

Углеводородный состав тропосферного аэрозоля юга Западной Сибири

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
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 10.01.2014 г.

Рассмотрены методические вопросы: отбор проб аэрозоля с борта самолета-лаборатории, экстракция органической составляющей и идентификация входящих в нее соединений. Проведена проверка возможности влияния авиационных материалов (керосин, масло, гидравлическая жидкость) на данные измерений. Проанализирован состав органических компонентов атмосферного аэрозоля, отобранного в зимне-весенний период 2013 г. на высотах 500–7000 м над южной частью Новосибирского водохранилища. В пробах идентифицированы алканы нормального строения, цикланы и алкиларены. Впервые в составе атмосферных аэрозолей Западной Сибири обнаружены циклические насыщенные и алкилароматические углеводороды.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, состав, углеводороды, *n*-алканы, цикланы, алкилнафталины, алкилфенантроны; atmospheric aerosol, composition, hydrocarbons, *n*-alkanes, cyclanes, alkyl-naphthalenes, alkyl-phenanthrenes.

Введение

Аэрозольные частицы играют огромную роль в процессе формирования радиационного поля атмосферы и погоды, участвуют в различных физико-химических превращениях, в том числе связанных с загрязнением воздуха продуктами антропогенной деятельности. Несмотря на то что значимость аэрозоля широко признана и проведено огромное количество исследований, до сих пор остаются значительные пробелы в описании и моделировании поведения аэрозолей в атмосфере. К ним относится и углеродная составляющая аэрозоля [1].

Длительное время считалось [2, 3], что основной вклад в химический состав атмосферного аэрозоля вносит неорганический компонент, а доля органической составляющей не превышает нескольких процентов. Возможное глобальное изменение климата и первый доклад Международной группы экспертов

по изменению климата (МГЭИК) придали импульс новым аэрозольным исследованиям, так как наибольшая неопределенность в оценке радиационного баланса планеты была обусловлена вкладом аэрозольных частиц.

Результаты исследований показали, что вклад органической составляющей в состав микродисперсной (наночастицы) и субмикронной фракций аэрозоля может сильно изменяться. В работах [4, 5] отмечено, что содержание органического углерода в частицах может составлять 25–35%. Авторы [6] дают среднюю величину, которая изменяется от 40 до 65%. Близкое значение найдено в [7] – 57,3–71,2%. Более того, эксперименты выявили, что в микродисперсной фракции доля органической компоненты может достигать 90–92% [8, 9].

В ряде работ изучается соотношение содержания в аэрозоле органического (ОС) и элементарного (ЕС) углеродов. В [10, 11] указано, что это соотношение лежит в пределах 0,3–0,4. Однако в [12] приводятся данные, что отношение ОС к ЕС равно двум для грубодисперсной фракции аэрозоля и четырем для микродисперсной фракции.

Оказалось, что органическая часть аэрозоля в значительной степени состоит из водорастворимых соединений. Так, в [13] степень водорастворимости аэрозоля пропорциональна содержанию в нем орга-

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

нического вещества. Авторы [14, 15] выявили, что в субмикронной фракции количество водорастворимой органики составляет от 56 до 61%, а в микродисперсной доходит до 79%. Неслучайно, что органическая составляющая аэрозоля играет важную роль и в процессах облакообразования [16–18]. В результате в облачной воде органические вещества занимают до 40% от найденных соединений [19].

В каждой публикации по анализу состава органического аэрозоля приводится перечень определяемых соединений, зачастую не пересекающийся по наименованиям. Так, например, в [20] выявлено в составе аэрозоля 150 только аминов. Авторы [21] указывают, что они детектировали в разных пробах от 186 органических ионов до 494 радикалов. Повидимому, перечень соединений, входящих в состав органического компонента аэрозоля, будет пополняться и в дальнейшем. Это говорит о том, что имеются значительные отклонения от общепринятой теории бинарной и тернарной нуклеации в атмосфере [22, 23], и необходимо уделить пристальное внимание образованию наночастиц в атмосфере.

