

Нуклеационные всплески в атмосфере бореальной зоны Западной Сибири. Часть III. Химическая природа весенних всплесков по данным измерений на территории обсерватории «Фоновая»

А.С. Козлов¹, А.К. Петров¹, Л.В. Куйбида¹, С.Б. Малышкин¹,
М.Ю. Аршинов², Б.Д. Белан², Д.К. Давыдов^{2*}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 20.02.2017 г.

Обсуждается «парафиновая» гипотеза возникновения весенних нуклеационных всплесков (НВ). Анализируется органическая часть атмосферного аэрозоля посредством газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием метода структурной химической классификации. Сравниваются результаты, полученные во время эпизодов НВ и в предшествующие (последующие) дни, когда интенсивное образование новых аэрозольных частиц зафиксировано не было. Рассматривается обоснованное предположение о формировании аэрозольных частиц во время весенних НВ из состава поверхностных растительных восков.

Ключевые слова: нуклеационные всплески, органические соединения; nucleation bursts, organic compounds.

Введение

Весенние нуклеационные всплески (НВ) — типичное явление в приземной атмосфере бореальных зон в период возобновления фотосинтеза [1–7]. Это явление характеризуется тем, что в момент максимума приходящей солнечной радиации наблюдается стремительное начало образования новых аэрозольных частиц с последующим их ростом в течение дня. Счетное распределение аэрозоля по размерам в период развития НВ представлено в основном частицами менее 50 нм в диаметре.

В предыдущих работах [4, 5] нами были проведены идентификация и классификация НВ, наблюдающихся в приземном слое атмосферы Западной Сибири, была выявлена сезонная зависимость их повторяемости и рассчитаны скорости образования и роста частиц во время НВ. Поскольку само это явление было открыто сравнительно недавно, вопрос о том, какие именно атмосферные газовые примеси природного происхождения приводят к наиболее частому его проявлению именно в весенний период года, остается открытым.

В данной работе мы остановимся на анализе возможной природы весенних нуклеационных всплесков, составляющих основную часть всех эпизодов, регистрируемых в течение года.

1. Методика эксперимента

Так как нас интересуют НВ именно естественного происхождения, отбор проб аэрозолей на фильтры производился в периоды весенних измерительных кампаний (2011–2016 гг.) на территории обсерватории «Фоновая», расположенной на берегу р. Оби в 60 км к западу от г. Томска. Для того чтобы выявить летучие органические соединения, участвующие в формировании новых частиц, пробы отбирались как в дни отсутствия всплесков, так и в дни, когда они наблюдались. Поскольку химический анализ — процесс достаточно трудоемкий и дорогостоящий, сложность эксперимента, в частности, состояла и в правильности предсказания нужного нам события. Полученные ранее данные [4] позволили сделать это с достаточно высокой степенью вероятности и избежать излишнего расхода фильтров. Пример удачно спрогнозированного эпизода НВ, когда был произведен отбор атмосферного аэрозоля, приведен на рис. 1.

Хромато-масс-спектры экстрактов проб атмосферного аэрозоля всегда содержат информацию о множестве разнообразных органических соединений.

* Александр Сергеевич Козлов (kozlov@kinetics.nsc.ru); Александр Константинович Петров (petrov@kinetics.nsc.ru); Леонид Васильевич Куйбида (kuibida@kinetics.nsc.ru); Сергей Борисович Малышкин (msb@ngs.ru); Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Константинович Давыдов (denis@iao.ru).

