тыс. наименований).

В выбросах предприятий химической и нефтехимической промышленности присутствует широкий ассортимент загрязнителей: компоненты исходного сырья, промежуточные, побочные и целевые продукты синтеза. Так, в газовых выбросах заводов синтетических моющих средств содержатся алканы, а также карбонильные соединения, эфиры, карбоновые кислоты. Заводы синтетического каучука загрязняют воздух исходными мономерами и растворителями. Предприятия лесохимической промышленности выделяют альдегиды, кетоны, спирты и карбоновые кислоты, множество терпенов (терпены – углеводороды, продукты жизнедеятельности растений, молекулы которых построены из изопреновых звеньев). Целлюлозно-бумажные комбинаты выбрасывают большие количества дурнопахнущих газообразных веществ (одорантов), таких, как метил- и диметилсульфиды, диметилдисульфид, а также формальдегид, спирты и фенолы.

Велики потери используемых в промышленности растворителей. На их долю в индустриально развитых странах приходится 20–25% общей эмиссии углеводородов. В США в конце 70-х годов в атмосферу выбрасывалось ежегодно около 26,7 млн т углеводородов, из них примерно 5,2 млн т от промышленных предприятий. В атмосферу поступает много летучих галогенуглеводородов (метилхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода, дихлорэтана, три- и тетрахлорэтилена, винилхлорида).

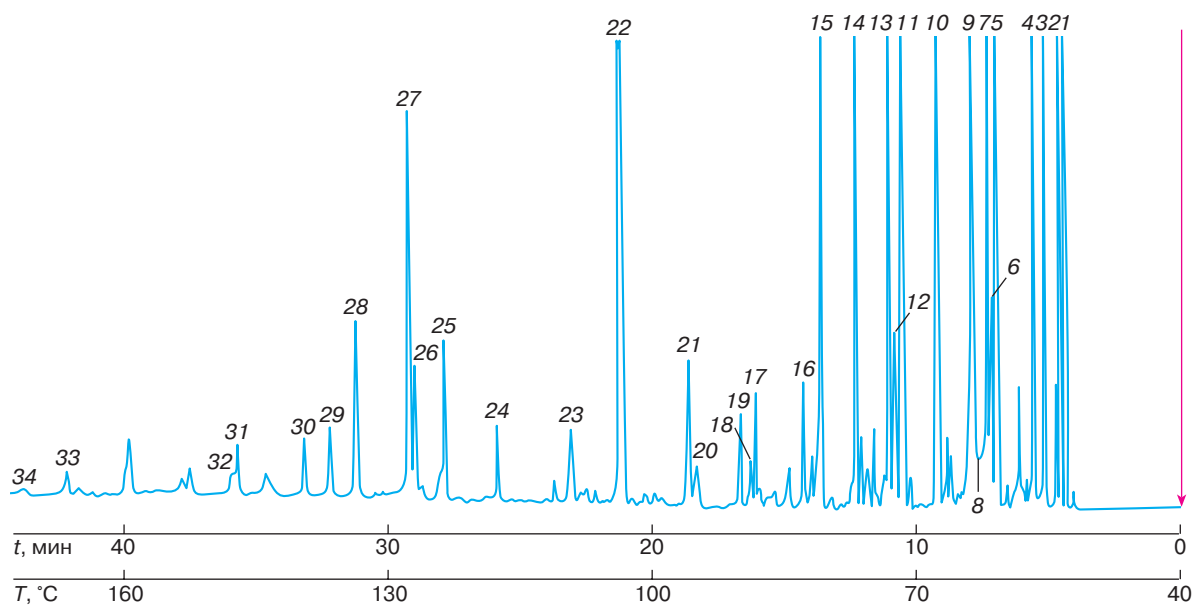


Рис. 1. Хроматограмма органических компонентов воздуха Санкт-Петербурга: 1 – 2-метилпропан; 2 – бутан; 3 – 2-метилбутан; 4 – пентан; 5 – 2-метилпентан; 6 – циклопентан; 7 – 3-метилпентан; 8 – ацетон; 9 – гексан; 10 – метилциклопентан; 11 – 2-метилгексан; 12 – циклогексан; 13 – 3-метилгексан; 14 – гептан; 15 – бензол; 16 – метилциклогексан; 17 – 2-метилгептан; 18 – 4-метилгептан; 19 – 3-метилгептан; 20 – транс-1,4-диметилциклогексан; 21 – октан; 22 – толуол; 23 – триметилциклогексан; 24 – нонан; 25 – этилбензол; 26 – п-ксилол; 27 – м-ксилол; 28 – о-ксилол; 29 – декан; 30 – пропилбензол; 31 – м-этилтолуол; 32 – п-этилтолуол; 33 – 1,2,4-триметилбензол; 34 – ундекан