Установлено, что значительная часть аэрозоля может образовываться в ходе химических или фотохимических процессов непосредственно в атмосфере из газов-предшественников – прекурсоров [24–27]. Это могут быть реакции окисления при взаимодействии с озоном [28–30], гидроксидом [31, 32], оксидами азота [33–35] или кислотами [36]. Ход процессов зависит от температуры воздуха или наличия катализаторов [37–39]. Причем многие из этих процессов были предсказаны еще в работе В.А. Исидорова [40] и только в последние десятилетия нашли свое экспериментальное подтверждение.

Недавно обнаружен еще один механизм, который может оказаться эффективным источником органических частиц. Он обусловлен исключительной реакционной способностью радикалов Криги – соединений кислорода и углеводородных радикалов [41]. Прогнозируется, что он будет более эффективным, чем гидроксильный или озоновый. Исследования пока не вышли за пределы лабораторий, хотя полученные результаты уже подтверждают прогнозируемые характеристики [42, 43].

Аэрозоли вносят свой вклад в радиационный баланс планеты через процессы поглощения, отражения и рассеяния солнечного излучения. Однако, как показывают публикации последних лет, оптические характеристики органического аэрозоля исследованы недостаточно, начиная от показателя преломления вещества частиц и заканчивая коэффициентами поглощения и рассеяния [44, 45].

В состав аэрозолей входит большое количество опасных органических соединений, таких как ароматические углеводороды, хлор-, серо- и азотсодержащие вещества [46, 47]. Это определяет экологическую значимость их исследования. Изменение концентрации многих органических компонентов под влиянием человеческой деятельности может вызвать труднопредсказуемые изменения всей структуры атмосферных процессов [48]. Тем не менее масштабы

вклада антропогенных органических соединений в атмосферу до настоящего времени не определены.

Последовавшие после первого доклада МГЭИК интенсивные исследования, направленные на уточнение роли аэрозоля в атмосферных и радиационных процессах, выявили, что в данный момент совершенно недооценен вклад в состав аэрозольных частиц органической компоненты. В настоящее время изучение органического аэрозоля интенсивно проводится во всем мире. Исключение составляет территория России, для которой сведения о количестве, составе и пространственно-временной изменчивости органической составляющей атмосферного аэрозоля полностью отсутствуют. Поэтому в 2012 г. авторами статьи начат междисциплинарный проект СО РАН по исследованию условий образования и поведения органической составляющей аэрозоля в атмосфере над Сибирским регионом. Настоящая статья содержит первые данные, полученные в ходе реализации проекта.

Методы отбора и анализа проб

Исследования выполняются на самолете-лаборатории Ту-134 «Оптик», описание которого в базовом варианте имеется в [49]. Для отбора проб органического аэрозоля из атмосферы был изготовлен новый пробоотборник на основе штатного приемника воздушного давления. Он вынесен вперед и установлен в иллюминатор двери кабины пилота. Внутреннее сечение заборного устройства увеличено до 10 мм, канал выполнен из тефлона цилиндрического сечения 8 × 10 мм, оснащен вакуумными быстроразъемными соединениями (Kamozzi, Италия). Приобретен и смонтирован новый высокообъемный вакуумный безмасляный насос V-VTN 26 (Elmo Rietschle, Германия) с производительностью до 25 м³/ч. Изолировано дренажное отверстие для стока конденсата в кабине под форточкой второго пилота, расположенное по направлению пробоотборника, которое может являться внутренним источником загрязнения углеводородами (смазка). Для выявления возможного влияния на результаты измерений совместно с техническим летным персоналом отобраны и проанализированы образцы жидких расходных материалов, используемых в обслуживании самолета (гидравлическая жидкость гидроникойл FH-51, масло МС-8, керосин, дизельное топливо вспомогательной силовой установки).

Данные, полученные при анализе авиационных расходных материалов, рассмотрены ниже в обсуждении результатов. Размещение пробоотборников показано на рис. 1.

В зимне-весенний период 2013 г. с борта самолета-лаборатории Ту-134 «Оптик» проводился отбор проб атмосферных аэрозолей в районе Караканского Бора по правому берегу южной части Новосибирского водохранилища. Пробы отбирались в тропосферном слое 500–7000 м на армированные тефлоновые фильтровальные мембраны Grimm 1.113A со средним диаметром пор 0,8–1,2 мкм. Количество прокачанного через фильтр воздуха составило 7,2 м³ в январе, 7,5 м³ в феврале и 12,0 м³ в апреле 2013 г.



