

УДК 551.510.42

Пространственная изменчивость органической компоненты аэрозоля в приземном слое и свободной атмосфере

Н.Г. Воронцовская¹, Г.С. Певнева¹, А.К. Головкин¹, А.С. Козлов²,
М.Ю. Аршинов³, Б.Д. Белан³, Д.В. Симоненков³, Г.Н. Толмачев^{3*}

¹Институт химии нефти СО РАН

634021, г. Томск, пр. Академический, 4

²Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 15.06.2015 г.

Исследуется состав алканов линейного строения в пробах атмосферных аэрозолей, отобранных с борта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» в свободной атмосфере (500–8500 м) и в приземном слое воздуха (2 м) вблизи вышек проекта JR-STATION. Показано, что гомологический ряд *n*-алканов аэрозольных проб, отобранных с борта самолета-лаборатории, составляют соединения с 12–28 атомами углерода, а проб, отобранных в приземном слое, – соединения с 14–30 атомами углерода в молекуле.

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

Введение

Атмосферный аэрозоль является важным фактором для многих процессов, влияющих как на окружающую среду, так и на человеческую деятельность. Изучение процессов образования, трансформации аэрозольных частиц связано прежде всего с решением практических задач, относящихся к области атмосферной оптики, метеорологии и климатологии, экологии.

Атмосферный аэрозоль определяет оптические характеристики атмосферы в широком спектральном диапазоне и служит важной характеристикой оптической погоды, от которой во многом зависит эффективность работы систем видения, в том числе космических аппаратов, транспорта.

Кроме того, аэрозоль – существенный фактор, влияющий на формирование энергетического баланса планеты и изменение климата. Недостаточная изученность воздействия аэрозоля на формирование радиационных полей в атмосфере через процессы поглощения и рассеяния солнечного излучения является одной из главных причин, препятствующих совершенствованию климатических моделей. Воздействие аэрозоля на климат определяется его влиянием

на перенос коротковолновой и длинноволновой радиации с точки зрения тех изменений климата, которые могут порождать региональные и глобальные вариации содержания и состава аэрозоля в атмосфере.

Физико-химические характеристики аэрозоля, используемые для оценки его оптических свойств, а также способности поглощать, рассеивать и отражать солнечное излучение, определяются составом и процессами образования аэрозольных частиц в атмосфере, которые, в свою очередь, мало исследованы даже для «наземных» проб.

Известно, что в атмосферном аэрозоле помимо неорганических компонентов содержится и органическая составляющая [1–6], состав которой изучен недостаточно, несмотря на то что исследование органической части атмосферного аэрозоля интенсивно проводится во всем мире.

Среди соединений, составляющих органическую часть атмосферного аэрозоля, обнаружены нормальные и циклические алканы, алкилароматические соединения [7], а также амины [8]. Исследования атмосферного аэрозоля, отобранного в австрийских Альпах (3105 м над ур. м.) показали, что основную часть аэрозоля составляют окисленные углеводороды (75%), 9% – органические соединения азота, 3,8% – неидентифицированные неорганические компоненты, 2,7% – углеводороды и 0,8% – органические соединения серы [9].

Не исключено, что дальнейшие исследования в этом направлении приведут к расширению списка обнаруженных компонентов.

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

Настоящая работа является частью исследований, направленных на изучение состава органической компоненты аэрозоля, а также сезонного изменения соединений, образующих органическую компоненту аэрозоля, и их пространственного горизонтального распределения в слоях тропосферы.

Методы отбора и анализа проб

Исследованные в настоящей статье аэрозоли условно разделены в зависимости от высоты отбора проб на «наземные» и «авиационные».

Отбор «авиационных» проб аэрозоля осуществлялся с борта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» в тропосферном слое атмосферы на высоте от 500 до 8500 м. Описание базового варианта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» приведено в [10].

Пробы отбирались во время полетов в летнее время 2013 г. по маршруту: Новосибирск – Томск – Мирный – Якутск – Братск – Новосибирск.

«Наземные» пробы аэрозоля были отобраны в приземном слое (2 м) в летний период 2013 г. в ходе технического обслуживания сети вышек JR-STATION, расположенных в районах, удаленных от промышленных зон, т.е. в экологически чистых (фоновых) зонах: д. Ваганово (южная граница Урала) и с. Демьянское (Тюменская область).

Отбор проб осуществлялся на 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 °C со скоростью нагрева 5 °C/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).