В качестве летучих компонентов (пропеллентов) в аэрозольных упаковках широко применяются фторхлоруглеводороды (фреоны). Для этих целей использовалось около 85% фреонов и только 15% — в холодильных установках и установках искусственного климата. Специфика использования фреонов такова, что 95% их количества попадает в атмосферу через 1–2 года после производства. Считают, что почти все произведенное количество фтортрихлор- и дифтордихлорметана (5,27 млн т и 7,75 млн т соответственно в 1981 году) рано или поздно должно поступить в стратосферу и включиться в каталитический цикл разрушения озона.

Заметным источником органических загрязнителей атмосферы становится коммунальное хозяйство городов (жилые и общественные здания, предприятия тепло- и водоснабжения, химчистки, свалки). Хотя вклад этого источника в суммарную антропогенную эмиссию невелик, отсюда поступают основные количества опасных долгоживущих загрязнителей (например, диоксинов), поэтому они участвуют в формировании глобального фона некоторых органических экотоксикантов.

В выбросах вентиляционных систем жилых домов идентифицировано более 40 токсичных и дурнопахнущих веществ: меркаптанов и сульфидов, аминов, спиртов, предельных и диеновых углеводородов, альдегидов и некоторых гетероциклических соединений. При сжигании в горелке кухонной плиты 1 м³ природного газа образуется до 150 мг формальдегида, а в сумме в продуктах горения газа обнаружено 22 различных компонента.

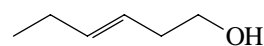
Источниками одорантов служат сооружения по очистке сточных вод и свалки твердых отходов. Сточные воды содержат до 0,025% органических веществ. После отстаивания и первичной обработки вода направляется в установки бактериальной деградациии органических компонентов. Очистка, продолжающаяся около недели, сопровождается выделением одорантов, прежде всего серо- и азотсодержащих производных. Из минеральных компонентов сточных вод, в том числе солей тяжелых металлов, при микробиологическом метилировании образуются опасные летучие органические токсиканты, такие, как метил- и диметилртуть (CH₃HgCH₃ и CH₃HgCl), тетраметилсвинец (CH₃)₄Pb, диметилселен (CH₃)₂Se.

На городских свалках накапливаются огромные количества (часто превышающие 1 млн т) бытовых отходов и мусора с высоким содержанием органических веществ. Захороненные отходы выделяют серосодержащие соединения (метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид и сероуглерод), ароматические и непредельные углеводороды, терпены, спирты и карбонильные соединения, а также в наибольших количествах метан. Тонна захороненных на свалке отходов в течение 25 лет выделяет 25–30 м³ метана, причем 70% этого количества в первые десять лет.

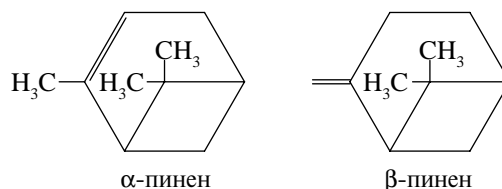
БИОГЕННЫЕ РЕСУРСЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

До конца 70-х годов природным источникам органических компонентов атмосферы уделяли мало внимания. Бытовало мнение, что из природных источников поступает гораздо меньше органических соединений, чем из антропогенных. Между тем выделение органических соединений в окружающую среду — универсальное явление, характерное для всех видов организмов от одноклеточных бактерий до высших растений и животных. Выделение этих веществ происходит в процессах дыхания, выброса отходов метаболизма и в результате деятельности органов внешней секреции.

Хотя исследование биоэмиссии органических веществ в атмосферу находится в начальной стадии, уже можно сделать некоторые выводы. Во-первых, биоэмиссия значительно сильнее антропогенной. Так, глобальная биоэмиссия лишь углеводов (без учета метана) оценивается ориентировочно величиной 1,5 · 10⁹ т/год, что более чем в 10 раз превосходит выделение углеводов из антропогенных источников. Во-вторых, общее количество выделяемых живыми организмами органических веществ насчитывает тысячи наименований¹, причем эмиссия специфична для каждого микроорганизма, растения. В-третьих, существует группа универсальных соединений, которые присущи почти всем живым организмам и масштабы эмиссии которых особенно велики. В их числе метан, этилен, изопрен, этиловый спирт, ацетон. В выделениях хвойных деревьев присутствуют терпеновые углеводороды, представителями которых являются α- и β-пинены. Для лиственных растений более характерна эмиссия так называемого лиственного спирта — 3-гексен-1-ола: однако максимальная доля от общей эмиссии растительностью приходится на долю этилена, изопрена и терпенов.