Рис. 1. Размещение пробоотборника аэрозоля на самолете-лаборатории Ту-134 «Оптик»

Отобранные пробы аэрозоля обрабатывались следующим образом: органическая часть с фильтра экстрагировалась хроматографическим ацетоном (1,5 см³) в ультразвуковой бане, затем концентрировалась в вакууме до 50 мкл с последующим анализом на хромато-масс-спектрометре.

Анализ аэрозольных проб осуществлялся на хромато-масс-спектрометрах Agilent 6890N (ИХКГ СО РАН) и Shimadzu QP 5050A (ИХН СО РАН).

Хроматографическое разделение экстрагированной органической части атмосферного аэрозоля происходило в капиллярной колонке универсального типа (HP-5MS) с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 30 м при линейном повышении температуры термостата колонки в ходе анализа от 50 до 250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Изотерма при начальной и конечной температуре составляла 3 и 45 мин соответственно.

Идентификацию углеводородов проводили с использованием библиотечных баз данных масс-спектров NIST, Wiley, а также путем сравнения времен удерживания эталонных соединений в модельных смесях.

Для обеспечения достоверности идентификации по таким же режимам проанализированы 2 модельные смеси и углеводородный концентрат нефти. Первая модельная смесь состояла только из *n*-алканов C₆–C₂₂, вторая модельная смесь включала в основном ароматические углеводороды: *n*-гексилбензол, нафталин, 1,6-диметилнафталин, 4-метилбифенил, фенантрен, 9-метилфенантрен, хризен, а также *n*-гексадекан. Это позволило использовать значения времен удерживания углеводородов для подтверждения достоверности идентификации, поскольку экспертная

оценка результатов идентификации по масс-спектрам с использованием библиотечных баз данных в ряде случаев бывает затруднена из-за значительного сходства масс-спектров различных классов углеводородов и других органических соединений.

На хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 5050A анализ проб проведен в двух режимах: Scan (полное сканирование всех отношений масс к заряду – *m/z*) и SIM (сканирование по отдельным ионам с выбранным отношением *m/z*).

Для регистрации масс-спектров в режиме SIM в программу было заложено 49 отношений *m/z*, которые соответствуют основным классам углеводородов (табл. 1).

Таблица 1

Отношение массы к заряду (*m/z*) основных классов углеводородов

Соединение	<i>m/z</i>
1	2
Алкены	55
Алканы нормального строения	57
Алканы изопренидного строения	183
Циклопентаны	69
Циклогексаны	83
Бицикланы	123
Трицикланы	191
Стераны (тетрацикланы)	217
Гопаны (пентацикланы)	191, 177
Алкилбензолы	91, 105, 119, 133
Дифенилы	154, 168
Аценафтены	153
Флуорены	165
Алкилнафталины	128, 142, 156, 170, 184
Алкилфенантрены	178, 192, 206, 220, 234

Окончание табл. 1

1	2
Тринафтобензолы (моноароматические стераны)	253
Мононафтофенантрены (триароматические стераны)	231
Симмонелиты	237, 252
Тиофены	112, 126, 140, 134, 147, 161
Бензтиофены	175, 189
Дибензтиофены	184, 198
Кислородсодержащие соединения (спирты, эфиры)	31, 45, 59, 72
Нормальные и разветвленные жирные кислоты	74, 87, 88, 101
Алифатические кислоты	60
Фенолы	107

Результаты и обсуждение

Алканы

Во всех пробах атмосферных аэрозолей идентифицированы алканы нормального (линейного) строения. Гомологический ряд алканов включает соединения от $C_{10}H_{22}$ до $C_{26}H_{54}$ (рис. 2, а, табл. 2).

В низкомолекулярной области во всех пробах присутствует «нафтенный горб», который свидетельствует о содержании смеси нафтенных углеводородов, не разделяющихся в условиях хроматографирования. Время элюирования «нафтенного горба» колеблется в интервале 15–25 мин.

Максимум в распределении *n*-алканов во всех пробах аэрозолей приходится на *n*-гексадекан (C_{16}). Предлагается, что высокое содержание гексадекана и наличие «нафтенного горба» в пробах аэрозолей — следствие загрязнения авиационными расходными материалами. В связи с этим проанализированы пробы авиационного керосина, гидравлической жидкости FH-51 и масла МС-8.

