

С.А. Попова, В.И. Макаров, К.П. Куценогий

Пространственно-временная изменчивость концентрации органического и неорганического углерода в атмосферных аэрозолях Новосибирской области

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

Поступила в редакцию 28.01.2004 г.

Рассматривается пространственно-временное распределение органического (C_{or}) и неорганического (C_e) углеродов в атмосферных аэрозолях (АА) Новосибирской области. С использованием модели HYSPLIT показана возможность влияния переноса воздушных масс на одновременное увеличение концентрации неорганического углерода в АА Новосибирска, пригорода и пос. Карасук.

Введение

Изучение аэрозолей необходимо для многих важных процессов, происходящих в атмосфере.

Во-первых, аэрозоли — оптически активный компонент атмосферы, сильно влияющий на ее радиационный режим. Способность поглощать, отражать, рассеивать солнечный свет и тепловое излучение подстилающей поверхности определяется физико-химическими свойствами, зависящими от химического состава этих частиц.

Во-вторых, аэрозоли субмикронных размеров играют решающую роль в конденсации паров воды и формировании облачности и гидрологического режима атмосферы в целом. Таким образом, изменение содержания аэрозоля, например под действием антропогенного фактора, может оказать воздействие на климат планеты путем изменения радиационного режима атмосферы и влияния на гидрологический цикл.

В-третьих, конверсия газообразных компонентов в частицы, различные химические реакции на поверхности и в объеме частиц, их последующая коагуляция и седиментация — основные пути очищения атмосферы. И наконец, изучение аэрозолей важно в связи с тем, что в их состав входит большое количество многих опасных для здоровья органических соединений, в частности полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ).

Исследования содержания C_{or} и C_e проводились ранее, и в работах [1,2] представлены результаты их определения в ряде городов США. Регулярные исследования химического состава и характеристик АА в Сибирском регионе проводятся с 1991 г. в рам-

ках проекта «Аэрозоли Сибири». В работе [3] указаны цели этого проекта, его содержание и структура.

Данные о химическом составе аэрозоля в Сибирском регионе приведены в работе [4], где сведения о содержании C_{or} и C_e довольно отрывочны. Более подробно пространственно-временная динамика изменения концентраций и вклад их в АА рассмотрены в [5].

В данной статье представлены результаты определения органического и неорганического углерода в АА, а также значения массовой концентрации (C_m) аэрозоля в Новосибирской области и областном центре в 2001 и 2002 гг.

Пробы атмосферных аэрозолей отбирались в трех точках Новосибирской области: в городе Новосибирске, в 30 км к востоку от города в пос. Ключи и в пос. Карасук, который находится в 375 км к юго-западу от Новосибирска. Таким образом, исследования осуществлялись на региональном уровне, что позволило изучить пространственное распределение C_{or} и C_e , провести одновременный отбор проб в трех пунктах в разные сезоны года и выявить их сезонную изменчивость.

Материалы и методы

Отбор проб производился на тонковолокнистые аэрозольные фильтры АФА-ХА-20 и на стекловолоконные фильтры GF-92 диаметром 50 мм производства Германии (D-3354 Dassel) с помощью фильтровентиляционной установки со скоростью 13 и 1,8 м³/ч соответственно. Пробы отбирались одновременно во всех точках наблюдения непрерывно по 24 ч в течение 30 дней в зимний, весенний, лет-