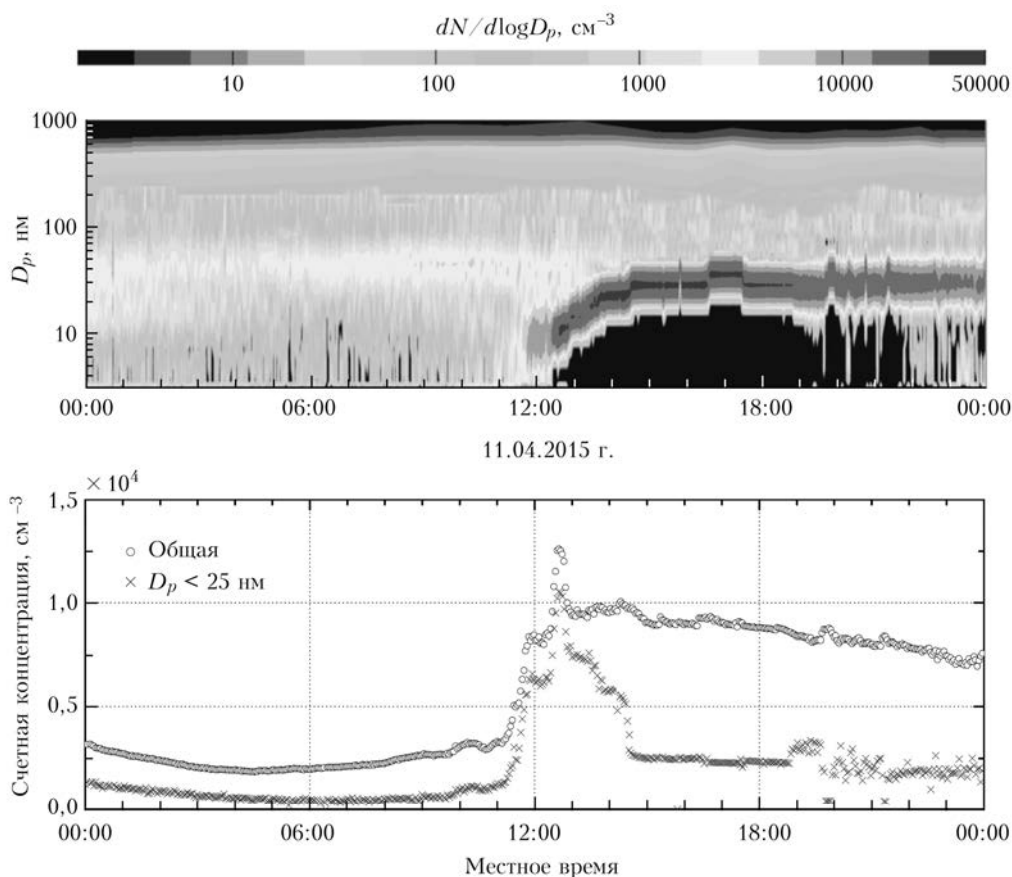


Рис. 1. Эволюция спектра размеров и счетной концентрации частиц во время одного из эпизодов НВ, зафиксированного на территории обсерватории «Фоновая»

При большом количестве проб и широких временных масштабах проанализировать индивидуально каждый не представляется возможным. На помощь приходят методы статистического анализа. Одним из таких распространенных подходов является разработанная студентами и преподавателями Венского технического университета под руководством профессора Курта Вармуза технология структурной химической классификации [8]. Метод основан на идентификации масс-спектрометрических следов классов соединений и отдельных функциональных групп с некоторой вероятностью. В нашем случае она всегда составляла 90%. Такой подход позволяет проводить сравнительный анализ состава проб, не прибегая к разбору индивидуальных компонентов. Мы использовали программную реализацию в продукте AMDIS (Automated mass spectral deconvolution and identification system) по алгоритму Стива Штейна в реализации Олега Торопова и Андрея Румянцева из Национального института стандартов и технологий США (NIST).

В настоящей работе метод структурной химической классификации был применен в анализе хромато-масс-спектров экстрактов проб атмосферного аэрозоля, отобранных в период весенних нуклеационных всплесков (март–апрель) с 2011 по 2016 г. Методика подготовки проб и процедура измерений подробно описаны в [9].