Установлено, что авиационный керосин не может являться причиной повышенной концентрации гексадекана в пробах аэрозоля, так как в авиационном керосине содержание *n*-алканов ограничено пентадеканом $C_{15}H_{32}$ (рис. 2, в).

На хроматограмме пробы масла МС-8 присутствует «нафтенный горб», однако время его элюирования отличается от проб аэрозолей и находится в интервале 30–50 мин (рис. 2, б). На фоне «нафтенного горба» расположены хроматографические пики, время удерживания которых не совпадает с временами удерживания *n*-алканов.

В то же время в пробе гидравлической жидкости на масс-фрагментограмме присутствует «нафтенный горб», время удерживания которого совпадает с таковым в пробах аэрозолей (рис. 2, г).

Вероятно, причиной повышенной концентрации гексадекана являлась смазка дренажного отверстия стока конденсата в кабине под форточкой второго пилота, которое впоследствии было изолировано. Поэтому для корректного представления источника появления *n*-алканов в атмосфере концентрация C_{16} в составе *n*-алканов не учитывалась (табл. 2).

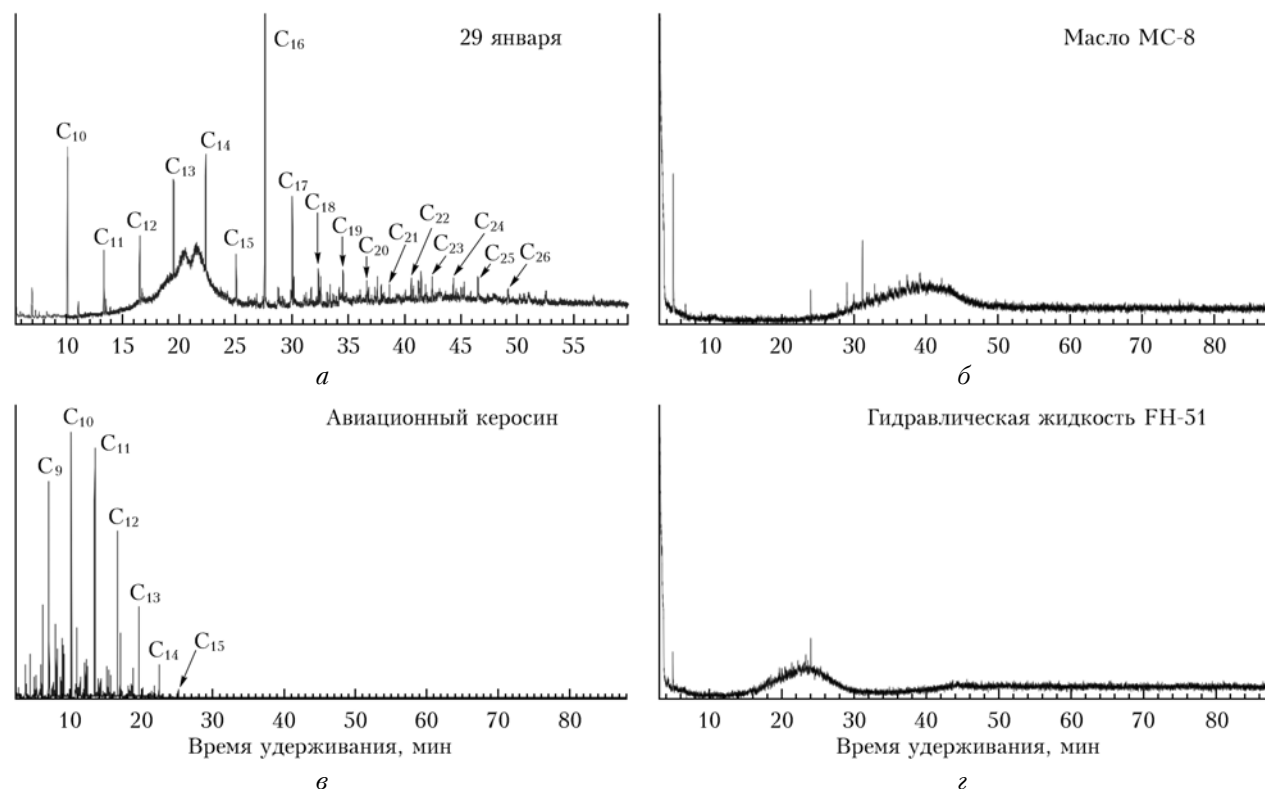


Рис. 2. Типичная масс-фрагментограмма *n*-алканов (m/z 57) атмосферных аэрозолей (а) и авиационных расходных материалов (б–г)

Таблица 2

Содержание *n*-алканов в пробах атмосферных аэрозолей (2013 г.)

