

С.А. Попова, В.И. Макаров, Л.В. Куйбида

## Сезонная изменчивость *n*-алканов и полиядерных ароматических углеводородов в атмосфере Новосибирска и его пригорода

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 22.01.2008 г.

Представлены результаты определения предельных углеводородов и полиядерных ароматических углеводородов в атмосферном аэрозоле Новосибирска и его пригорода в зимний и летний сезоны года. С помощью величины СРІ-индекса и  $C_{\max}$  определялись возможные источники поступления *n*-алканов в атмосферу города и его пригорода. Суммарное содержание предельных углеводородов в городском и пригородном аэрозоле составляет 25–38 нг/м<sup>3</sup>. Суммарные концентрации полиядерных ароматических углеводородов в зимний сезон в аэрозоле Новосибирска и Ключей составляют 37 и 96 нг/м<sup>3</sup> соответственно. Определение органических соединений проводилось методом хромато-масс-спектрометрии.

### Введение

Атмосферный аэрозоль (АА) по своему химическому и дисперсному составу является сложной разнородной системой. К числу важнейших типов аэрозоля, помимо минеральной [1] и водорастворимой фракций [2], относятся различные алифатические и ароматические органические соединения природного и антропогенного происхождения ( $C_{\text{орг}}$ ). Первичными источниками аэрозоля являются автомобильный транспорт, пыль, образующаяся при истирании дорожного покрытия и автомобильных шин, предприятия тепло- и электроэнергетики, металлургические, химические либо строительные комбинаты, сжигание ископаемого топлива, биомассы и др. Большое количество фитоорганических соединений выделяют в окружающую среду древесные растения, создавая своеобразный экологический фон [3]. Органические вещества попадают в атмосферу также при повреждении тканей растений, особенно листья [4]. Вторичный  $C_{\text{орг}}$  может образовываться при каталитических и фотохимических реакциях различных газообразных углеводородов.

Изучение качественного и количественного содержания органических веществ в аэрозолях является важным критерием для оценки загрязнения атмосферы. Некоторые органические соединения, в частности *n*-алканы, могут служить маркерами определенного типа источника, который нельзя идентифицировать, например, по многоэлементному составу [5]. Кроме того, в состав аэрозоля входит основное количество многих опасных для здоровья органических веществ, например полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ), и поэтому важно знать их состав и уровни концентраций. Довольно много работ посвящено изучению содержания ПАУ в аэрозоле разных городов мира [6–8]. Исследования ПАУ в окружающей среде Прибайкалья приводятся в [9, 10].

В настоящей статье представлены результаты определения индивидуального состава *n*-алканов и ПАУ на удаленной континентальной территории юга Западной Сибири в зимний и летний сезоны года. В качестве объекта исследования использовались образцы АА г. Новосибирска и его пригорода, чтобы изучить сезонную изменчивость *n*-алканов и ПАУ в аэрозоле и определить возможные источники их поступления в атмосферу.

### Материалы и методы

Образцы атмосферных аэрозолей отбирались в г. Новосибирске и расположенном в 30 км к юго-востоку от города пос. Ключи. Новосибирск является мегаполисом (население более 1,5 млн чел.), с большим количеством автотранспорта и массой других антропогенных источников. Отбор проб пригородного аэрозоля осуществлялся в 300 м от пос. Ключи на ионосферной станции ИГМ СО РАН. Следует отметить, что пос. Ключи хоть и отдален от крупных антропогенных источников, загрязнение атмосферы в этой точке отбора может обеспечить перенос вредных примесей как от города, так и от каких-либо других местных источников [11]. В качестве объекта исследования использовались образцы АА, отобранные в июне–июле 2006 г. и январе–феврале 2007 г.

Пробы АА отбирались на АФА-ХА-фильтры с использованием фильтровентиляционной установки, работающей со скоростью 13 м<sup>3</sup>/ч. Для идентификации органических соединений в аэрозоле и их количественного определения использовалось по 3 образца АА из каждой точки отбора с максимальными привесами. Пробоподготовка заключалась в экстракции осадков фильтров органическим растворителем. Для получения данного экстракта половинную либо четвертую часть фильтра помещали в стеклянную емкость с 1 мл этилового эфира на 24 ч. Анализ

проб проводился на хромато-масс-спектрометре HP 6890N/5973N фирмы Agilent Technologies (США).