2. Результаты и обсуждение

Поводом для размышления стало проведенное нами ранее сопоставление частоты повторяемости нуклеационных всплесков с суммарным содержанием нормальных алканов в составе аэрозоля [4]. Согласно временному ряду, представленному на рис. 2, действительно напрашивается некоторая корреляция. Поскольку сама по себе гомогенная нуклеация паров органических соединений в естественных условиях маловероятна, то, скорее всего, процесс возникновения всплеска начинается с образования критических зародышей (кластеров размером около 1 нм) по классическому механизму тернарной нуклеации с участием паров серной кислоты. Последняя, в свою очередь, образуется в ходе цепочки фотохимических и химических преобразований из диоксида серы, всегда присутствующего в достаточных для этого количествах. В настоящее время уже установлено, что для дальнейшего конденсационного роста кластеров паров H_2SO_4 недостаточно, поэтому выдвигается гипотеза о том, что образующиеся наночастицы продолжают расти за счет конденсации низколетучих паров различных органических соединений биогенного происхождения.

Для проверки гипотезы об углеводородной природе весенних нуклеационных всплесков был

проведен сравнительный анализ структурного химического состава аэрозольных проб, полученных в дни регистрации аэрозольных новообразований и в предшествующие (последующие) дни, когда массовое образование новых аэрозольных частиц зафиксировано не было. Рассмотрим применение структурной химической классификации на практике.

В дни всплесков суммарная концентрация нормальных углеводородов увеличивается в разы. Это обстоятельство нашло отражение и в химической

структуре аэрозольной органики (рис. 3): помимо двукратного увеличения количества углеводородов (hydrocarb), в целом заметно растет число насыщенных углеводородных фрагментов с числом атомов углерода от четырех до одиннадцати (C_4H_9 – $C_{11}H_{23}$), что также может свидетельствовать об увеличении в пробе числа алканов разветвленного (изомерного) строения. Остальные компоненты либо пренебрежимо малы, либо их изменение не является статистически достоверным.

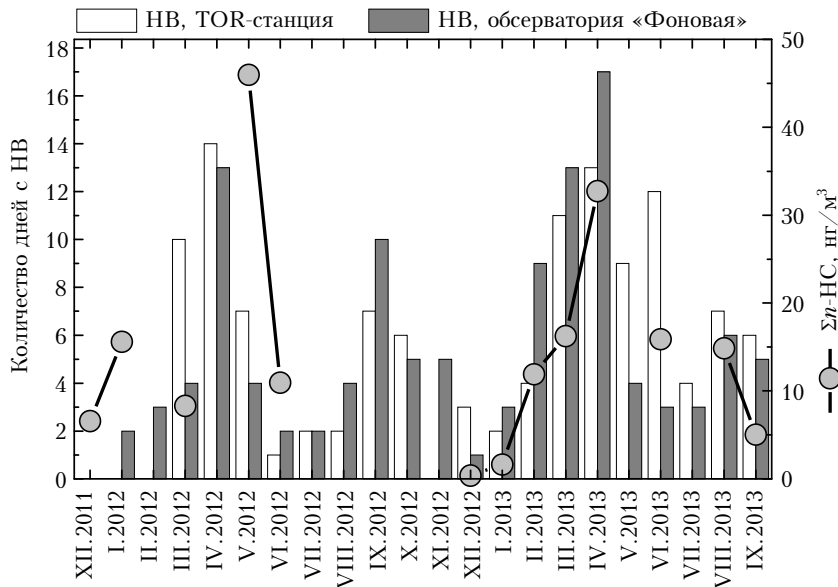


Рис. 2. Временная диаграмма количества событий (дней) НВ и суммарной массовой концентрации нормальных углеводородов Σn -НС

