

УДК 551.510.42

Годовая динамика органической составляющей аэрозоля в свободной атмосфере над югом Западной Сибири

М.Ю. Аршинов¹, Б.Д. Белан¹, Н.Г. Воронцовская², А.К. Головкин²,
Д.К. Давыдов¹, А.С. Козлов³, С.Б. Малышкин³, Г.С. Певнева²,
Д.В. Симоненков¹, Г.Н. Толмачев^{1*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт химии нефти СО РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 4

³Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 24.06.2015 г.

Исследуется годовой ход концентрации органической составляющей атмосферного аэрозоля, отобранного с борта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» в слое атмосферы 500–8500 м. Выявлено, что наибольшая концентрация органической компоненты в составе аэрозоля наблюдается весной, наименьшая — осенью. В составе аэрозольных частиц обнаруживаются соединения от C_8H_{18} до $C_{35}H_{72}$. Наиболее широкий диапазон в зимний период (от $C_{12}H_{26}$ до $C_{35}H_{72}$) и весной (C_8H_{18} – $C_{31}H_{64}$). Летом ($C_{18}H_{38}$ – $C_{33}H_{68}$) и осенью ($C_{16}H_{34}$ – $C_{31}H_{64}$) он заметно уже. В течение всего года в составе аэрозоля доминирует одна мода (*n*-алкан состава $C_{20}H_{42}$). В летний период появляется вторичный максимум, приходящийся на *n*-алкан состава $C_{29}H_{60}$.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, состав, углеводороды, *n*-алканы; atmospheric aerosol, composition, hydrocarbons, *n*-alkanes.

Введение

Атмосферный аэрозоль играет важную роль во многих атмосферных процессах. Опубликованный недавно доклад Международной группы экспертов по изменению климата [1] еще раз подчеркнул неоднородный вклад аэрозоля в радиационный баланс планеты и, соответственно, в изменение глобального климата. В состав аэрозоля входит большое количество опасных соединений, таких как ароматические углеводороды, хлор-, серо- и азотсодержащие вещества [2, 3]. Это определяет экологическую значимость их исследования. Изменение концентрации многих органических компонентов под влиянием человеческой деятельности может вызвать труднопредсказуемые изменения всей структуры атмосферных процессов [4].

Длительное время считалось [5], что основной вклад в химический состав атмосферного аэрозоля

вносит неорганическая компонента. Вклад углеродной составляющей не превышает нескольких процентов. Выполненные затем исследования выявили, что вклад неорганической составляющей в состав микродисперсной (наночастицы) и субмикронной фракций аэрозоля составляет 25–50%. В то время как органики в этих же частицах может быть от 40 до 65% [6]. И этот вклад весьма изменчив [7].

Более того, эксперименты показали, что в микродисперсной фракции вклад органической компоненты может достигать 80% [8]. Это говорит о том, что имеются значительные отклонения от общепринятой теории бинарной и тернарной нуклеации в атмосфере [9, 10], и приводит к необходимости уделить пристальное внимание образованию наночастиц в атмосфере. В последнее время многие надежды в понимании природы нуклеации связывают с выявлением важной роли радикалов Criegee в химических процессах в атмосфере [11, 12].

В приземном слое атмосферы исследования органической составляющей аэрозоля проводятся достаточно интенсивно и большим количеством групп. Так, в [13] сопоставлены данные по 25 измерительным сайтам и выявлены основные источники органических частиц. К природным относятся поступления органических газов от растительности и лесных пожаров, к антропогенным — сжигание разных видов топлива, в морских районах — диметилсульфид.

* Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Наталья Геннадьевна Воронцовская (voronetskaya@ipc.tsc.ru); Анатолий Кузьмич Головкин (golovko@ipc.tsc.ru); Денис Константинович Давыдов (denis@iao.ru); Александр Сергеевич Козлов (kozlov@kinetics.nsc.ru); Сергей Борисович Малышкин (msb@ngs.ru); Галина Сергеевна Певнева (pevneva@ipc.tsc.ru); Денис Валентинович Симоненков (tgn@iao.ru); Геннадий Николаевич Толмачев (tgn@iao.ru).

При этом вклад каждого источника может изменяться от 10 до 80% в зависимости от региона.