Для хроматографического разделения пробы использовали капиллярную колонку HP-5MS ((5%-дифенил-(95%)-диметилсилоксан) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм. Температуру колонки программировали от 50 °С (3 мин) со скоростью 10 град/мин до 250 °С (25 мин). Температура испарителя 250 °С. Расход газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин. Ввод пробы осуществляли без деления потока. Объем вводимой пробы 3 мкл. Масс-спектры получали методом электронного удара при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификация соединений проводилась с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST-98. В качестве внешнего стандарта использовался раствор бенз(а)пирена в гексане.

Для оценки присутствия возможных примесей в образцах АА при тех же аналитических условиях были измерены пробы этилового эфира и экстракт чистого фильтра АФА-ХА. Постоянными примесями этилового эфира являются: 1,1-диэтоксигетан, 2-метилпентанон-3, 1-метил-3-феноксипентанол, а экстракт чистого фильтра – трихлорацетальдегид.

## Результаты и обсуждения

Основными источниками поступления в атмосферу *n*-алканов < C<sub>27</sub> являются горение ископаемых топлив, использование природного газа в бытовых условиях [12], а > C<sub>27</sub> – сигаретный дым [13] либо повреждение поверхности листьев растений [4]. Для определения типа источника поступления насыщенных углеводородов в атмосферу используется так называемый СРІ-индекс (carbon preference index) [5]. Этот индекс является отношением углеводородов с нечетным количеством атомов углерода в молекуле к «четным» углеводородам (C<sub>неч/чет</sub>) и рассчитывается как сумма концентраций C<sub>неч</sub>, идентифицированных в образце, деленная на сумму C<sub>чет</sub>. В работах [4, 14] показано, что в листьях растений доминируют концентрации C<sub>неч</sub>, в то время как в автомобильных выхлопах преобладают кон-

центрации четных гомологов. Если величина СРІ выше 3, то источником углеводородов является биологический материал, если СРІ близок к единице, то присутствие *n*-алканов в атмосфере определяется процессами неполного сгорания топлив [5].

Табл. 1 показывает диапазон измеренных углеводородов, их суммарную и индивидуальные концентрации и СРІ-индекс. Отметим, что диапазон измеренных *n*-алканов в аэрозоле составил С<sub>19</sub>–С<sub>27</sub>. Наблюдается отчетливая сезонная изменчивость идентифицированных веществ в городском аэрозоле. Так, диапазон измеренных *n*-алканов в летний период составляет С<sub>23</sub>–С<sub>27</sub> с преобладанием концентраций C<sub>неч</sub>, а в зимний период в диапазоне С<sub>19</sub>–С<sub>26</sub> резких колебаний концентраций не наблюдается. Отметим лишь повышенное содержание в аэрозоле С<sub>20</sub>–С<sub>23</sub>. Подобная ситуация складывается в отношении зимних проб АА из пос. Ключи, в частности также наблюдаются повышенные концентрации С<sub>21</sub>–С<sub>23</sub> по сравнению с содержанием С<sub>19</sub>, С<sub>20</sub> и С<sub>24</sub>. В летний период присутствие одного лишь эйкозана в достаточно большом количестве (25 нг/м<sup>3</sup>) указывает, по видимому, на локальный кратковременный выброс антропогенного характера либо это связано с переносом воздушных масс из других регионов. Говорить о нехарактерности присутствия *n*-алканов в аэрозоле пос. Ключи в летний период по результатам анализа трех проб нет достаточных оснований. Величина СРІ для городского аэрозоля в летний период чрезвычайно высока (5, 6), что, вероятно, указывает на значительный вклад биологического материала. В зимних пробах, взятых в Новосибирске и пос. Ключи, величина СРІ близка к единице, что говорит о доминировании локальных антропогенных источников. Как видно из табл. 1, суммарные концентрации *n*-алканов в городском и пригородном аэрозоле не имеют отчетливой флуктуации (25–38 нг/м<sup>3</sup>), что, вероятно, связано с влиянием городского аэрозоля. Низкие концентрации и единичное присутствие в пробах АА тетрадекана и гексадекана, возможно, обусловлены потерей из аэрозольной фазы в результате испарения с поверхности фильтров во время хранения.