<i>n</i> -Алкан	Содержание в пробе, % отн.		
	29.01	27.02	09.04
Декан (C ₁₀ H ₂₂)	32,8	17,9	9,4
Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	3,0	2,2	0,9
Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	3,2	2,0	1,2
Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)	4,6	3,4	0,6
Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	5,6	5,9	1,7
Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)	2,2	1,9	0,8
Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆)	5,0	5,8	4,2
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	1,7	3,4	5,9
Нонадекан (C ₁₉ H ₄₀)	1,5	1,6	7,2
Эйкозан (C ₂₀ H ₄₂)	1,1	2,5	7,2
Генэйкозан (C ₂₁ H ₄₄)	0,8	1,9	4,1
Докозан (C ₂₂ H ₄₆)	1,1	2,0	2,7
Трикозан (C ₂₃ H ₄₈)	1,2	2,2	1,8
Тетракозан (C ₂₄ H ₅₀)	1,1	1,9	1,6
Пентакозан (C ₂₅ H ₅₂)	1,1	3,2	1,1
Гексакозан (C ₂₆ H ₅₄)	0,5	2,2	0,6
Индекс <i>CPI</i>	0,2	0,3	0,3
$\frac{\sum(C_{10}-C_{22})}{\sum(C_{23}-C_{26})}$	13,1	5,0	5,4

Среди алканов нормального строения в аэрозольных пробах, отобранных в зимнее время, в максимальных концентрациях содержится тетрадекан (C₁₄H₃₀), гептадекан (C₁₇H₃₆) – в концентрациях, близких к максимальным. В апрельской пробе аэрозоля максимум содержания смещен в более высокомолекулярную область и приходится на углеводороды состава C₁₈–C₂₀. Отсутствие в аэрозолях *n*-алканов с числом атомов углерода в молекуле более 27, возможно, связано с тем, что пробы аэрозоля отобраны в зимнее и весеннее время, когда вегетационный период растительности находится в неактивной фазе.

Авторами [50] предлагается рассматривать *n*-алканы как маркеры определенного типа источника. Так, источником появления в атмосфере *n*-алканов с 27–33 атомами углерода в молекуле являются природные объекты, тогда как источником *n*-алканов с числом атомов углерода менее 23 – антропогенная деятельность человека. Источник *n*-алканов C₂₃–C₂₆ может быть как природным, так и антропогенным.

С учетом этого предположения рассчитано отношение суммарного содержания низкомолекулярных *n*-алканов C₁₁–C₂₂ к суммарному содержанию высокомолекулярных *n*-алканов C₂₃–C₂₆ (см. табл. 2). Высокие значения этого отношения свидетельствуют о доминировании в составе *n*-алканов аэрозолей низкомолекулярных гомологов.

Также для определения типа источника *n*-алканов в атмосфере используется индекс нечетности *CPI* (в иностранной литературе – carbon preference index), который рассчитывается по формуле [50]:

$$CPI = 0,5 \left(\sum_i^z C_{o_i} / \sum_{i-1}^{z-1} C_{e_i} + \sum_i^z C_{o_i} / \sum_{i+1}^{z+1} C_{e_i} \right),$$

где C_o – концентрации *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода от *i* до *z*; C_e – концентрации *n*-алканов с четным числом атомов углерода.

Значения индекса *CPI* для всех проб аэрозоля воздуха существенно меньше единицы (см. табл. 2), отсюда можно сделать вывод что *n*-алканы появились в атмосфере из антропогенных источников.