ний и осенний сезоны года. Фильтры АФА-ХА-20 взвешивались до и после отбора после высушивания в эксикаторе, и по привесу рассчитывалась массовая концентрация аэрозоля. Осадок стекловолокнистых фильтров был проанализирован методом реакционной газовой хроматографии. Были посчитаны концентрация C_{or} и C_e , отношение $\alpha = C_{or}/C_e$. Относительная доля углерода от общей массы частиц φ рассчитывалась по формуле

$$\varphi = (C_{or} + C_e)/C_m.$$

Методика определения содержания органического и неорганического углерода

Схема газохроматографической установки для определения C_{or} и C_e в пробах АА представлена в [6, 7]. Реактор представляет собой стеклянную трубку, которая состоит из трех зон: зоны ввода пробы (образца), пиролиза и окисления. В реактор, через который проходит поток газа-носителя (аргон) со скоростью 40 мл/мин, вводится образец (1/4 часть фильтра). Затем кварцевая лодочка с образцом из зоны ввода пробы с помощью магнита перемещается в зону пиролиза, где за 30 с при 700 °С органические вещества испаряются и в потоке аргона переносятся на поверхность катализатора ($NiO + Al_2O_3$), на котором окисляются до диоксида углерода (CO_2).

Образовавшийся в зоне окисления CO_2 проходит хроматографическую колонку длиной 3 м диаметром 3 мм, заполненную активированным углем. Из колонки анализируемый газ поступает в метанатор, но предварительно поток газа смешивается с потоком водорода (30 мл/мин). Метанатор – стальная трубка длиной 30 см и внутренним диаметром 4 мм, заполненная 12% Ni на Al_2O_3 . В метанаторе при 300 °С CO_2 превращается в метан (CH_4), т.е. происходит реакция каталитического гидрирования. Поток аргона с образовавшимся CH_4 поступает в детектор ионизации пламени (ДИП).

Сигнал детектора регистрируется через измеритель малых токов на самописце КСП-4 в виде пика. Определение C_e происходит аналогичным образом, но предварительно реактор заполняется кислородом. Неорганический углерод в зоне пиролиза окисляется кислородом до CO_2 . Далее поток аргона с CO_2 через колонку поступает в метанатор, где CO_2 конвертируется в метан, а из метанатора на детектор.

В качестве стандарта для определения C_{or} использовали раствор стеариновой кислоты в гексане известной концентрации, а смесь сажи с окисью алюминия для C_e .

На рис. 1 все точки лежат на одной прямой, что означает количественное протекание пиролиза и каталитическое окисление проб при выбранных условиях проведения анализа. При многократном вводе пробы стандарта было показано, что точность анализа составляет 5–10%, а для образца 20–25%.

Предел обнаружения определяется фоном чистого фильтра и при отношении сигнал-шум 3:1 составляет 2–3 мкг углерода на пробу.

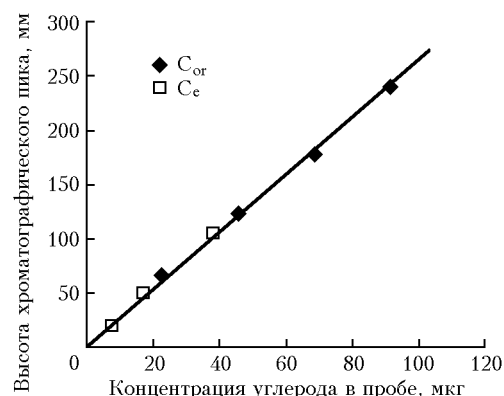


Рис. 1. Зависимость высоты хроматографического пика от количества углерода в пробе

Результаты и обсуждение

В таблице представлены среднегеометрические $\langle x_i \rangle$ значения C_m , C_{or} , C_e , α , φ и их среднеквадратические отклонения (σ_{gi}).

Из таблицы видно, что максимальные концентрации C_{or} и C_e наблюдаются преимущественно в весенние месяцы. Такая же тенденция наблюдается и в отношении массовой концентрации аэрозоля в Новосибирске и Ключах.

За счет высокой активности фотохимических процессов, происходящих в атмосфере, и вклада в АА частиц почвенно-эрозионного происхождения значения C_m и C_{or} весной в среднем в 2–3 раза выше, чем в зимний период года. В результате активного действия антропогенных источников, таких как ТЭЦ и других, поступление сажи в атмосферу зимой значительно и поэтому в отличие от C_{or} минимальные концентрации C_e наблюдаются в летние или осенние месяцы года.

