

Анализ данных мониторинга органического / неорганического углерода и суммарного белка в аэрозоле приземного слоя атмосферы юга Западной Сибири

А.С. Сафатов¹, Г.А. Буряк¹, С.Е. Олькин¹, И.К. Резникова¹,
В.И. Макаров², С.А. Попова^{2*}

¹ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»

630559, Новосибирская область, пос. Кольцово

²ФГБУН ИХКГ СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 3.06.2013 г.

Представлены уникальные данные 12-летнего мониторинга (2001–2012 гг.) в пос. Ключи Новосибирской области массовой концентрации атмосферного аэрозоля, концентраций органического углерода (ОС), неорганического углерода (ЕС) и суммарного белка (ТР) в нем. За период исследования обнаружены возрастающий тренд в концентрациях атмосферного аэрозоля, ОС и отношения ОС/ЕС, спадающий тренд концентрации ТР. Приводятся сезонные изменения этих концентраций и отношений ОС/ЕС и ТР/ОС. Сопоставление полученных результатов с литературными данными для других регионов Европы и Азии выявило хорошее совпадение величин и тенденций для одних регионов и отсутствие такового для других регионов.

Ключевые слова: атмосферные аэрозоли, органический/неорганический углерод; биоаэрозоли, мониторинг; atmospheric aerosol, organic/elemental carbon, bioaerosols, monitoring.

Введение

Известно, что в составе атмосферного аэрозоля практически всегда присутствует некоторое количество органического (ОС) и неорганического (ЕС) углерода, а также компонентов биологического происхождения [1–7]. Их доли в общей массовой концентрации атмосферного аэрозоля позволяют судить о преобладании тех или иных типов источников аэрозоля (различные природные или антропогенные, локальные или удаленные и т.д.), дающих вклад в аэрозоль в регионе [2, 8, 9]. В аэрозоле ЕС образуется в процессе горения различных углеводородных соединений, тогда как ОС появляется либо в результате тех же процессов, либо в результате прямой эмиссии биогенных аэрозолей в атмосферу, а также осаждения органических компонентов, находящихся в газовой фазе, на поверхности частиц [3].

В настоящее время опубликовано довольно много работ, в которых характеризуются соотношения ОС и ЕС в разное время года и/или суток,

в разных регионах, в городской и в сельской местности и т.д. (см., например, [1–6, 8–15]). Однако нет публикаций, в которых для выбранных точек наблюдения фиксировалось бы изменение концентраций ОС и ЕС, а также суммарного белка (ТР – универсального маркера компонентов биологического происхождения) в атмосфере на протяжении десятилетия.

В настоящей статье представлены и проанализированы долгосрочные данные по приземным концентрациям ОС, ЕС и ТР в атмосферном аэрозоле юга Западной Сибири.

Материалы и методы

Отбор аэрозолей осуществлялся на площадке в пос. Ключи (пригород Новосибирска с координатами 54°50,2' с.ш., 83°14,2' в.д.) путем прокачки воздуха насосом в течение 1 сут через волокнистые фильтры типа АФА-ХА-20 с объемной скоростью 13 м³/ч для анализа массы осажденного аэрозоля и содержания суммарного белка в нем и через стекловолочные фильтры с объемной скоростью 1,8 м³/ч для определения содержания органического и неорганического углерода в пробах. Серия наблюдений для каждого сезона составляла 30 сут и начиналась 20 января, 20 апреля, 20 июня и 20 сентября. Масса осажденного аэрозоля определялась гравиметрическим методом. Концентрации ОС и ЕС определялись

* Александр Сергеевич Сафатов (safatov@vector.nsc.ru); Галина Алексеевна Буряк (buriak@vector.nsc.ru); Сергей Евгеньевич Олькин (olkin@vector.nsc.ru); Ирина Константиновна Резникова (reznikova@vector.nsc.ru); Валерий Иванович Макаров (makarov@kinetics.nsc.ru); Светлана Анатольевна Попова (popova@kinetics.nsc.ru).