Пространственно-горизонтальное распределение нормальных алканов в свободной атмосфере

Был проанализирован состав *n*-алканов проб аэрозолей, отобранных в слое атмосферы 500–8500 м над внутриконтинентальными районами азиатской части России (рис. 1). Общая протяженность маршрута составляет 4025 км. На рисунках статьи приведена концентрация каждого компонента отдельно, а их суммарное содержание дано в тексте.

Наибольшее количество *n*-алканов (10,7 нг/м³) обнаружено на участке Братск–Новосибирск, протяженность которого составляет 1230 км. В минимальном количестве (0,8 нг/м³) *n*-алканы содержатся в аэрозоле, отобранном на участке маршрута Новосибирск–Томск с минимальной протяженностью 215 км. В количестве, близком к минимальному (1 нг/м³), они

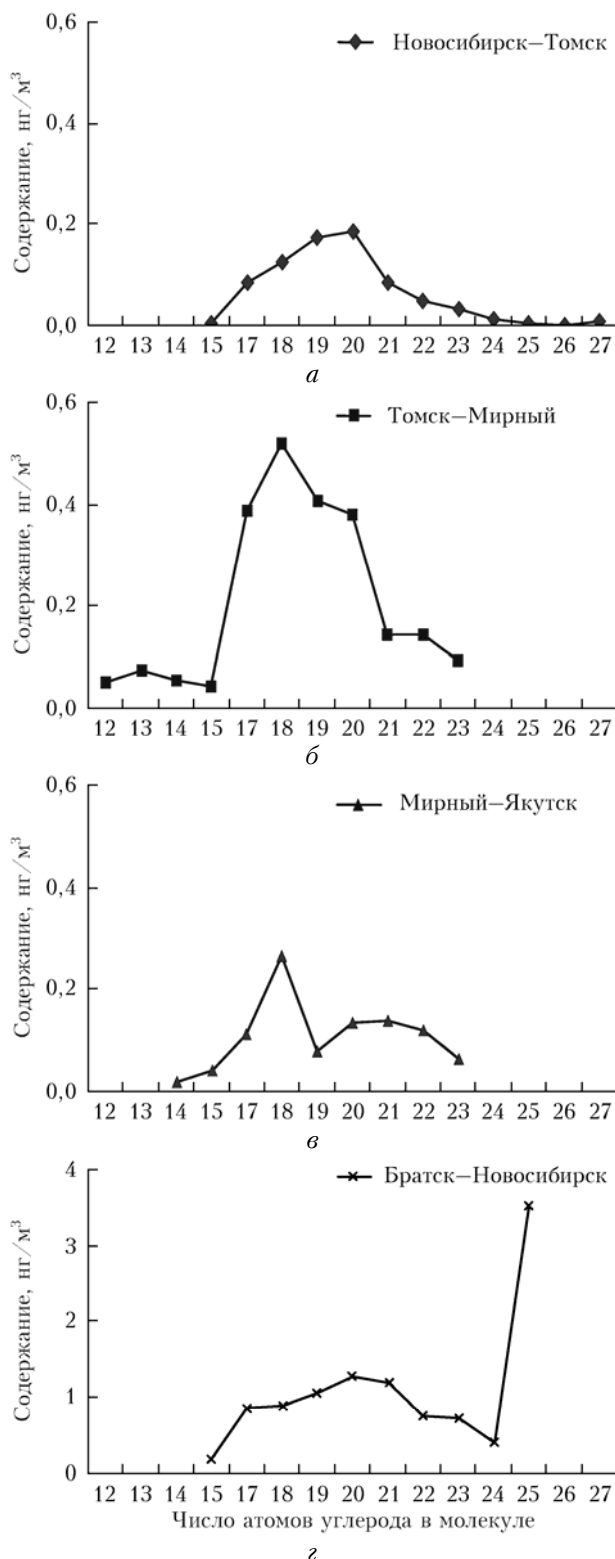


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения нормальных алканов в пробах аэрозоля, отобранных по маршруту Новосибирск – Томск – Мирный – Якутск – Братск – Новосибирск в 2013 г.

содержатся в аэрозоле, отобранном на участке маршрута Мирный–Якутск протяженностью 820 км. На участке маршрута Томск–Мирный, протяженность

которого максимальна и составляет 1760 км, *n*-алканы содержатся в количестве 2,2 нг/м³.