Углерод является одним из основных компонентов атмосферного аэрозоля. Так, содержание суммарного углерода от общей массы частиц составляет в среднем 20–30%. Основная доля в зимний сезон года приходится на неорганический углерод, и его концентрация в 2 раза превышает содержание органического. В 2001 г. в Ключах и Карасуке весной отношение C_e/C_{or} в среднем равно 1,3.

Таблица показывает, что в городском аэрозоле наблюдается высокое содержание органического и неорганического углерода. Если в отдаленных от города точках отбора максимальные их концентрации за представленные 2 года составляют 5,7 и 7,3 мкг/м³ соответственно, то в Новосибирске содержание C_{or} достигает 12,6 мкг/м³, а C_e 11,6 мкг/м³.

Пос. Ключи и Карасук находятся вдали от явных техногенных источников загрязнения, и поэтому их можно отнести к разряду «фоновых» районов, так как АА здесь формируются за счет естественных процессов, происходящих в атмосфере.

Концентрация органического и неорганического углерода и значения массовой концентрации аэрозоля в Новосибирской области в 2001 и 2002 гг.

Место отбора	Дата отбора	C _m		C _{or}		C _e		C _{or} /C _e		(C _{or} +C _e)/C _m	
		<X _i >, МКГ/М ³	σ _{gi}	<X _i >, МКГ/М ³	σ _{gi}	<X _i >, МКГ/М ³	σ _{gi}	<X _i >	σ _{gi}	<X _i >	σ _{gi}
Карасук	20.01–18.02.01	42,5	1,1	1,4	1,8	2,9	1,7	0,5	1,7	0,1	1,6
	20.04–19.05.01	31,9	1,8	3,7	1,9	4,7	1,7	0,8	1,3	0,3	1,9
	20.06–08.07.01	24,5	1,4	3,4	1,5	2,8	1,5	1,2	1,3	0,3	1,6
	20.09–19.10.01	20,7	2,1	2,0	1,7	1,2	2,4	1,7	1,7	0,2	1,8
	24.01–22.02.02	18,6	1,6	1,3	1,7	2,8	1,8	0,5	1,6	0,2	1,6
	20.04–19.05.02	29,3	2,0	5,0	1,8	2,7	2,2	1,9	1,8	0,3	1,7
	20.06–19.07.02	11,3	2,3	2,7	2,0	1,5	1,4	1,8	1,9	0,4	2,3
21.09–20.10.02	33,4	1,8	3,2	1,8	2,9	2,4	1,1	1,6	0,2	1,3	
Ключи	22.01–20.02.01	25,0	1,5	2,2	1,7	4,1	1,8	0,5	1,6	0,3	1,5
	20.04–20.05.01	50,6	1,9	5,4	2,2	7,3	1,9	0,7	1,3	0,3	1,5
	20.06–19.07.01	32,1	1,4	3,6	1,3	3,4	1,3	1,0	1,2	0,2	1,3
	20.09–19.10.01	27,2	1,7	4,5	1,7	2,7	1,9	1,7	1,4	0,3	1,3
	18.01–16.02.02	21,1	1,3	2,1	1,7	4,1	1,6	0,5	1,5	0,3	1,4
	19.04–19.05.02	40,7	2,1	5,7	2,6	2,5	2,9	2,2	1,9	0,2	1,5
	20.06–19.07.02	25,5	1,4	5,4	1,6	1,5	1,5	3,6	1,6	0,3	1,5
20.09–19.10.02	34,2	1,6	3,2	1,8	1,3	2,9	2,4	2,1	0,1	1,3	
Новосибирск	25.12–07.02.01	43,6	1,7	6,7	2,2	5,9	2,7	1,1	1,5	0,3	2,0
	20.03–27.04.01	32,5	2,6	8,5	1,7	5,3	1,8	1,6	1,4	0,4	2,1
	19.06–20.07.01	60,9	1,4	8,4	1,6	3,6	1,9	2,4	1,5	0,2	1,7
	20.09–05.11.01	34,7	2,0	9,6	1,8	6,3	2,1	1,5	1,6	0,5	1,4
	22.01–05.03.02	31,5	1,5	5,0	2,0	5,4	2,0	0,9	1,8	0,3	1,6
	22.04–27.05.02	98,9	1,4	12,6	1,6	11,6	2,2	1,1	1,6	0,3	1,6
	20.06–31.07.02	69,8	1,4	7,6	1,3	4,6	1,4	1,7	1,4	0,2	1,2
	23.09–11.11.02	51,7	1,8	7,8	1,8	6,1	2,1	1,3	1,6	0,3	1,4