термическим методом (реакционная газовая хроматография), описанным в [16, 17].

Метод реакционной хроматографии позволяет определять содержание ОС и ЕС посредством их высокотемпературного разделения в инертной атмосфере. Каждый компонент окисляется до CO_2 , конвертируется в CH_4 и регистрируется пламенно-ионизационным детектором. При нагревании пробы до 700°C в инертной атмосфере испаряются органические вещества и определяются как ОС, а ЕС – при сгорании всей пробы в окислительной атмосфере.

Массы ТР в пробах определялись с использованием флуоресцентного красителя [18] по методу, описанному в [7].

Результаты и обсуждение

Среднегодовые значения концентраций аэрозоля, ОС, ЕС и ТР, полученные в 2001–2012 гг., приведены на рис. 1.

Видно, что среднегодовая концентрация аэрозоля в целом имеет тенденцию к росту. Ее максимальное значение достигается в 2012 г., когда в течение лета–осени в точке проведения измерений долгое время присутствовал аэрозоль, образовавшийся при горении лесных массивов в соседних областях. В среднем же за время проведения наблюдений концентрация аэрозоля в атмосфере составила $(41,0 \pm 1,5)$ $\text{мкг}/\text{м}^3$. Среднегодовая концентрация ОС в атмосфере также имеет тенденцию к росту, а среднегодовая концентрация ЕС – к падению, тогда как среднегодовая концентрация ТР остается практически постоянной (рис. 1). Среднегодовые концентрации ОС, ЕС и ТР составили за время проведения наблюдений соответственно $(5,9 \pm 0,3)$; $(3,2 \pm 0,2)$ и $(0,46 \pm 0,03)$ $\text{мкг}/\text{м}^3$.

Подобные по величинам значения концентраций ОС и ЕС зарегистрированы и для крупных городов

Европы: по данным, суммированным в работе [4], для долгосрочных средних $3,5\text{--}7,8$ и $1,3\text{--}3,8$ $\text{мкг}/\text{м}^3$ соответственно, а по данным работы [3] диапазон единичных измерений концентраций для фракции аэрозоля, диаметр частиц в которой не превосходил 10 мкм , для городов Европы составил для ОС от $0,08$ до 141 $\text{мкг}/\text{м}^3$ и для ЕС от $0,02$ до 290 $\text{мкг}/\text{м}^3$. По данным этой же работы [3] в тех же измерениях во фракции аэрозоля, диаметр частиц в которой не превосходил $2,5$ мкм , диапазон концентраций составил для ОС от $0,04$ до 89 $\text{мкг}/\text{м}^3$ и для ЕС от $0,00$ до 281 $\text{мкг}/\text{м}^3$. Наличие таких больших значений концентраций ОС и ЕС в этой работе [3] объясняется, по-видимому, расположением части точек проведения измерений вблизи напряженных автомагистралей, а части – в пригородах, в том числе и пригородских.

Доля ОС в общей массе аэрозоля в период наблюдений остается практически постоянной, тогда как доли ЕС и ТР имеют тенденцию к слабому падению. Сравнение приведенных зависимостей с опубликованными в [7] для высот $0,5\text{--}7$ км показывает их существенное различие. Для слоя атмосферы $0,5\text{--}7$ км в тот же период наблюдается тенденция падения как концентрации аэрозоля, так и ТР, содержащегося в нем, а доля ТР в полной массе аэрозоля в тот же период растет. Вероятно, эти различия объясняются как влиянием локальных источников биоаэрозолей, так и различием движений воздушных масс, перемещающих аэрозоли из удаленных источников, в приземном слое атмосферы и на высотах $0,5\text{--}7$ км.