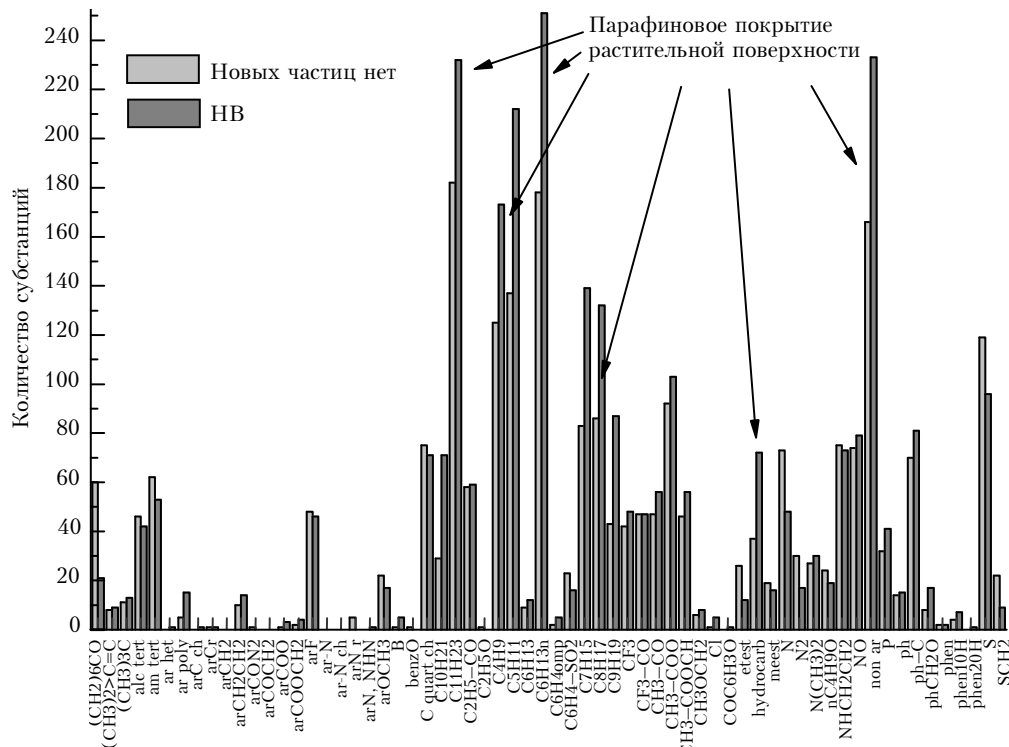


Рис. 3. Структурная химическая классификация проб атмосферного аэрозоля в период нуклеационных всплесков и во время их отсутствия (обсерватория «Фоновая», апрель 2015 г.)

Заключение

Происхождение низколетучих органических соединений в атмосфере является лимитирующей и наименее изученной стадией процесса трансформации газ—частица. В ходе процессов образования и роста аэрозольных частиц они вносят существенный вклад в формирование оптических, гигроскопических, токсических и других свойств частиц во всем размерном диапазоне.

Обобщим доступную и полученную в ходе экспериментов информацию:

— защитным покрытием поверхности листьев является воск;

— основой растительного воска, в особенности хвойных растений, являются парафины (насыщенные углеводороды, алканы) [10];

— весенние аэрозольные всплески начинаются в период, предшествующий началу бурного роста растительности;

— в периоды всплесков, а особенно в конкретные дни этого явления, отмечается увеличение массовой концентрации нормальных углеводородов в аэрозольной пробе;

— в дни всплесков увеличивается доля легких алканов, более летучих, менее вязких, с меньшей температурой плавления; в аэрозоле увеличивается доля алканов изомерного строения, всегда имеющих меньшую температуру плавления в сравнении с алканами нормального строения (линейными);

— температура в кронах деревьев, в частности хвойных, всегда выше температуры окружающей среды [11];

— терпеновые углеводороды, пинены, повышенные концентрации которых наблюдается в период всплесков, как в атмосфере, так и в хвойных экстрактах, являются отличным растворителем для парафиновых восков [12].