Новосибирск является крупным индустриальным центром, где сосредоточено большое количество промышленных предприятий и автомобильного транспорта, которые и являются основными источниками антропогенного углерода.

Ежедневный отбор проб в течение месяца позволил зафиксировать и проанализировать ход концентраций органического и неорганического углерода по суткам. На рис. 2 представлена посуточная динамика изменения C_e в Новосибирске, пригороде и отдаленном Карасуке в зимний сезон 2002 г.

Установлено, что в определенные периоды концентрация C_e резко увеличивается по сравнению со средним его содержанием, что можно объяснить либо одновременным выбросом локальных источников загрязнения, либо причиной этого является один и тот же источник регионального и, возможно, глобального загрязнения.

Рис. 2 показывает, что в определенные сроки, в частности с 3 по 6, 13 и 14 февраля 2002 г., во всех точках отбора концентрации C_e увеличиваются одновременно. С помощью модели HYSPLIT [8] были построены обратные и прямые траектории движения воздушных масс на высотах 50, 150 и 250 м.

Обратные траектории, представленные на рис. 3, а, б, показывают, что 3 и 4 февраля воздушные массы имеют северо-западное направление и проходят мимо Тюмени и Омска. А 13 и 14 февраля траектории меняют направление и приходят с юга-запада, а именно из района Северного Казахстана (рис. 3, в, г).

Из рис. 3, д, е видно, что построенные прямые траектории из Тюмени и Экибастуза действительно

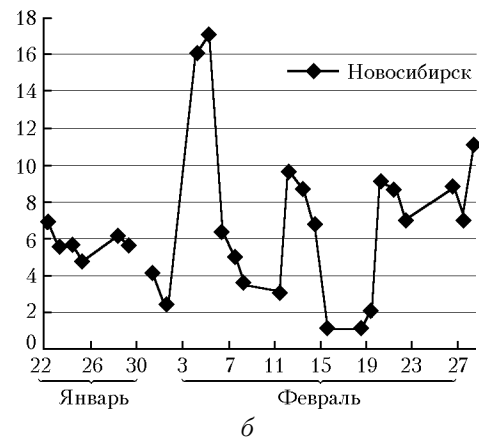
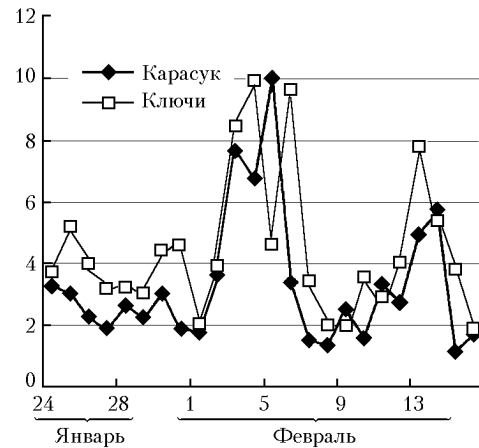


Рис. 2. Концентрация неорганического углерода C_e (мкг/м³) в 2002 г.: а – пос. Карасук и Ключи; б – Новосибирск