Значительный интерес представляют сезонные изменения величин концентраций аэрозоля, ОС, ЕС и ТР в атмосфере. Для того чтобы выявить существующие сезонные тенденции этих величин на фоне наблюдаемых межгодовых изменений, реализована следующая процедура анализа данных. Для каждого года наблюдений и для каждой величины проведена

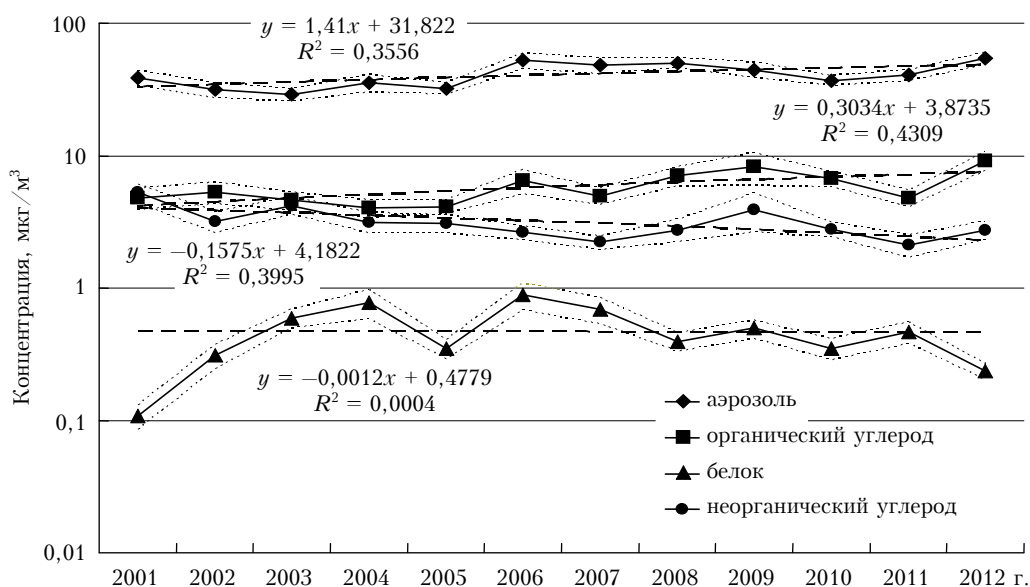


Рис. 1. Среднегодовые концентрации аэрозоля, ОС, ЕС и ТР на юге Западной Сибири (приведены средние $\pm 95\%$ -й доверительный интервал, а также тренды величин)

нормировка на соответствующие среднегодовые значения, после чего усреднялись нормированные значения этих величин для каждого из сезонов (табл. 1).

Таблица 1

Сезонное изменение концентраций аэрозоля, ОС, ЕС и ТР, нормированных на соответствующие среднегодовые значения (усреднение за 2001–2012 гг.)

Сезон	Концентрация*			
	Аэрозоль	ОС	ЕС	ТР
Весна	1,41 ± 0,10	1,64 ± 0,17	1,30 ± 0,15	1,37 ± 0,13
Лето	0,86 ± 0,04	0,81 ± 0,04	0,65 ± 0,03	1,62 ± 0,11
Осень	0,82 ± 0,05	0,80 ± 0,06	0,70 ± 0,06	0,75 ± 0,07
Зима	0,90 ± 0,04	0,75 ± 0,05	1,34 ± 0,11	0,20 ± 0,17

* Средние значения в долях от 1 с 95%-м доверительным интервалом.

Значения сезонных изменений концентраций аэрозоля, ОС, ЕС и ТР, усредненные за 12 лет наблюдений на юге Западной Сибири, показывают, что концентрации массы аэрозоля и ОС достигают максимума весной, ЕС – зимой–весной и ТР – весной–летом. Также ТР имеет выраженный зимний минимум. Сезоны экстремумов наблюдаемых концентраций присущи конкретному региону и не совпадают даже для Северного полушария. Так, например, для района Пекина (КНР) максимумы концентрации ОС и ЕС наблюдаются в осенне-зимний период [13], а в районе Афин (Греция) – в теплый период года [5]. Для ЕС, одним из основных источников которого являются антропогенные выбросы, прежде всего автотранспорт, кроме сезонного изменения наблюдается суточный ход его концентрации в приземном слое ат-

мосферы [19, 20]. Однако проведенные авторами настоящей работы измерения его не фиксируют вследствие, как отмечено выше, круглосуточного отбора проб.