В работах [51, 52] показано, что в листьях растений доминируют концентрации $C_{\text{неч}}$, в то время как в автомобильных выхлопах преобладают концентрации четных гомологов. Если величина *CPI* выше трех, то источником углеводородов является биологический материал, если *CPI* близок к единице, то присутствие *n*-алканов в атмосфере определяется процессами неполного сгорания топлив [50, 53]. Критерием оценки интенсивности источника является концентрация какого-либо углеводорода. В работе [50] показано, что присутствие C₂₇, C₂₉, C₃₁ и C₃₃ – маркер механического повреждения поверхности листьев; C₂₉ и C₃₁ – лесных природных пожаров; C₂₃ и C₂₅ – сжигания растительности; C₂₁ и C₂₂ – автомобильных выхлопов; C₁₀ – нефтепродуктов и C₁₉ – смазочного масла и дизельного топлива. Таким образом, *n*-алканы с 27 атомами углерода, вероятно, имеют биогенное происхождение, с 23–26 представляют смешанную группу биогенных и антропогенных источников, а с 10–19 характерны для антропогенных источников. Данная классификация, безусловно, не является однозначной, поскольку легкие углеводороды также встречаются среди продуктов растительного метаболизма [40, 46], а тяжелые обнаруживаются в составе нефтепродуктов.

Циклоалканы (цикланы)

В январской и апрельской пробах аэрозоля присутствуют гомологические ряды алкилциклогексанов с числом атомов углерода в молекуле от 16 до 23 (рис. 3 и 4). В февральской пробе идентифицированы только алкилциклогексановы состава C₂₀, C₂₁. Идентификацию циклогексанов проводили путем сравнения времен удерживания этих соединений в концентрате нефтяных углеводородов, использованном в качестве эталона сравнения, и по библиотекам масс-спектров.

Молекулярно-массовые распределения алкилциклогексанов январской и апрельской проб имеют схожий характер. В этих пробах в максимальной концентрации содержится алкилциклогексан C₁₉ (см. рис. 4).

В апрельской пробе аэрозоля присутствуют пентациклические алканы (гопаны) состава C₂₉–C₃₀ (рис. 5). В январской и февральской пробах гопаны не обнаружены. Их идентификация проведена путем сравнения времен удерживания анализируемой пробы и пробы концентрата углеводородов, выделенных из нефти, а также масс-спектров пентациклических соединений в библиотечных базах с полученными масс-спектрами на хроматограмме.

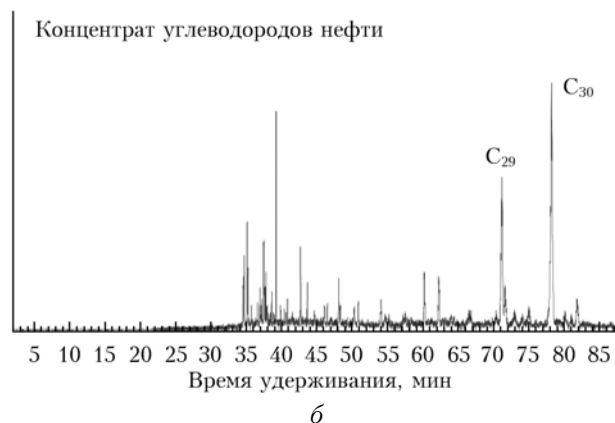
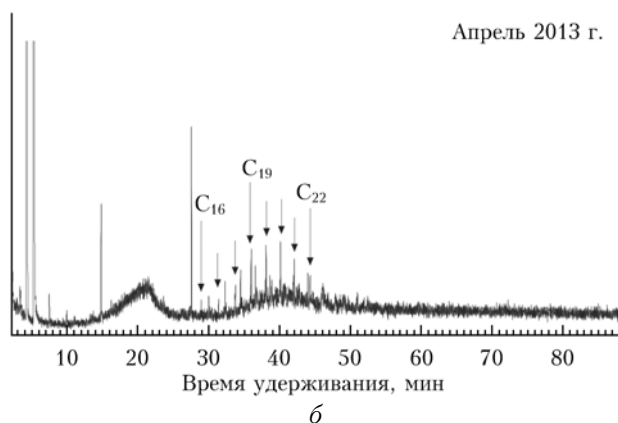
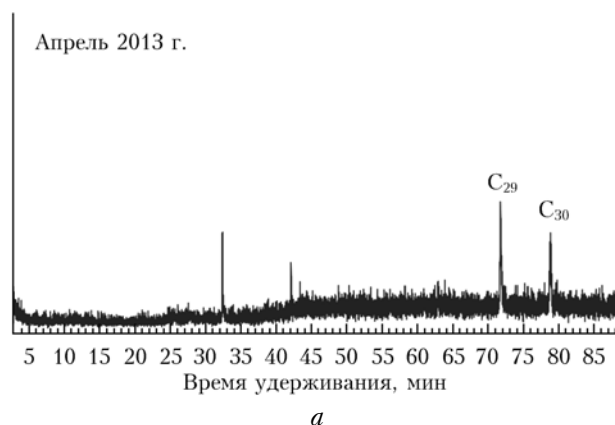
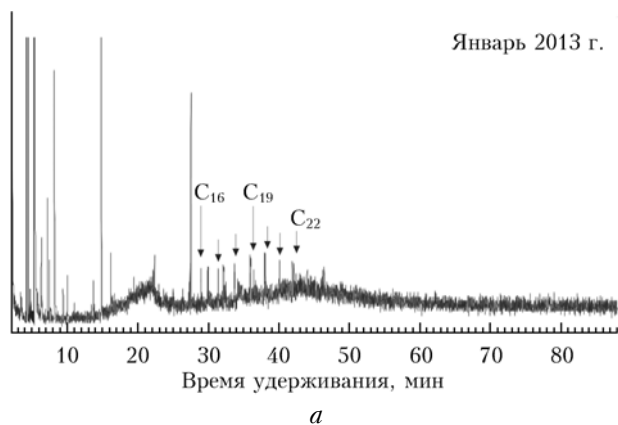