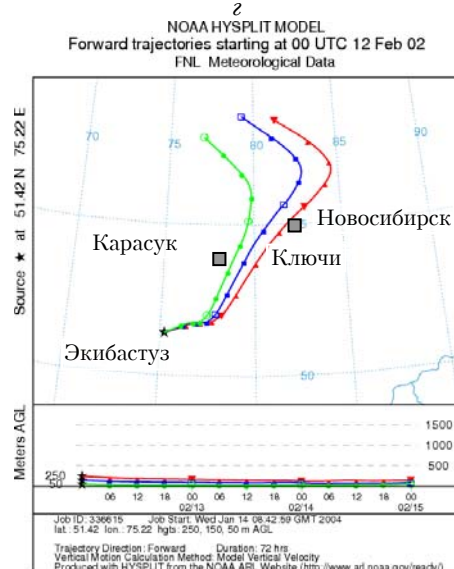
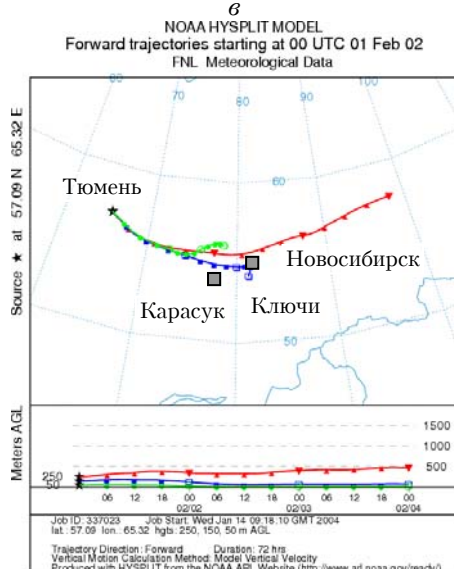
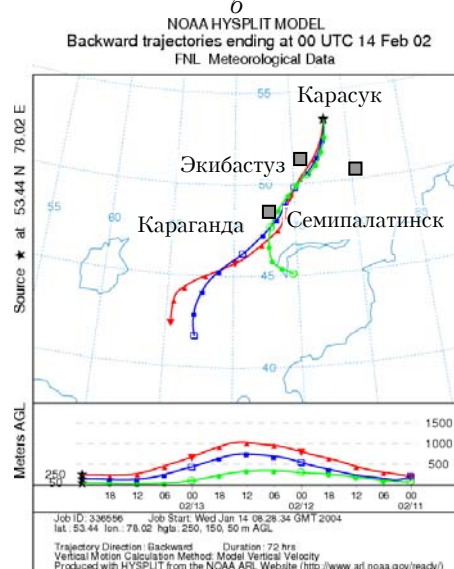
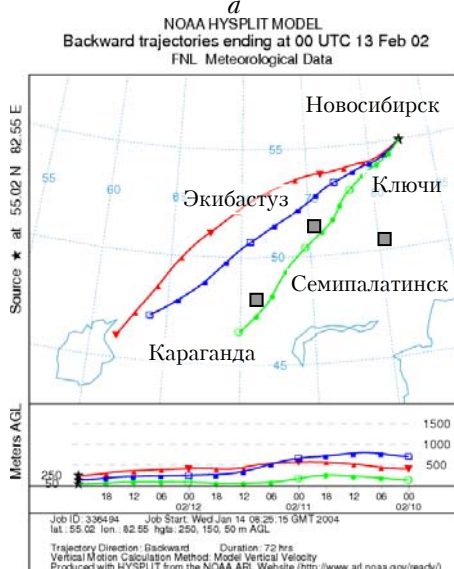
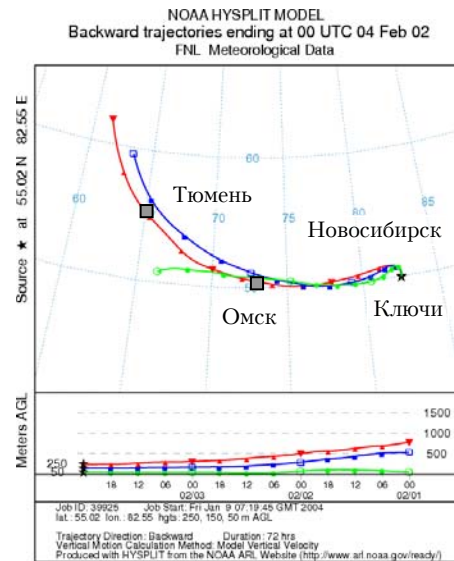
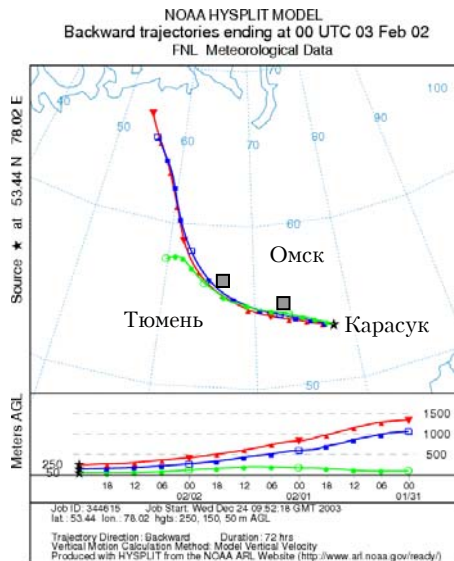