Таблица 1

Среднесуточные концентрации *n*-алканов (нг/м<sup>3</sup>) в атмосферном аэрозоле

<i>n</i> -Алкан	Новосибирск		Ключи		Алжир [7]	Пасадена [15]
	лето	зима	лето	зима		
Тетрадекан (С <sub>14</sub> )	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0,4	–	–
Гексадекан (С <sub>16</sub> )	Н.о.	2,2	Н.о.	Н.о.	–	–
Нонадекан (С <sub>19</sub> )	Н.о.	3,2	Н.о.	1,1	2,3	–
Эйкозан (С <sub>20</sub> )	Н.о.	7,1	25,2	3,3	3,5	–
Генэйкозан (С <sub>21</sub> )	Н.о.	5,5	Н.о.	4,6	5,6	–
Докозан (С <sub>22</sub> )	Н.о.	5,3	Н.о.	8,2	8,5	–
Трикозан (С <sub>23</sub> )	3,5	6,1	Н.о.	9,4	10,1	5,4
Тетракозан (С <sub>24</sub> )	1,9	2,6	Н.о.	3,1	7,8	4,7
Пентакозан (С <sub>25</sub> )	9,3	3,6	Н.о.	Н.о.	5,1	9,5
Гексакозан (С <sub>26</sub> )	1,6	2,3	Н.о.	Н.о.	4,0	4,3
Гептакозан (С <sub>27</sub> )	16,5	Н.о.	Н.о.	Н.о.	3,8	5,6
Сумма	32,8	37,9	25,2	30,1	50,7	29,5
СРІ	5,6	1,2	–	1,3	0,9	1,7

Примечание. Н.о. – не обнаружено в пробах.

Критерием оценки интенсивности источника является максимальная концентрация какого-либо углеводорода ( $C_{\max}$ ). В работе [5] показано, что  $C_{\max}$  для  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  и  $C_{33}$  является маркером механического повреждения поверхности листьев; для  $C_{29}$  и  $C_{31}$  — признак лесных природных пожаров; для  $C_{23}$  и  $C_{25}$  — сжигание растительности; для  $C_{21}$  и  $C_{22}$  — автомобильные выхлопы; для  $C_{10}$  — нефтепродукты и для  $C_{19}$  — смазочное масло и дизельное топливо. Таким образом, гомологи с распределением  $C_{\max} \geq 27$  имеют биогенное происхождение,  $23 < C_{\max} < 26$  представляют смешанную группу биогенных и антропогенных источников, а распределение  $C_{\max} \leq 23$  характерно для антропогенных источников. Рис. 1 показывает, что основными источниками *n*-алканов в атмосфере города и пригорода в зимний период являются автомобильные выхлопы, в летний сезон — смешанная группа источников, а именно биологический материал и сжигание растительности.

Таким образом, сравнение с литературными данными показывает, что *n*-алканы являются повсеместным классом континентального аэрозоля (см. табл. 1) и, кроме того, данные о качественном составе и коли-

чественном содержании могут служить информацией о типе и интенсивности того или иного источника.

Полиароматические ароматические углеводороды повсеместно распространены в биосфере, как в газовой, так и в аэрозольной фазах. Изучению содержания ПАУ в атмосфере уделяется значительное внимание вследствие мутагенных и канцерогенных свойств этих соединений. Легкие ПАУ обнаружены преимущественно в газовой фазе, в то время как ПАУ с более чем тремя кольцами в аэрозольной. Легкие ПАУ обладают слабыми токсическими свойствами, но они могут реагировать с другими загрязнителями и образовывать более токсичные производные. Химически стабильными в аэрозольной фазе являются ПАУ с молекулярным весом более 252. Низкомолекулярные ПАУ (менее 252) теряются из аэрозольной фазы в результате испарения или химического разложения.

ПАУ обнаружены только в зимних образцах, и их суммарные концентрации в аэрозоле Новосибирска и пос. Ключи достигают 37 и 96  $\text{нг}/\text{м}^3$  соответственно (табл. 2).

Рис. 2 показывает, что около 70% от всей суммы ПАУ составляют фенантрен, флуорантен и пирен.