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы циклогексанов (m/z 83) проб аэрозоля

Рис. 5. Масс-фрагментогаммы пентациклических циклоhexанов (m/z 191) апрельской пробы аэрозоля (*a*) и углеводородного концентрата нефти (*б*)

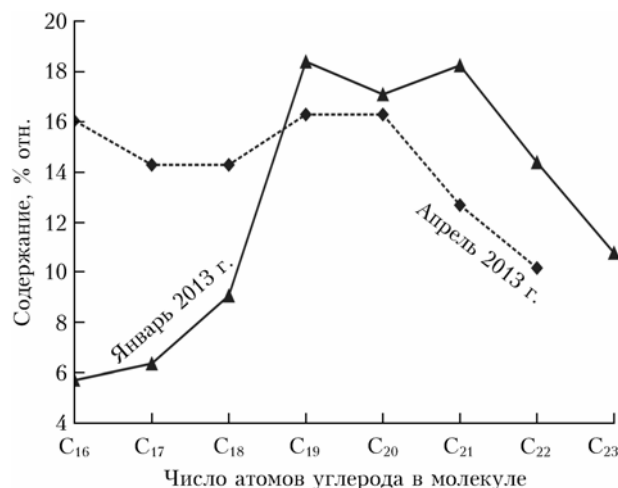


Рис. 4. Молекулярно-массовые распределения алкилциклогексанов в пробах аэрозоля

Наличие алкилциклогексанов во всех пробах аэрозолей и состав пентациклов в апрельской пробе аэрозоля, аналогичный таковому в нефти, позволяют предположить, что их присутствие в атмосфере, так же как и присутствие *n*-алканов C_{11} – C_{22} , обусловлено антропогенными источниками.

Алкилбиароматические углеводороды (алкилнафталины)

Среди алкилбиароматических углеводородов в пробах аэрозоля, отобранных в 2013 г., идентифицированы (рис. 6, *a*): голаядерный нафталин (пик 1), 2-метилнафталин (пик 2), 1-метилнафталин (пик 3), 2,7-, 2,6-, 1,7-диметилнафталины (пик 4), 1,3-диметилнафталин (пик 5), 1,6-диметилнафталин (пик 6) и 2,3-диметилнафталин (пик 7). Триметилнафталины не обнаружены.

Для идентификации этих соединений использованы данные по временам удерживания концентрата углеводородов нефти и модельной смеси, состоящей из углеводородов нефти, используемых в качестве эталона, и библиотек масс-спектров.

Среди алкилбиароматических углеводородов аэрозолей голаядерный нафталин преобладает в содержании над его метил- и диметилзамещенными гомологами (рис. 7). Среди замещенных гомологов количество метилнафталинов выше содержания диметилнафталинов.