В свободной атмосфере органическая компонента аэрозоля изучена крайне недостаточно. В [14] показано, что концентрация возрастает в 2,5 раза от поверхности Земли до высоты 2 км, где затем стабилизируется. Авторы [15] получили нейтральный вертикальный ход концентрации с высотой. В более поздних работах [16, 17] показано, что концентрация уменьшается с ростом высоты. В этом плане исследование органической компоненты аэрозоля в свободной атмосфере весьма актуально.

Методы отбора и анализа проб

Отбор проб аэрозоля осуществлялся с борта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» в слое атмосферы от 500 до 8500 м. Описание самолета-лаборатории и используемого оборудования приведено в [18]. Отбор проб аэрозоля осуществлялся в разные периоды с 2012 по 2015 г. в ходе регулярных полетов в районе Караканского Бора, расположенного на правом берегу южной части Новосибирского водохранилища. Для концентрирования аэрозоля использовались тефлоновые аналитические мембраны Grimm 1.113A с диаметром пор 1,2 мкм.

Отобранные пробы однократно экстрагировались ацетоном, концентрировались до 50 мкл с последующим анализом на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N при повышении температуры анализа от 50 до 250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, изотерма при начальной и конечной температуре составляла 3 и 45 мин соответственно. Идентификация углеводородов проводилась с использованием библиотечных баз данных масс-спектров NIST, а также путем сравнения времен удерживания индивидуальных *n*-алканов в эталонной смеси (Alkane Standard Solutions C₈–C₂₀ and C₂₁–C₄₀ by SIGMA-ALDRICH). Более подробно методика анализа описана в [19].

К настоящему времени в разные годы накоплено 26 вертикальных профилей, что позволяет пе-

рейти от анализа отдельных проб [20] к более общему рассмотрению проведенных измерений.

Результаты и обсуждение

Вначале рассмотрим, как ведет себя в течение года суммарная идентифицируемая часть органической компоненты аэрозоля. Эти данные приведены на рис. 1. Для осреднения по сезонам использовано 9 проб для зимнего сезона, 10 – для весны, 4 – для лета и 3 – для осени.

Из рис. 1 видно, что наибольшая концентрация органической компоненты в составе аэрозоля наблюдается весной, немного меньше летом. Наименьшее содержание органического вещества зафиксировано осенью. В весенний период также наблюдается наибольший разброс значений концентрации.

Подобный годовой ход фиксируется и в приземном слое воздуха в других районах [21–23]. Объясняется это сезонным ходом поступления от растительности органических газов-предшественников для образования аэрозольных частиц.

Концентрация органической компоненты в составе частиц в свободной атмосфере значительно меньше, чем в приземном слое воздуха [24, 25]. Это, с одной стороны, подтверждает результаты работ [16, 17] об уменьшении концентрации с высотой, а с другой – указывает на то, что источник органической составляющей аэрозоля находится на подстилающей поверхности.

Состав органических соединений, содержащих в аэрозоле, показан на рис. 2.

Видно, что состав аэрозольных частиц заметно различается по сезонам и в нем обнаруживаются соединения от C₈H₁₈ до C₃₅H₇₂. Наиболее широкий диапазон в зимний период (C₁₂H₂₆–C₃₅H₇₂) и весной (C₈H₁₈–C₃₁H₆₄), а летом (C₁₈H₃₈–C₃₃H₆₈) и осенью (C₁₆H₃₄–C₃₁H₆₄) он заметно уже.

В течение всего года в составе аэрозоля доминирует одна мода (*n*-алкан состава C₂₀H₄₂). Летом появляется вторичный максимум, приходящийся

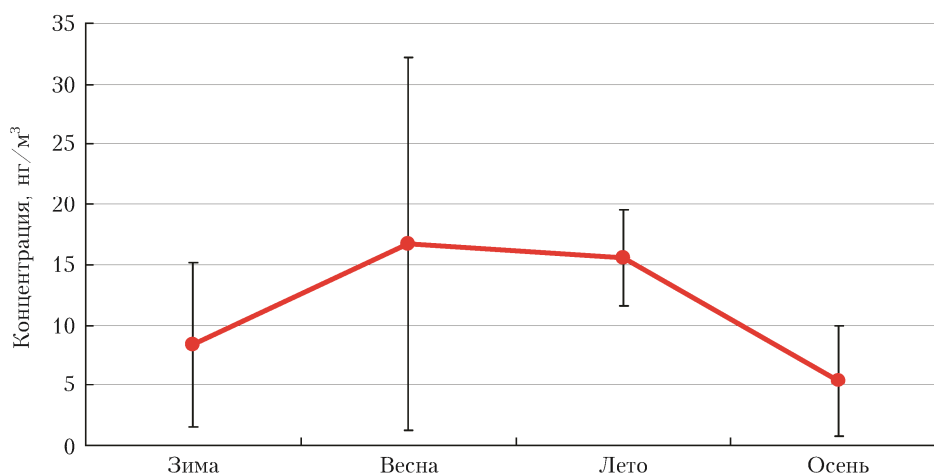


Рис. 1. Средняя многолетняя (2012–2015 гг.) концентрация органической составляющей аэрозоля в свободной атмосфере над югом Западной Сибири