Длина гомологического ряда *n*-алканов на разных участках маршрута изменяется незначительно (см. рис. 1). Самый широкий гомологический ряд *n*-алканов, содержащий соединения C₁₅–C₂₇, идентифицирован в пробе аэрозоля, отобранной на участке Новосибирск–Томск (см. рис. 1, а). На участках Томск–Мирный и Мирный–Якутск гомологические ряды *n*-алканов короче и составлены соединениями C₁₂–C₂₃ и C₁₄–C₂₃ соответственно (см. рис. 1, б, в). В пробе аэрозоля, отобранной на участке Братск–Новосибирск, *n*-алканы представлены гомологами C₁₅–C₂₅ (см. рис. 1, г).

По характеру молекулярно-массовых распределений (ММР) *n*-алканов аэрозольные пробы, отобранные на разных участках маршрута, различаются (см. рис. 1). Так, ММР *n*-алканов проб на участках маршрута Новосибирск–Мирный носят унимодальный характер с максимумами, приходящимися на C₂₀ и C₁₈ соответственно. Молекулярно-массовые распределения *n*-алканов проб, отобранных на участках Мирный–Якутск и Братск–Новосибирск, бимодальны: первые максимумы приходятся на углеводороды C₁₈ и C₂₀, вторые – на C₂₁ и C₂₅ соответственно.

Согласно литературным данным [11] алканы линейного строения могут поступать в атмосферу в результате антропогенной деятельности человека, а также за счет вегетационной активности растительного покрова земной поверхности.

Источниками появления в атмосфере *n*-алканов C₂₇–C₃₃ являются природные объекты, тогда как источником *n*-алканов с числом атомов углерода менее 23 – антропогенная деятельность человека; *n*-алканы C₂₃–C₂₆ характерны как для природных, так и антропогенных источников [12]. Для определения типа источника *n*-алканов в атмосфере используется индекс нечетности CPI (carbon preference index) [4, 12].

Если величина индекса CPI выше 3, то источником углеводородов является биологический материал, если значения индекса CPI близки к единице, то присутствие *n*-алканов в атмосфере определяется процессами неполного сгорания топлив [12, 13].

CPI-индекс, рассчитанный по составу *n*-алканов, имеет значения, равные 1,0, на участках маршрута Новосибирск–Томск и Томск–Мирный. На участке маршрута Мирный–Якутск значение CPI-индекса возрастает до 1,4. Минимальное значение этого индекса (0,5) отмечено на участке от Братска до Новосибирска.

Таким образом, установлено наличие *n*-алканов в тропосферном слое от 500 до 8500 м над внутриконтинентальными районами азиатской части России. Согласно полученным данным, общее содержание *n*-алканов, их молекулярно-массовые распределения меняются в зависимости от участка маршрута, тогда как длина гомологических рядов остается практически неизменной.

Состав нормальных алканов в пробах аэрозолей, отобранных в приземном слое атмосферы в 2012–2013 гг.

В [12] показано, что гомологи *n*-алканов с количеством атомов углерода выше 27 имеют биогенное происхождение; *n*-алканы C₂₃–C₂₆ представляют смешанную группу биогенных и антропогенных источников, а *n*-алканы C₁₀–C₁₉ характерны для антропогенных источников. Данная классификация, безусловно, не является однозначной, поскольку легкие углеводороды также встречаются среди продуктов растительного метаболизма [11, 14], а тяжелые обнаруживаются в составе нефтепродуктов. Для выявления вклада продуктов растительного метаболизма в формирование углеводородного состава аэрозолей исследованы «наземные» пробы.

«Наземные» пробы аэрозоля были отобраны в приземном слое (2 м) в летний период 2013 г. в районах, удаленных от промышленных зон, т.е. в экологически чистых (фоновых) зонах: Ваганово (южная граница Урала) и Демьянское (Тюменская область).

Общее содержание *n*-алканов в пробе из Ваганово ниже, чем в пробе из Демьянского (3,8 и 4,9 нг/м³ соответственно). Гомологический ряд *n*-алканов пробы аэрозоля, отобранной в Демьянском, включает соединения с числом атомов углерода в молекуле от 14 до 28, а в пробе аэрозоля, отобранной в Ваганово, – от 16 до 29 (рис. 2, а). Наиболее существенные различия в молекулярно-массовых распределениях обеих проб наблюдаются в высокомолекулярной области (C₂₃–C₃₀). В пробе аэрозоля, отобранной в Ваганово, в максимальной концентрации содержится C₂₇H₅₆, а в пробе аэрозоля из Демьянского – C₂₁H₄₄. Значение индекса CPI в пробе из Ваганово имеет величину 5,9, в пробе аэрозоля из Демьянского – 0,9. Различия в составе алканов этих двух географических участков, относящихся к фоновым районам, можно объяснить различием видового состава растительности в каждой из этих природных зон.