Рис. 3. Обратные (а–з) и прямые (д, е) траектории движения воздушных масс

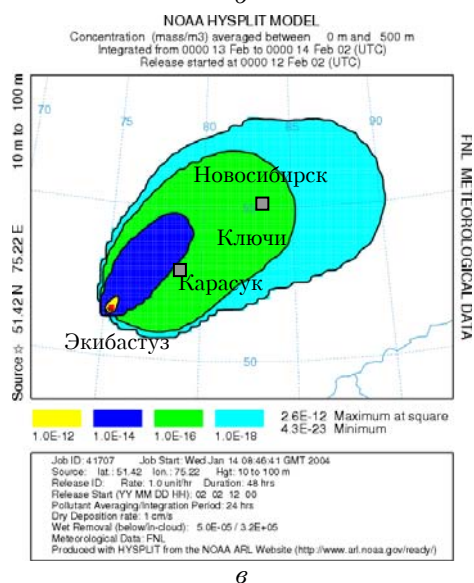
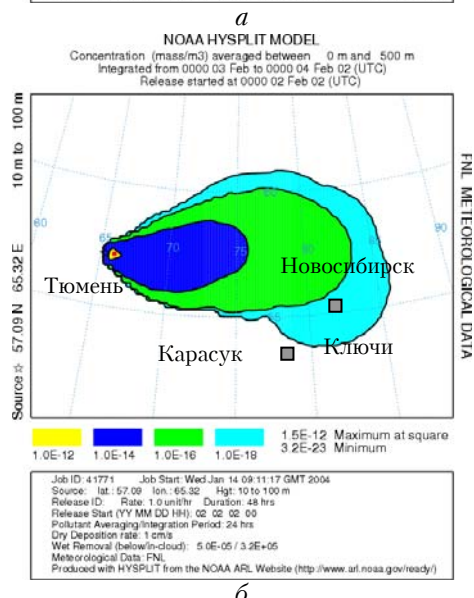
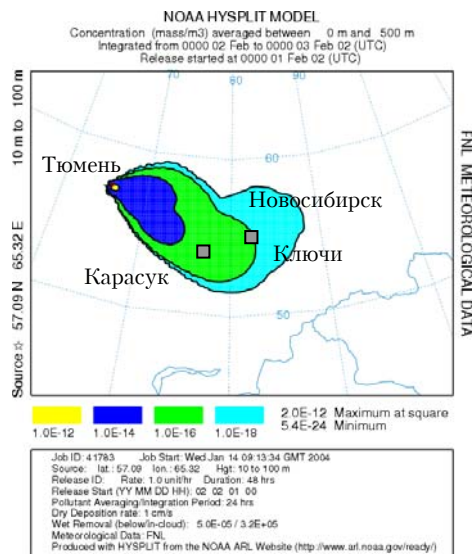