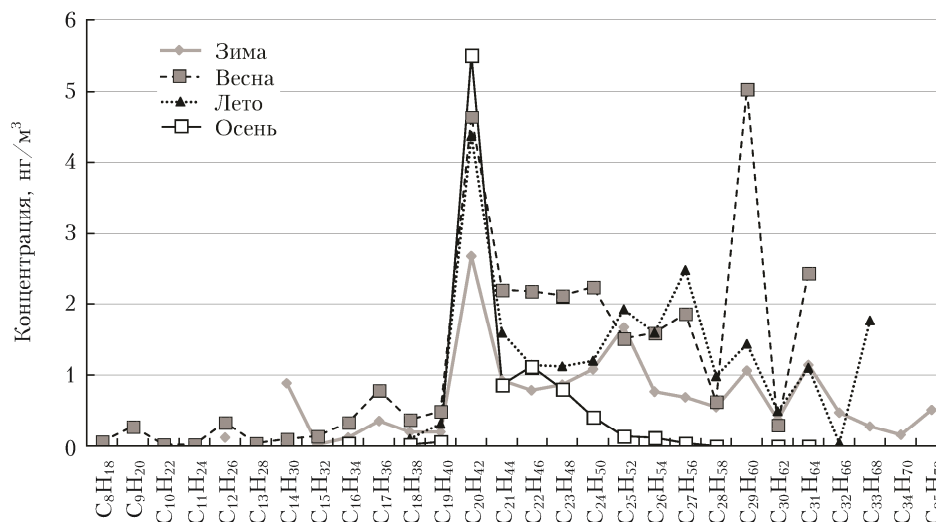


Рис. 2. Сезонная изменчивость состава органических соединений в аэрозоле свободной атмосферы

на *n*-алкан состава $C_{29}H_{60}$, что, вероятно, обусловлено лесными пожарами [20].

Близкие данные по составу соединений представлены в ряде работ, в которых исследовалась органическая компонента аэрозоля [26–29]. Различия с нашими данными заключаются в величине концентрации соединений – в свободной атмосфере они на порядок меньше.

Заключение

Идентифицированная часть органического аэрозоля имеет заметный годовой ход с максимумом в весенний период и минимумом в осенний.

В составе частиц органической компоненты аэрозоля в свободной атмосфере наблюдаются углеводороды от C_8H_{18} до $C_{35}H_{72}$. При этом состав заметно различается по сезонам. Наиболее широкий он в зимний период и весной. Летом и осенью он заметно уже.

В течение всего года в составе аэрозоля доминирует одна мода (*n*-алкан состава $C_{20}H_{42}$). В летний период появляется вторичный максимум, который приходится на *n*-алкан состава $C_{29}H_{60}$ и, возможно, обусловлен лесными пожарами.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 35, грантов РФФИ № 14-05-00526, 14-05-00590, госконтрактов Минобрнауки № 14.604.21.0100 (идентификационный номер RFMTFIBBB210290), № 14.613.21.0013 (идентификационный номер RFMEFI61314X0013), Фонда глобальных исследований окружающей среды для Национальных институтов Министерства окружающей среды Японии.

1. *Изменение климата*, 2013. Физическая научная основа. Резюме политиков. МГЭИК, Швейцария, 2013. 28 с.
2. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 2001. 352 с.
3. *Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42, N 13. P. 2895–2921.