Кроме того, проанализирован состав *n*-алканов пробы аэрозоля, отобранной в период масштабных лесных пожаров в 2012 г.

В «наземной» пробе аэрозоля, отобранной в период лесных пожаров 2012 г., общее количество *n*-алканов составляет 11,3 нг/м³. Идентифицированные *n*-алканы содержат от 16 до 31 атома углерода в молекуле (рис. 2, б). Значение индекса CPI равно 3,3.

Проведено сравнение состава *n*-алканов проб аэрозоля фоновых районов с пробой аэрозоля, отобранной в период лесных пожаров. Характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов пробы аэрозоля, отобранной в период лесных пожаров, близок к ММР пробы аэрозоля, отобранной в одном из фоновых районов – в Ваганово. В обеих пробах в высокой концентрации содержатся высокомолекулярные *n*-алканы состава C₂₇ и C₂₉ и значения

индекса СРІ обеих проб выше 3. Данный факт позволяет предположить, что состав *n*-алканов отражает источник их поступления в атмосферу, несмотря на оказанное на него термическое воздействие в результате горения биомассы.

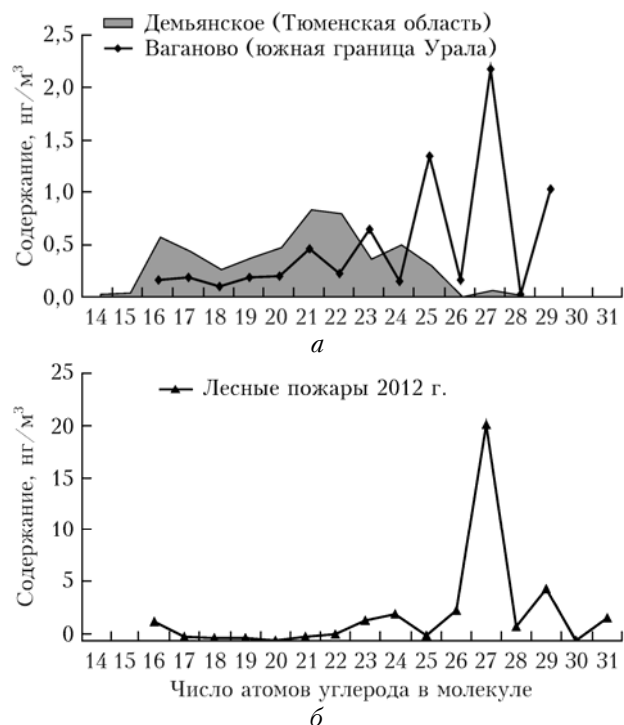


Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения нормальных алканов в пробах аэрозоля, отобранного в приземных слоях атмосферы в 2012–2013 гг.

Согласно [12] высокие концентрации *n*-алканов состава C_{27} и выше с нечетным числом атомов углерода в молекуле пробе аэрозоля, отобранного в период лесных пожаров, свидетельствуют о механическом повреждении поверхности листьев. Наличие *n*-алканов C_{29} и C_{31} в высоких концентрациях является признаком лесных природных пожаров.

Заклучение

Изучено пространственно-горизонтальное распределение *n*-алканов проб атмосферных аэрозолей, отобранных в тропосферном слое от 500 до 8500 м над внутриконтинентальными районами азиатской части России. Общее содержание *n*-алканов и характер ММР меняются в зависимости от участка маршрута, тогда как длина гомологических рядов остается практически неизменной. Повышенные концентрации низкомолекулярных алканов C_{15} – C_{20} и низкие значения индекса СРІ могут указывать на преобладающую роль промышленных источников поступления *n*-алканов в атмосферу по сравнению с биогенными.

Показано, что несмотря на широкий диапазон значений индекса СРІ в пределах одного года его средняя величина остается постоянной (1,4) как в 2012, так и в 2013 г.

Рассмотрен состав алканов линейного строения проб атмосферных аэрозолей, отобранных со стационарных вышек JR-STATION в приземном слое (2 м). Проведен сопоставительный анализ состава углеводородов аэрозолей наземного фильтроотбора в фоновых (экологически чистых) зонах, находящихся в разных географических точках России. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов этих аэрозолей отличается, что, вероятно, обусловлено различием видового состава растительности природных зон.