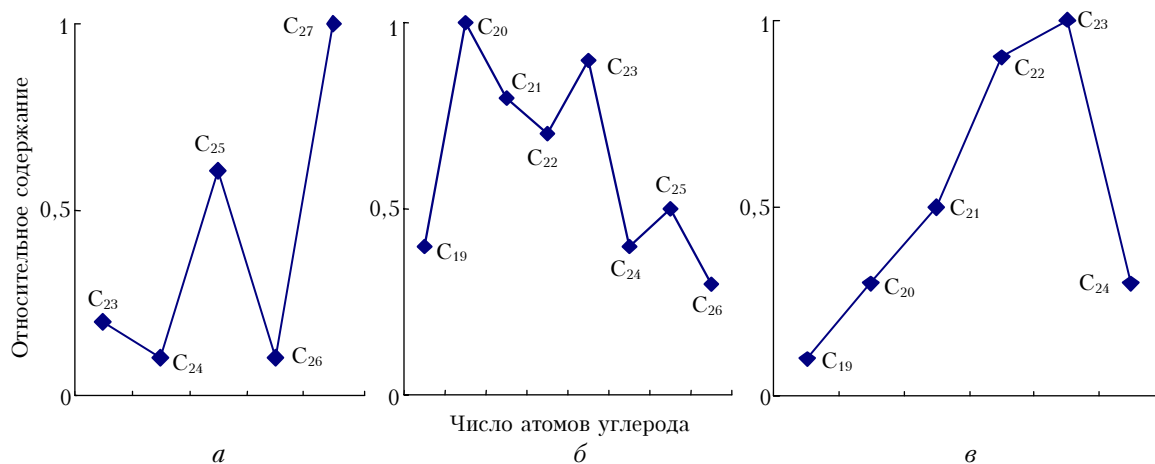


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в атмосферном аэрозоле: а — Новосибирск, лето 2006; б — Новосибирск, зима 2007 г.; в — Ключи, зима 2007 г.

Таблица 2

Среднесуточные концентрации ПАУ ( $\text{нг}/\text{м}^3$ ) в аэрозоле

ПАУ	Новосибирск	Ключи	Иркутск [9]	Лондон [6]	Неаполь [8]
Фенантрен	9,9	20,1	11,5	23,7	1,3
Флуорантен	9,1	26,1	46,5	16,1	1,9
Пирен	8,1	21,9	44,0	16,4	3,1
Фенантрен, 1-метил-7-(1-метилэтил)-	4,4	8,1	—	—	—
Бензо(ghi)флуорантен	1,8	3,9	—	—	—
Нафталин	2,6	1,1	—	—	—
Бенз(а)антрацен/трифенилен	1,8	5,1	—	3,6	3,1
Нафталин, 1-метил-/нафталин, 2-метил-	Н.о.	0,8	—	—	—
Нафталин, 1-этил-/нафталин, 2-этил-	Н.о.	1,1	—	—	—
Нафталин, 2-фенил-	Н.о.	1,6	—	—	—
Бифенилен/аценафтилен	Н.о.	2,8	—	—	—
4Н-Циклопента(def)фенантрен	Н.о.	3,5	—	—	—
Сумма	37,7	96,1	102	59,8	9,4

Примечание. Н.о. — не обнаружено в пробах.

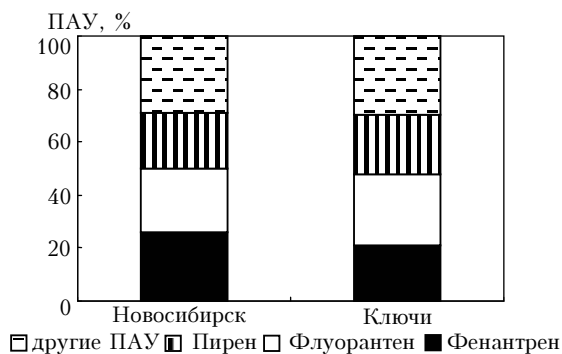


Рис. 2. Содержание ПАУ в аэрозоле

Из табл. 2 видно, что подобная ситуация наблюдается в ряде других измерений. В городском аэрозоле их среднесуточные концентрации составляют около  $10 \text{ нг/м}^3$ , а в атмосфере пригородного района в 2–2,5 раза больше. Помимо этого, в аэрозоле Ключей идентифицирован более широкий качественный диапазон производных ПАУ. Вероятно, это связано с влиянием городского аэрозоля на пригородный район, либо возможно высокие концентрации ПАУ являются результатом переноса примесей из других районов. Таким образом, в зимний сезон года концентрации ПАУ весьма высоки вследствие эмиссии автомобильных выхлопов и деятельности предприятий теплоэнергетики. В летний период года, по всей видимости, ПАУ присутствуют, но в очень малых количествах (ниже предела обнаружения) вследствие вымывания их из атмосферы.