3-гексен-1-ол



α-пинен

β-пинен

Выделение метана в атмосферу происходит благодаря деятельности анаэробных бактерий, являющихся конечным звеном трофической пищевой цепи, разлагающей сложные органические

¹ В настоящее время исследован состав компонентов, выделяемых немногими десятками видов растений и микроорганизмов. Общее число видов растений составляет 350 тыс., а число микроорганизмов еще не поддается учету.

соединения. В природе известно большое число экосистем с активно протекающим метаногенезом. В богатых органическим материалом донных отложениях рек, озер и на морском шельфе, в переувлажненных почвах тундры и болотах вырабатываются огромные количества метана. Именно эти экосистемы наряду с периодически затопляемыми землями, занятыми под выращивание риса, являются крупнейшими источниками биогенного метана атмосферы. Его эмиссия в целом составляет примерно $0,6 \cdot 10^9$ т/год. Хотя доля метана в общей массе атмосферы невелика (не более нескольких десятитысячных процента), его роль совершенно несопоставима с этим количеством. Известно, что поддержание высокой температуры у земной поверхности (“парниковый эффект”) объясняется поглощением ИК-излучения молекулами воды и углекислоты в составе атмосферы. Одна же молекула метана поглощает в некоторых диапазонах частот в 25 раз больше ИК-радиации, чем молекула CO_2 .

Другим важнейшим биогенным компонентом атмосферы является изопрен. Можно надеяться, что пристальное внимание к изопрену как одному из главных участников фотохимических процессов, разыгрывающихся в атмосфере, позволит установить пока неясную физиолого-биохимическую роль этого углеводорода. Полагают, что эмиссия изопрена (как и этилена) многократно возрастает в условиях стресса – при повреждении тканей, во время засухи и т.д. Можно определенно говорить о физиологических и биоценологических функциях терпеновых углеводородов и их производных. Эмиссия терпенов выступает в качестве важнейшего фактора жизнестойкости растений – ограничения проникновения болезнетворных микроорганизмов в ткани, постоянно повреждаемые насекомыми и другими животными. Иными словами, она является эволюционно выработанным механизмом неспецифического иммунитета растений. Большинство терпенов обладает мощным фунгицидным и бактерицидным (или бактериостатическим) действием. Наиболее интенсивная эмиссия терпенов наблюдается в первый момент после повреждения, то есть происходит стерилизация пораженных участков растительных тканей.

Высокой биологической активностью обладает еще один из компонентов летучих органических соединений (ЛОС) – этилен. Исследования показали влияние этилена на скорость созревания плодов, а также на опадение листьев. Это позволило назвать этилен гормоном созревания. В результате его действия на некоторые клеточные структуры происходит снижение интенсивности обменных процессов, замедление роста, опадение листвы и переход растения в состояние покоя. Полагают, что этилен продуцируется всеми наземными листовыми растениями. Недостаточно изучен биосинтез и осмыслена биологическая роль других выделяемых растениями легких углеводородов, гомологов метана и этилена.

Установлено, что этан, пропан, бутан и пентан – продукты окисления ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав липидов клеточных мембран. Опыты на растениях и отдельных элементах растительных клеток говорят о малой биологической активности этана и пропилена, еще менее выраженной у их высших гомологов. Так же обстоит дело с проблемой выделения низших спиртов. Экзогенные защитные функции низших алифатических спиртов едва ли значимы: при тех концентрациях, которые способны создать растения, метанол и этанол проявляют слабый эффект в качестве бактерицидных и фунгицидных агентов. Сильное токсическое действие на производящие их органеллы оказывают низшие карбонильные соединения. Как и спирты, они изменяют проницаемость клеточных мембран и ингибируют метаболизм. Карбонильные соединения, особенно низшие альдегиды (формальдегид и ацетальдегид), проявляют фунгицидные свойства уже при малых концентрациях.

Действие ЛОС может быть направлено не только против микроорганизмов, но и против высших растений других видов. В этом случае они выступают чаще всего в качестве химических ингибиторов, подавляющих прорастание семян растений-конкурентов. Эти вещества называют колинами. Яркий пример такого рода взаимодействия – распределение растительности в зарослях жестколистных кустарников (чапарраля) в горах Калифорнии. Листовой входящих в состав чапарраля растений в атмосферу выделяется большое количество летучих соединений, оказывающих ингибирующее действие на другие виды.