Сравнение состава *n*-алканов проб аэрозоля фоновых районов и проб аэрозоля, отобранных в период лесных пожаров, показало их сходство. Предполагается, что источник поступления *n*-алканов в атмосферу в обоих случаях имеет биогенное происхождение.

Работа выполнена при поддержке программы 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. Bialek J., Dall'Osto M., Monahan C., Beddows D., O'Dowd C. On the contribution of organics to the North East Atlantic aerosol number concentration // *Environ. Res. Lett.* 2012. V. 7. 044013. 7 p.
2. Elsasser M., Crippa M., Orasche J., DeCarlo P.F., Oster M., Pitz M., Cyrus J., Gustafson T.L., Pettersson J.B.C., Schnelle-Kreis J., Prevot A.S.H., Zimmermann R. Organic molecular markers and signature from wood combustion particles in winter ambient aerosols: Aerosol mass spectrometer (AMS) and high time-resolved GC-MS measurements in Augsburg, Germany // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 14. P. 6113–6128.
3. Ge X., Wexler A.S., Clegg S.L. Atmospheric amines – Part 1. A review // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 3. P. 524–545.
4. Wang Z., Wang T., Guo J., Gao R., Xue L., Zhang J., Zhou Y., Zhou X., Zhang Q., Wang W. Formation of secondary organic carbon and cloud impact on carbonaceous aerosols at Mount Tai, North China // *Atmos. Environ.* 2012. V. 46, N 1. P. 516–527.
5. Shakya K.M., Place P.F.Jr., Griffin R.J., Talbot R.W. Carbonaceous content and water-soluble organic functionality of atmospheric aerosols at a semi-rural New England location // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117. D03301. DOI: 10.1029/2011JD016113.
6. Kim K.H., Sekiguchi K., Kudo S., Kinoshita M., Sakamoto K. Carbonaceous and ionic components in ultra fine and fine particles at four sampling sites in the vicinity of roadway intersection // *Atmos. Environ.* 2013. V. 74. P. 83–92.
7. Voronetskaya N.G., Pevneva G.S., Golovko A.K., Kozlov A.S., Arshinov M.Yu., Belan B.D., Simonenkov D.V., Tolmachev G.N. Hydrocarbon Composition of Tropospheric Aerosol in the South of Western Siberia // *Atmos. Ocean. Opt.* 2014. V. 27, N 6. P. 547–557.
8. Lee D.Y., Wexler A.S. Atmospheric amines – Part III: Photochemistry and toxicity // *Atmos. Environ.* 2013. V. 71. P. 95–103.

9. *Holzinger R., Kasper-Giebl A., Staudinger M., Schauer G., Röckmann T.* Analysis of the chemical composition of organic aerosol at the Mt. Sonnblick observatory using a novel high mass resolution thermal-desorption proton-transfer-reaction mass-spectrometer (hr-TD-PTR-MS) // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 20. P. 10111–10128.
10. *Анохин Г.Г., Антохин П.Н., Аршинов М.Ю., Барсук В.Е., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Ивлев 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., Синицын Д.С., Толмачев Г.Н., Филипов Д.В., Фофонов А.В., Чернов Д.Г., Шаманав В.С., Шмаргунов В.П.* Самолет-лаборатория Ту-134 «Оптик» // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 9. С. 805–816.
11. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
12. *Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T.* Interpretation of high-resolution gas chromatography and high-resolution gas chromatography/mass spectrometry data acquired from atmospheric organic aerosol samples // *Aerosol Sci. Technol.* 1989. V. 10, N 2. P. 408–420.
13. *Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T.* Sources of fine organic aerosol. 2. Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27, N 4. P. 636–651.
14. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.

N.G. Voronetskaya, G.S. Pevneva, A.K. Golovko, A.S. Kozlov, M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, D.V. Simonenkov, G.N. Tolmachev. **Spatial variability of aerosol organic component in the ground layer and in the free atmosphere.**

In work, the composition of alkanes of a linear structure in tests of the atmospheric aerosols, which are selected from a board of the Tu-134 Optic airborne-laboratory in the free atmosphere (500–8500 m) and in the ground layer of air (2 m) near JR-STATION project towers is investigated. It is shown that a homological number of *n*-alkanes of aerosol tests which are selected from a plane laboratory board, make compounds of 12–28 atoms of carbon, and tests, which are selected in the ground layer – compounds of 14–30 atoms of carbon in a molecule.