Важнейшей характеристикой атмосферного аэрозоля являются соотношения между ОС, ЕС и ТР, которые, как отмечено во введении, дают информацию о составе частиц индивидуальных проб и их возможных источниках. Среднегодовые отношения величин ЕС, ОС и ТР в аэрозоле атмосферы над югом Западной Сибири представлены на рис. 2, а их сезонное изменение – в табл. 2.

Отметим, что соотношение величин ОС/ЕС в атмосферном аэрозоле региона имеет тенденцию к росту за последние 12 лет (рис. 2), а соотношение ТР/ОС за этот же период не проявляет выраженных тенденций (табл. 2). Но в целом величины ОС/ЕС в атмосферном аэрозоле региона неплохо согласуются с таковыми для различных городов Европы [3, 5]. Для большинства проведенных измерений, кроме данных для Мадрида (Испания) и Лиссабона (Португалия) из [3], это соотношение превосходит единицу. Данные по изменчивости отношения величин ТР/ОС в литературе представлены не были. Сезонные изменения величин ОС/ЕС фиксируются как в литературе [3–5, 13], так и в наших наблюдениях, при этом максимальное значение отношения на юге Западной Сибири достигается в теплый период. Этот результат аналогичен данным для Афин (Греция) [5], тогда как, например, для района Пекина (КНР) максимум достигается в холодный период года [3, 13]. Скорее всего, подобные различия обусловлены величиной вклада в наблюдаемые концентрации ОС и ЕС от источников тех или иных типов (транспорт, горение биомассы, природные источники биоаэрозолей и др.).

Сезонная зависимость отношения ТР/ОС имеет выраженный летний максимум, который может

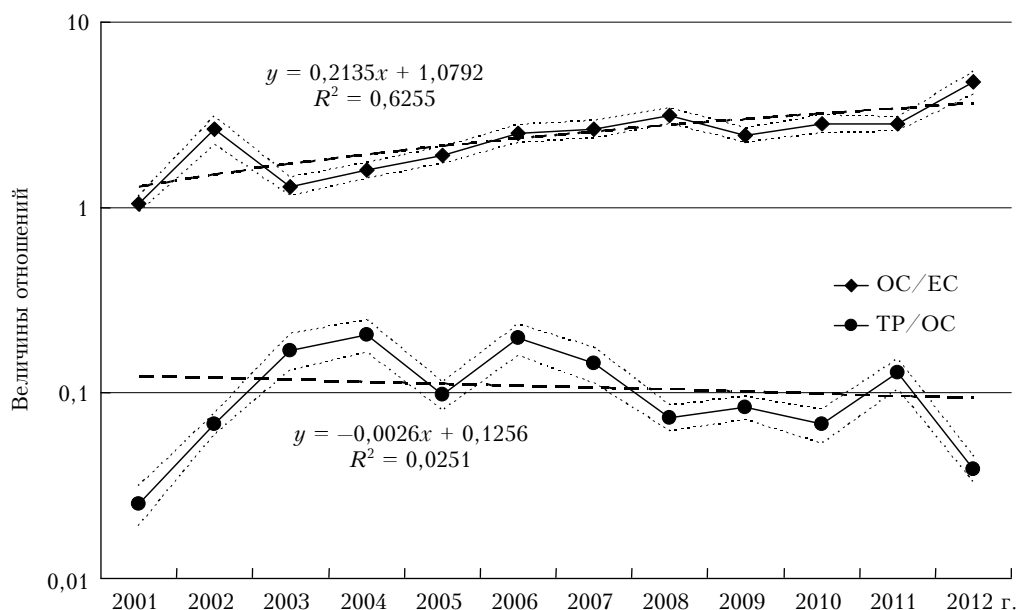


Рис. 2. Среднегодовые отношения концентраций ОС/ЕС и ТР/ОС в аэрозоле на юге Западной Сибири (приведены средние ± 95%-й доверительный интервал, а также тренды величин)