Исходя из всего перечисленного выше, можно сделать вывод, что наиболее показательно формирование органического состава частиц происходит в период весенних нуклеационных всплесков, а значит, последние могут быть результатом процесса конденсации паров низколетучих органических соединений, высвобождаемых растениями при размягчении и сбрасывании ставшего ненужным после зимы воскового покрытия, препятствующего росту.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (Междисциплинарный интеграционный проект № 35), программ ОНЗ РАН № 5 и ОХНМ № 1.

1. Dal Maso M., Hari P., Kulmala M. Spring recovery of photosynthesis and atmospheric particle formation // *Boreal Environ. Res.* 2009. V. 14, N 4. P. 711–721.

2. Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P.P., Lehtinen K.E.J. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland // *Boreal Environ. Res.* 2005. V. 10, N 5. P. 323–336.
3. Dal Maso M., Sogacheva L., Aalto P., Riipinen I., Komppula M., Tunved P., Korhonen L., Suuruskki V., Hirsikko A., Kurten T., Kerminen V., Lihavainen H., Viisanen Y., Hansson H., Kulmala M. Aerosol size distribution measurements at four Nordic field stations: identification, analysis and trajectories analysis of new particle formation bursts // *Tellus. B.* 2007. V. 59, N 3. P. 350–361.
4. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Иелев Г.А., Козлов А.В., Козлов А.С., Малышкин С.Б., Симоненков Д.В., Антохин П.Н. Нуклеационные всплески в атмосфере бореальной зоны Западной Сибири. Часть I. Классификация и повторяемость // *Оптика атмосф. и океана.* 2014. Т. 27, № 9. С. 766–774.
5. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Козлов А.В., Козлов А.С., Аршинова В.Г. Нуклеационные всплески в атмосфере бореальной зоны Западной Сибири. Часть II. Скорости образования и роста ночастиц // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 8. С. 730–737.
6. Vehkamäki H., Dal Maso M., Hussein T., Flanagan R., Hyvärinen A., Lauros J., Merikanto P., Mönkkönen M., Pihlatie K., Salminen K., Sogacheva L., Thum T., Ruuskanen T.M., Keronen P., Aalto P.P., Hari P., Lehtinen K.E.J., Rannik Ü., Kulmala M. Atmospheric particle formation events at Väriö measurement station in Finnish Lapland 1998–2002 // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4, N 7. P. 2015–2023. DOI: 10.5194/acp-4-2015-2004.
7. Mäkelä J., Aalto J.M., Jokinen P., Pohja V., Nissinen T., Palmroth A., Markkanen S., Seitsonen T., Lihavainen K., Kulmala M. Observations of ultrafine particle formation and growth in boreal forest // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24, N 10. P. 1219–1222.
8. Varmuza K., Werther W. Mass spectral classifiers for supporting systematic structure elucidation // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996. V. 36, N 2. P. 323–333.
9. Воронецкая 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.
10. Schulten H.-R., Simmler N., Murray K.E.Z. Differentiation of wool and spruce waxes affected by environmental influences using fingerprinting by soft ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1987. V. 327, N 2. P. 235–238.
11. Geiger R., Aaron R.H., Todhunter P. The climate near the ground. Rowman & Littlefield publishers, Inc. New York; Oxford, sixth edition. 2003. 584 p.
12. Mann J., Davidson R.S., Hobbs J.B., Banthorpe D.V., Harborne J.B. Natural Products: their chemistry and biological significance. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical; New York: Wiley, 1994. 455 p.

A.S. Kozlov, A.K. Petrov, L.V. Kuibida, S.B. Malyshev, M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, D.K. Davydov. Nucleation bursts in the atmosphere over boreal zone in Western Siberia. Part III. Chemical nature of the spring bursts according to the measurement data from Fonovoaya Observatory.

A “paraffin” hypothesis of the origin of spring nucleation bursts (NB) is discussed. The organic part of atmospheric aerosol is analyzed using the gas chromatography-mass spectrometry and the chemical structure classification. The results obtained during NB events and in preceding (next) days (when no new particle formation was observed) are compared. A suggestion that new particles are formed from the surface waxes of plants during the NB events is considered.