Часть выделяемых в атмосферу соединений участвует и во взаимодействиях растений с животными. Они служат для привлечения насекомых-опылителей (аттрактанты) и отпугивания вредителей (репелленты). Например, α -пинен является аттрактантом жуков-лубоедов. Такую же роль для насекомых-опылителей многих видов орхидных выполняют терпены 3-цинеол и эвгенол. В то же время α - и β -пинены выступают как репелленты жука короледа, а ментол – тутового шелкопряда. Таким образом, накопленные в мировой литературе данные позволяют предполагать, что ЛОС, выделяемые растениями в атмосферу, являются важным фактором формирования биоценозов.

Важна роль ЛОС в терморегуляции растений. Многие компоненты, особенно интенсивно выделяемые в атмосферу в жаркую погоду (например, терпены), обладают высокой теплотой испарения, и поэтому их выделение сопровождается отводом большого количества тепла от тканей и предохраняет растения от перегрева.

Важна роль ЛОС в глобальных геофизических процессах. Прежде всего речь идет об окислении некоторых фитогенных органических соединений, что приводит к образованию атмосферных аэрозолей.

В частности, голубоватую дымку над хвойными лесами, наблюдающуюся в летнее время на склонах Скалистых гор на западе США, связывают именно с этим процессом. Иницируемое озоном и радикалами гомогенное газофазное окисление терпенов имеет сложный механизм и приводит к образованию кислородсодержащих соединений (СО, альдегидов, кетонов, кислот). Поток токсичного СО за счет окисления терпенов оценивают величиной 222 млн т/год. Суммарный же поток монооксида углерода при окислении биогенных неметановых углеводородов составляет 560 млн т/год. Образование при окислении ЛОС больших количеств низших карбоновых кислот сказывается на кислотности атмосферных осадков. Например, дождевая вода в лесном районе Австралии имела рН 4–5, что было вызвано присутствием НСООН и СН₃СООН (такие же данные получены для незагрязненных районов в бассейне Амазонки).

Важный аспект воздействия ЛОС связан с процессами удаления и образования озона. В незагрязненной атмосфере озон может вступать в реакции с фитогенными олефинами и, таким образом, как бы нейтрализоваться. Это важно, так как озон относится к сильнейшим фитотоксикантам и мутагенам. Напротив, в период повышенной фотохимической активности концентрация озона в городском шлейфе увеличивается за счет взаимодействия техногенных оксидов азота с чрезвычайно реакционноспособными фитогенными непредельными углеводородами. Обработка данных наблюдений в обсерватории Монсур во Франции (1876–1910 годы) и на севере Италии (1868–1893 годы) свидетельствует о более чем двукратном возрастании средних концентраций О₃ в конце 80-х годов по сравнению с концом XIX века.

Значимый негативный эффект оказывают некоторые другие продукты газофазного окисления фитогенных ЛОС. В частности, под пологом леса идет образование гидропероксидных компонентов: пероксида водорода Н₂О₂ и алкилпероксидов (ROOH). По наблюдениям в сосновом лесу в Швеции, максимальное содержание пероксида водорода приходилось на дневные часы. Естественные и культивируемые насаждения сильно страдают в результате образования таких фитотоксикантов. В последние годы все большее внимание исследователей привлекает новый тип поражения лесной растительности в Центральной и Восточной Европе — так называемый Waldschadensyndrome, проявляющийся в пожелтении и преждевременном опадении хвои и дефиците магния в листе.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ

При составлении глобального баланса органической составляющей атмосферы вклад геологических источников обычно не учитывался. Между тем процессы дегазации верхней мантии Земли сопро-

вождаются выделением широкого спектра органических соединений. Так, в пробах газов вулканов о-ва Кунашир и Камчатки идентифицировано около 100 органических соединений с длиной цепи до 12 углеродных атомов. Источником богатых углеводородами газов являются грязевые вулканы, чаще всего встречающиеся в нефтеносных областях.

Земная кора содержит различные газы в свободном состоянии, сорбированные разными породами и растворенные в воде. Часть этих газов по глубинным разломам и трещинам достигает поверхности Земли и диффундирует в атмосферу. О существовании углеводородного дыхания земной коры говорит повышенное (иногда в 3 раза) по сравнению с глобальным фоновым содержание метана в приземном слое воздуха над нефтегазоносными бассейнами.

Можно предположить, что дегазация недр планеты происходит по всей ее поверхности, но наиболее интенсивно по бесчленинным разломам коры. В связи с этим большой интерес представляет изучение спонтанных газов гидротермальных источников в районах сейсмической активности. В результате таких исследований в пробах газов было идентифицировано более 60 неорганических и органических соединений. Последние представлены углеводородами, легколетучими карбонильными соединениями и спиртами, галогенуглеводородами.