Рис. 4. Области распространения загрязнения промышленных предприятий: а, б – г. Тюмень; в – г. Экибастуз

проходят вдоль исследуемых точек наблюдения и 3 февраля, когда наблюдается пик C_e в Карасуке, эта точка наблюдения находится в более сильной области загрязнения, чем Ключи (рис. 4, а).

Из рис. 4, б видно, что снижение концентрации C_e 4 февраля в Карасуке объясняется выходом его из зоны загрязнения. Пригород остается в области загрязнения, и в этот период здесь наблюдается высокая концентрация C_e .

Аналогичным образом рассматриваются другие периоды высокого содержания углерода в атмосферном аэрозоле. Так, Тюменская область является нефтегазовой провинцией, а Экибастуз относится к каменноугольному бассейну и, судя по представленным на рис. 4 полям концентрации, можно сделать вывод, что выбросы промышленных предприятий Тюмени и Экибастуза доходят до исследуемых точек отбора и являются возможными источниками регионального и глобального загрязнения.

Отметим, что в данной работе модель HYSPLIT используется только для идентификации возможного источника загрязнения, мощность выбросов этих источников здесь не рассматривается.

Выводы

В работе рассматривается сезонная и посуточная динамика изменения концентраций органического и неорганического углерода в региональном масштабе.

Вклад суммарного углерода в атмосферный аэрозоль Новосибирской области составляет 20–30%, а в Новосибирске эта величина достигает в определенные периоды 50%.

С помощью модели HYSPLIT были построены траектории движения воздушных масс для изучения влияния их переноса на содержание C_{or} и C_e в аэрозоле исследуемого региона и поля концентрации для идентификации возможного источника загрязнения.

Установлено, что с 3–6 и 13–14 февраля 2002 г. возможными источниками загрязнения являются промышленные предприятия Тюмени и Экибастуза.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИП СО РАН № 169.

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons, Inc. 1998. 1326 p.
2. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 351 с.
3. Куценогий К.П. Проект «Аэрозоли Сибири». Первые результаты // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1051–1021.
4. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // Сиб. экол. ж. 2000. Т. 7. № 1. С. 11–20.
5. Попова С.А., Макаров В.И., Куценогий К.П. Пространственно-временная изменчивость концентрации органического и элементного углерода в атмосферных аэрозолях Новосибирской области: Тезисы докл. // X Рабочая группа «Аэрозоли Сибири». Томск, ноябрь, 2003. Томск: ИОА СО РАН, 2003. С. 55.
6. Makarov V.I., Koutsenogii K.P., Koutsenogii P.K. Daily and seasonal changes organic and inorganic carbon content in atmospheric aerosol Novosibirsk region // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. Suppl. 1. P. 255–256.

7. Армалис С.Ю., Ника А.К. Методика определения органического и элементного углерода в атмосферном аэрозоле // Физика атмосферы. Вильнюс, 1986. № 11. С. 155–159.

8. *HYSPLIT4* (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, 1997. Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

S.A. Popova, V.I. Makarov, K.P. Koutsenogii. Spatiotemporal variability of the concentration of organic and inorganic carbons in atmospheric aerosols in the Novosibirsk Region.

The paper considers the daily and seasonal distributions of organic and inorganic carbons in atmospheric aerosols in the Novosibirsk Region. The HYSPLIT model was used to demonstrate the influence of air mass transport on the increase of the inorganic carbon concentration in atmospheric aerosols in Novosibirsk, its suburbs, and the town of Karasuk.