Таблица 2

Сезонные изменения соотношений величин ОС, ЕС и ТР на юге Западной Сибири, усредненные за период 2001–2012 гг. (средние \pm 95%-й доверительный интервал)

Сезон	ОС/ЕС	ТР/ОС
Весна	2,82 \pm 0,20	0,089 \pm 0,008
Лето	2,90 \pm 0,28	0,201 \pm 0,020
Осень	2,75 \pm 0,20	0,100 \pm 0,015
Зима	1,45 \pm 0,12	0,030 \pm 0,004

быть объяснен «активной работой» источников биоаэрозоля в регионе весной, летом и осенью при примерно постоянной концентрации ОС летом и осенью и повышенной его концентрацией весной.

Таким образом, анализ данных долгосрочного мониторинга концентрации атмосферного аэрозоля и его некоторых составляющих в пос. Ключи Новосибирской области позволил выявить тенденции долгосрочных и сезонных изменений концентраций атмосферного аэрозоля, ОС, ЕС и ТР, а также соотношений этих величин.

Заключение

В результате анализа уникальных данных 12-летнего мониторинга в пос. Ключи Новосибирской области массовой концентрации атмосферного аэрозоля, концентраций ОС, ЕС и ТР были выявлены возрастающий тренд в концентрациях атмосферного аэрозоля, ОС и отношения ОС/ЕС, спадающий тренд концентрации ТР, а также обнаружены сезонные изменения этих величин и соотношений ОС, ЕС и ТР. Их сопоставление с литературными данными для других регионов в Европе и в Азии выявило хорошее соответствие одних величин и тенденций и существенные различия других. Причина наблюдаемых различий до сих пор не известна. С этой целью в дальнейшем предполагается проведение более детальных исследований, включающих как минимум почасовой анализ суточного хода изучаемых величин и характеризацию молекулярного состава контролируемых компонентов атмосферного аэрозоля.

Работа выполнена при частичной поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 35.

1. Hidy G.M. Aerosols. An industrial and environmental science. Orlando: Academic Press, 1984. 774 p.
2. Химия окружающей среды / Под ред. О.М. Бокриса. М.: Химия, 1978. 672 с.
3. Pio C., Cerqueira M., Harrison R.V., Nunes T., Mirante F., Alves C., Oliveira C., Sanchez de la Campa A., Artiñano B., Matos M. ОС/ЕС ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for appointment between primary and secondary organic carbon // Atmos. Environ. 2011. V. 45, N 34. P. 6121–6132.
4. Cheng Y., He K.-B., Duan F.-K., Zheng M., Du Z.-Y., Ma Y.-L., Tan J.-H. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications // Atmos. Environ. 2011. V. 45, N 12. P. 2060–2066.