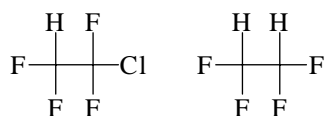
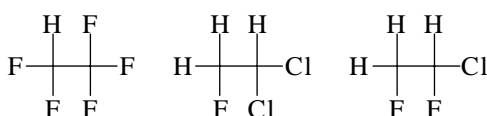
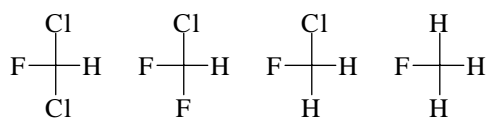
Впервые полученные данные о присутствии в геологических выделениях летучих галогенуглеводородов представляют наибольший интерес. Они показывают, что концентрации СFCl₃ и CF₂Cl₂ в вулканических газах в 2,5–15 раз больше их содержания в морском воздухе. Для хлороформа и ССl₄ эта разница достигала 1,5–2 порядков величины. К сожалению, пока еще отсутствуют надежные данные об общих масштабах геологической эмиссии галогенуглеводородов, равно как и других ЛОС, включая метан.

Проведенные исследования показали, что в газах вулканов Никарагуа содержатся заметные количества HF. Анализ проб воздуха, отобранных из кратера Никарагуанского вулкана Масайя, также показал наличие в них фреонов наряду с другими органическими соединениями. Присутствуют галогенуглеводороды и в газах гидротермальных источников. Эти данные потребовали доказательств того, что обнаруженные фторуглеводороды не имеют антропогенного происхождения. И такие доказательства были получены. Фреоны были обнаружены в пузырьках воздуха антарктического льда возрастом 2 тыс. лет. Специалистами НАСА было предпринято уникальное исследование воздуха из герметично запаянного свинцового гроба, обнаруженного в штате Мэриленд и достоверно датированного XVII веком. В нем также были обнаружены фреоны. Еще одно подтверждение существования природного источника фреонов было “поднято” с морского дна. СFCl₃ обнаружен в воде, извлеченной в 1982 году с

глубины более 4 тыс. м в экваториальной части Атлантического океана, у дна Алеутской впадины и на глубине 4500 м у берегов Антарктиды.

Это открытие требует пересмотра факторов формирования озонового слоя атмосферы и связанных с ним экологических последствий. Образование озоновых дыр связывают с разрушением озона под действием фреонов. Принято считать, что эти вещества, инертные в нижних слоях атмосферы, медленно диффундируют в атмосферу, где подвергаются фотолитическому разрушению с выделением хлора, участвующего в разрушении озона. В результате в ведущих промышленных странах производство и применение хлорфторуглеродов были ограничены или даже прекращены полностью. Поэтому сейчас отмечается некоторое снижение скорости прироста глобальной фоновой концентрации CCl_4 , $CHCl_3$ и CF_2Cl_2 .

Одновременно началась замена обычно применяемых фреонов фторуглеродами, менее потенциально опасными для окружающей среды, — фреонами-заменителями.



Фреоны-заменители

Эти вещества либо не содержат атомов хлора, либо быстро разрушаются в нижних слоях атмосферы. Однако замена одних фреонов другими, хотя и

снижает опасность для озонового слоя атмосферы, чревата непреднамеренными изменениями климата Земли, так как все они являются парниковыми газами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, атмосфера нашей планеты — сложная система, для характеристики которой требуется изучение множественных связей ее малых газовых составляющих. Важна роль органических компонентов атмосферного воздуха в формировании основных характеристик атмосферы, например ее окислительного потенциала. Есть все основания предполагать активное участие ЛОС в формировании радиационного режима атмосферы. Во-первых, окисление реакционноспособных органических соединений приводит к образованию такого важного компонента атмосферы, как озон. Во-вторых, при окислении относительно высокомолекулярных веществ, таких, как терпены, генерируются малолетучие соединения, включающиеся в процессы образования аэрозолей. В-третьих, содержание ЛОС влияет на распределение основного чистильщика земной атмосферы — радикала гидроксила. Содержание этой частицы определяет скорости окисления, время пребывания и концентрации парниковых газов. Однако избыточные количества гидроксильного радикала, как и других фотооксидантов, может вызывать неблагоприятные эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 136 с.
2. *Исидоров В.А.* Летучие выделения растений. СПб.: Алга-Фонд, 1994. 178 с.
3. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 287 с.

* * *

Кирилл Николаевич Зеленин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии Военно-медицинской академии, академик РАЕН, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов — органическая химия азотистых соединений и гетероциклов. Автор 270 научных работ.