### Заключение

Результаты качественного и количественного измерения предельных углеводородов и полиядерных ароматических углеводородов в атмосферном аэрозоле Новосибирска и его пригорода в зимний и летний сезоны года показали, что диапазон идентифицированных *n*-алканов в аэрозоле составляет  $C_{19}$ – $C_{27}$ . С помощью величины CPI-индекса и  $C_{\text{max}}$  определялись возможные источники поступления *n*-алканов в атмосферу города и его пригорода. Отмечено, что в городском аэрозоле в летний сезон доминируют концентрации  $C_{\text{чет}}$ , что указывает на значительный вклад биологического материала. Основными источниками *n*-алканов в атмосфере города и пригорода в зимний период являются автомобильные выхлопы. Сумма измеренных ПАУ в аэрозоле Новосибирска и пос. Ключи в зимний сезон достигают 37 и  $96 \text{ нг/м}^3$  соответственно. Значительную часть от всей суммы ПАУ составляют фенантрен, флуорантен и пирен. В летний период, по всей видимости, ПАУ присутствуют в очень малых количествах (ниже предела

обнаружения) и, судя по всему, вымываются из атмосферы.

1. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // Сиб. экол. ж. 2000. Т. 7. № 1. С. 11–20.
2. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Шинкоренко М.П., Филимонова С.Н. Ионный состав и кислотность атмосферных аэрозолей на юге Западной Сибири в 1996–2004 гг. // Экол. химия. 2006. Т. 15. Вып. 1. С. 1–12.
3. Степень Р.А., Чуркин С.П. Летучие выделения сосны. Красноярск: Ин-т леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, 1982. 140 с.
4. Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants // Environ. Sci. and Technol. 1993. V. 27. N 13. P. 2700–2711.
5. 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.
6. Brown J.R., Field R.A., Goldstone M.E., Lester J.N., Perry R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992 // Sci. Total Environ. 1996. V. 177. N 1–3. P. 73–84.
7. Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A., Marino F. Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 10. P. 1843–1851.
8. Caricchia A.M., Chiavarini S., Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy) // Atmos. Environ. 1999. V. 33. N 23. P. 3731–3738.
9. Горшков А.Г., Маринайте И.И. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть I. Определение полициклических ароматических углеводородов в аэрозоле промышленных центров (на примере г. Иркутска) // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 10. С. 967–970.
10. Маринайте И.И., Горшков А.Г. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть II. Определение полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове промышленных центров // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 450–455.
11. Климат Новосибирска / Под ред. С.Д. Кошинского, К.Ш. Хайруллина, Ц.А. Швер. Л.: Гидрометеониздат, 1979.
12. Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances // Environ. Sci. and Technol. 1993. V. 27. N 13. P. 2736–2744.
13. Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere // Environ. Sci. and Technol. 1994. V. 28. N 7. P. 1375–1388.
14. 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. and Technol. 1993. V. 27. N 4. P. 636–651.
15. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 1326 p.

#### S.A. Popova, V.I. Makarov, L.V. Kujbida. Seasonal variability of *n*-alkanes and polynuclear aromatic hydrocarbons over Novosibirsk and its suburb.

The paper presents the results of the quantitative and qualitative measurement of particulate *n*-alkanes and polynuclear aromatic hydrocarbons, performed in summer and winter periods over Novosibirsk and its suburb. The feasible sources of *n*-alkanes ingress into the atmosphere of the city and its suburb were determined using CPI and  $C_{\text{max}}$  values. The sum of the *n*-alkanes measured in the urban and suburban aerosol is  $25$ – $38 \text{ нг/м}^3$ . The sum of the PAHs measured in the aerosol of Novosibirsk and Klyuchi in winter is, respectively, 37 and  $96 \text{ нг/м}^3$ . Organic compounds were determined by gas chromatography/mass spectrometry.