4. *Fowler D., Pilegaard K., Sutton M.A., Ambus P., Rai-vonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J.K., Maione M., Monks P.S., Burkhardt J., Daemgen U., Neiryck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J.P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T.N., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J.N., Horvá L., Loreto F., Niinemets U., Palmer P.I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M.W., Vesala T., Skiba U., Brüggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O’Dowd C., Facchini M.C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N., Erismann J.W.* Atmospheric composition change: Ecosystems–atmosphere interactions // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43, N 33. P. 5193–5267.
5. *Кондратьев К.Я.* Аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы. 2. Прямое и косвенное воздействие на климат // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15, № 4. С. 301–320.
6. *Ge X., Wexler A.S., Clegg S.L.* Atmospheric amines – Part 1. A review // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 3. P. 524–545.
7. *Fu P., Kawamura K., Miura K.* Molecular characterization of marine organic aerosols collected during a round-the-world cruise // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. D13302. DOI: 10.1029/2011D015604.
8. *Wang G., Kawamura K., Xie M., Hu S., Li J., Zhou B., Cao J., An Z.* Selected water-soluble organic compounds found in size-resolved aerosols collected from urban, mountain and marine atmospheres over East Asia // *Tellus B.* 2011. V. 63B, N 3. P. 371–381.
9. *Doyle G.J.* Self-nucleation in the sulfuric acid-water system // *J. Chem. Phys.* 1961. N 35. P. 795–799.
10. *Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.M., Birmili W., McMurry P.H.* Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35, N 2. P. 143–176.
11. *Fang Liu, Beames J.M., Petit A.S., McCoy A.B., Lester M.I.* Infrared-driven unimolecular reaction of CH_3CHO Criegee intermediates to OH radical products // *Sci.* 2014. V. 345, N 6204. P. 1596–1598.
12. *Sipilä M., Jokinen T., Berndt T., Richters S., Makkonen R., Donahue N.M., Mauldin R.L., Kurtén T., Paasonen P., Sarnela N., Ehn M., Junninen H., Rissanen M.P.,*