5. Grivas G., Cheristandis S., Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon // Sci. Total. Environ. 2012. V. 414. P. 535–545. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.10.058.
6. Després V.R., Huffman J.A., Burrows S.M., Hoose C., Safatov A.S., Buryak G.A., Fröhlich-Nowoisky J., Elbert W., Andreae M.O., Pöschl U., Jaenicke R. Primary biological aerosols in the atmosphere: Observations and relevance // Tellus B. Chem. Phys. Meteorol. 2012. V. 64. P. 1–58. doi: 10.3402/tellusb.v64i0.15598.
7. Safatov A.S., Buryak G.A., Andreeva I.S., Olkin S.E., Reznikova I.K., Sergeev A.N., Belan B.D., Panchenko M.V. Atmospheric bioaerosols // Aerosols – Science and Technology / Ed. I. Agranovski. Weinheim: Wiley – VCH, 2010. P. 407–454.
8. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. М.: Мир, 1980. 640 с.
9. Берлянд М.Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 271 с.
10. Viana M., Reche C., Amato F., Alastuey A., Querol X., Moreno T., Lucarelli F., Nava S., Cazorai G., Chiari M., Rico M. Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during winter time // Atmos. Environ. 2013. V. 72. P. 81–88. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.031>
11. Keuken M.P., Moerman M., Voogt M., Blom M., Weijers E.P., Röckmann T., Dusek U. Source contributions to PM_{2.5} and PM₁₀ at an urban background and a street location // Atmos. Environ. 2013. V. 71. P. 26–35. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.032>
12. Saud T., Saxena M., Singh D.P., Saraswati, Dahiya M., Sharma S.K., Datta A., Gadi R., Mandal T.K. Spatial variation of chemical constituents from the burning of commonly used biomass fuels in rural areas of the Indo-Gangetic Plain (IGP), India // Atmos. Environ. 2013. V. 71. P. 158–169. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.053>
13. Zhao P., Dong F., Yang Y., He D., Zhao X., Zhang W., Yao Q., Liu H. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China // Atmos. Environ. 2013. V. 71. P. 389–398. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.010>
14. Gianini M.F.D., Piot C., Herich H., Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L., Hueglin C. Source apportionment of PM₁₀, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches // Sci. Total Environ. 2013. V. 454–455. P. 99–108. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.043.
15. Caserini S., Galante S., Ozgen S., Cucco S., de Gregorio K., Moretti M. A methodology for elemental and organic carbon emission inventory and results for Lombardy region, Italy // Sci. Total Environ. 2013. V. 450–451. P. 22–30. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.073.
16. Попова С.А., Макаров В.И., Башенхаева Н.В., Ходжер Т.В. Сравнение результатов измерения содержания углерода в атмосферных аэрозолях методами реакционной газовой хроматографии и сухого сжигания // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15, № 1. С. 97–103.
17. Бизин М.А., Попова С.А., Чанкина О.В., Макаров В.И., Шинкоренко М.П., Смоляков Б.С., Куценогий К.П. Влияние лесных пожаров на массовую концентрацию, дисперсный и химический состав атмосферного аэрозоля в региональном масштабе // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 6. С. 484–489.
18. You W.W., Haugland R.P., Ryan D.K., Haugland R.P. 3-(4-Carboxybenzoyl)quinoline-2-carboxaldehyde, a reagent with broad dynamic range for the assay of proteins

- and lipoproteins in solution // *Annal. Biochem.* 1997. V. 244, N 2. P. 277–282.
19. Козлов В.С., Панченко М.В., Яушева Е.П. Временная изменчивость содержания субмикронного аэрозоля и сажи в приземном слое атмосферы Западной Сибири // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20, № 12. С. 1082–1085.
20. Козлов В.С., Панченко М.В., Яушева Е.П. Субмикронный аэрозоль и сажа приземного слоя в суточном ходе // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 7. С. 561–569.

A.S. Safatov, G.A. Buryak, S.E. Olkin, I.K. Reznikova, V.I. Makarov, S.A. Popova. **The analysis of organic/elemental carbon and total protein in ground-layer atmospheric aerosol data at the south of Western Siberia.**

The paper presents unique data of 12 years (2001–2012) monitoring at Klyuchi site (Novosibirsk region) on changes in aerosol mass concentrations and concentrations of organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and total protein (TP) in it. It was found that aerosol mass concentrations, OC, and OC/EC ratio have trends to increase, but TP has a trend to decrease. Seasonal changes in observed EC, OC and TP concentrations and its ratios are also revealed. The comparison of data obtained and recently published data for other Asia and Europe regions show that there are good agreements between them for some regions and no agreement for some other regions.