- Thornton J., Stratmann F., Herrmann H., Worsnop D.R., Kulmala M., Kerminen V.-M., Petäjä T. Reactivity of stabilized Criegee intermediates (sCIs) from isoprene and monoterpene ozonolysis toward SO₂ and organic acids // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 22. P. 12143–12153.
13. Crippa M., Canonaco F., Lanz V.A., Äijälä M., Allan J.D., Carbone S., Capes G., Ceburnis D., Dall'Osto M., Day D.A., DeCarlo P.F., Ehn M., Eriksson A., Freney E., Hildebrandt Ruiz L., Hillamo R., Jimenez J.L., Junninen H., Kiendler-Scharr A., Kortelainen A.-M., Kulmala M., Laaksonen A., Mensah A.A., Mohr C., Nemitz E., O'Dowd C., Ovadnevaite J., Pandis S.N., Petäjä T., Poulain L., Saarikoski S., Sellegri K., Swietlicki E., Tiitta P., Worsnop D.R., Baltensperger U., Prévôt A.S.H. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 12. P. 6159–6176.
 14. Novakov T., Hegg D.A., Hobbs P.V. Airborne measurement of carbonaceous aerosols on the East Coast of the United States // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102, N 25. P. 30023–30030.
 15. Asa-Awuku A., Moore R.H., Nenes A., Bahreini R., Holloway R.J.S., Brock C.A., Middlebrook A.M., Ryerson T.B., Jimenez J.L., DeCarlo P.F., Hecobian A., Weber R.J. Airborne cloud condensation nuclei measurements during the 2006 Texas Air Quality Study // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. D11201. DOI: 10.1029/2010JD014874.
 16. Allan J.D., Morgan W.T., Darbyshire E., Flynn M.J., Williams P.I., Oram D.E., Artaxo P., Brito J., Lee J.D., Coe H. Airborne observations of IEPOX-derived isoprene SOA in the Amazon during SAMBBA // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 20. P. 11393–11407.
 17. Jones B.T., Muller J.B.A., O'Shea S.J., Bacak A., Le Breton M., Bannan T.J., Leather K.E., Booth A.M., Illingworth S., Bower K., Gallagher M.W., Allen G., Shallcross D.E., Bauguitte S.J.-B., Pyle J.A., Percival C.J. Airborne measurements of HC(O)OH in the European Arctic: A winter e summer comparison // Atmos. Environ. 2014. V. 99. P. 556–567.
 18. Анохин Г.Г., Антохин П.Н., Аршинов М.Ю., Барсук В.Е., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Илев Г.А., Козлов А.В., Козлов В.С., Морозов М.В., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Пестунов Д.А., Сиков Г.П., Симоненков Д.В., Сивуцын Д.С., Толмачев Г.Н., Филиппов Д.В., Фофанов А.В., Чернов Д.Г., Шаманаев В.С., Шмарунов В.П. Самолет-лаборатория Ту-134 «Оптик» // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 9. С. 805–816.
 19. Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Головки А.К., Козлов А.С., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н. Углеводородный состав тропосферного аэрозоля юга Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 6. С. 496–505.
 20. Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Головки А.К., Козлов А.С., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н. Пространственная изменчивость органической компоненты аэрозоля в приземном слое и свободной атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 9. С. 825–829.
 21. Jiyeon Park, Seungyong Lee, Minsoo Kang, Hee-joo Cho, Kwangyul Lee, Kihong Park. Seasonal characteristics of submicrometer organic aerosols in urban Gwangju, Korea using an aerosol mass spectrometer // Atmos. Environ. 2013. V. 80. P. 445–454.
 22. Vestenius M., Hellén H., Levula J., Kuronen P., Helminen K.J., Nieminen T., Kulmala M., Hakola H. Acidic reaction products of monoterpenes and sesquiterpenes in atmospheric fine particles in a boreal forest // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 15. P. 7883–7893.
 23. Nieminen T., Asmi A., Dal Maso M., Aalto P.P., Keronen P., Petäjä T., Kulmala M., Kerminen V.-M. Trends in atmospheric new-particle formation: 16 years of observations in a boreal-forest environment // Boreal Environ. Res. 2014. V. 19, suppl. B. P. 191–214.
 24. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Виноградова А.А., Лисицын А.П., Макаров В.И., Попова С.А., Сивонен В.В., Сивонен В.П. Элементарный и органический углерод в атмосферном аэрозоле над северо-западным побережьем Кандаляшского залива Белого моря // Докл. РАН. 2015. Т. 461, № 1. С. 70–74.
 25. Timonen H., Jaffe D.A., Wigder N., Hee J., Gao H., Pitzman L., Cary R.A. Sources of carbonaceous aerosol in the free troposphere // Atmos. Environ. 2014. V. 92. P. 146–153.
 26. Blanchard C.L., Chow J.C., Edgerton E.S., Watson J.G., Hidy G.M., Shaw S. Organic aerosols in the southeastern United States: Speciated particulate carbon measurements from the SEARCH network, 2006–2010 // Atmos. Environ. 2014. V. 95. P. 327–333.
 27. Kourtchev I., Fuller S.J., Giorio C., Healy R.M., Wilson E., O'Connor I., Wenger J.C., McLeod M., Aalto J., Ruuskanen T.M., Maenhaut W., Jones R., Venables D.S., Sodeau J.R., Kulmala M., Kalberer M. Molecular composition of biogenic secondary organic aerosols using ultrahigh-resolution mass spectrometry: Comparing laboratory and field studies // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 4. P. 2155–2167.
 28. Williams J.E., Le Bras G., Kukui A., Ziereis H., Breninkmeijer C.A.M. The impact of the chemical production of methyl nitrate from the NO + CH₃O₂ reaction on the global distributions of alkyl nitrates, nitrogen oxides and tropospheric ozone: A global modelling study // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 5. P. 2363–2382.
 29. Shiraiwa M., Berkemeier T., Schilling-Fahnestock K.A., Seinfeld J.H., Pöschl U. Molecular corridors and kinetic regimes in the multiphase chemical evolution of secondary organic aerosol // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 16. P. 8323–8341.

M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, N.G. Voronetskaya, A.K. Golovko, D.K. Davydov, A.S. Kozlov, S.B. Malyshkin, G.S. Pevneva, D.V. Simonenkov, G.N. Tolmachev. **The annual dynamics of aerosol organic component in the free atmosphere above the South of West Siberia.**

The annual behavior of concentration of an organic component of the atmospheric aerosol which is selected from a board of the Tu-134 "Optic" airplane-laboratory in the atmospheric layer of 500–8500 m is investigated. It is revealed that the greatest concentration of the organic components as a part of the aerosol is observed in spring, the smallest, in the fall. As a part of aerosol particles compounds from C₈H₁₈ to C₃₅H₇₂ are found. The range is widest during the winter period from C₁₂H₂₆ to C₃₅H₇₂ and in spring C₈H₁₈–C₃₁H₆₄. In the summer (C₁₈H₃₈–C₃₃H₆₈) and in the fall (C₁₆H₃₄–C₃₁H₆₄) it is noticeably narrower. During the whole year as a part of an aerosol one mode (*n*-alkane C₂₀H₄₂) dominates. During the summer period there is a secondary maximum, falling on the *n*-alkane C₂₉H₆₀.