В керосине, так же как и в пробах аэрозолей, алкилнафталины представлены голаядерным нафталином и его замещенными гомологами. Отличием пробы керосина от проб аэрозолей являются наличие в керосине триметилнафталинов и иной характер молекулярно-массового распределения всего ряда

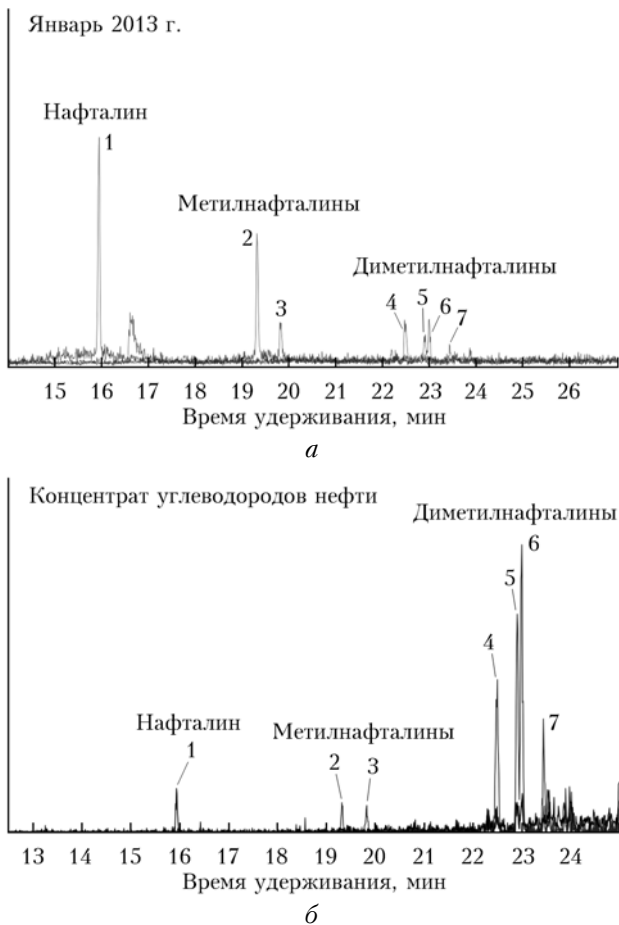


Рис. 6. Типичная масс-фрагментограмма алкилнафталинов (m/z 128, 142, 156, 170) атмосферных аэрозолей (а) и углеводородного концентрата нефти (б)

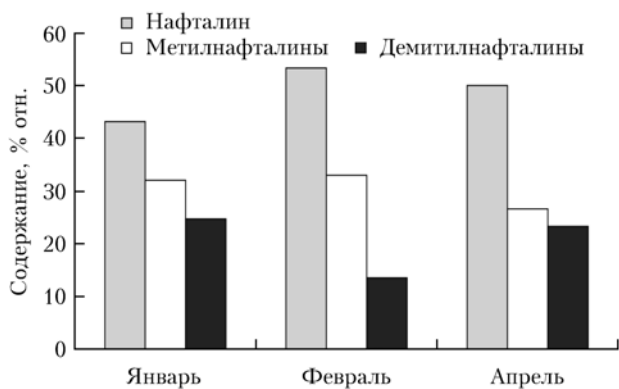


Рис. 7. Групповой состав алкилбиароматических углеводородов проб аэрозоля (2013 г.)

алкилнафталинов. В пробах масла МС-8 и гидравлической жидкости FH 51 алкилнафталины не обнаружены.

Наличие алкилнафталинов в пробах аэрозоля, так же как и насыщенных циклических углеводородов, обусловлено антропогенными источниками. Схожесть группового состава алкилнафталинов зимних и весенней проб свидетельствует о его постоянстве независимо от сезона.

Алкилтриароматические углеводороды (алкилфенантрены)

Соединения ряда фенантрена в отобранных пробах аэрозолей представлены (рис. 8, а) голоядерным фенантrenom (пик 1) и его метилзамещенными изомерами: 3-метилфенантrenom (пик 2), 2-метилфенантrenom (пик 3), 9-метилфенантrenom (пик 4) и 1-метилфенантrenom (пик 5). Идентификацию алкилтриароматических углеводородов проводили аналогично идентификации алкилбиаренов.

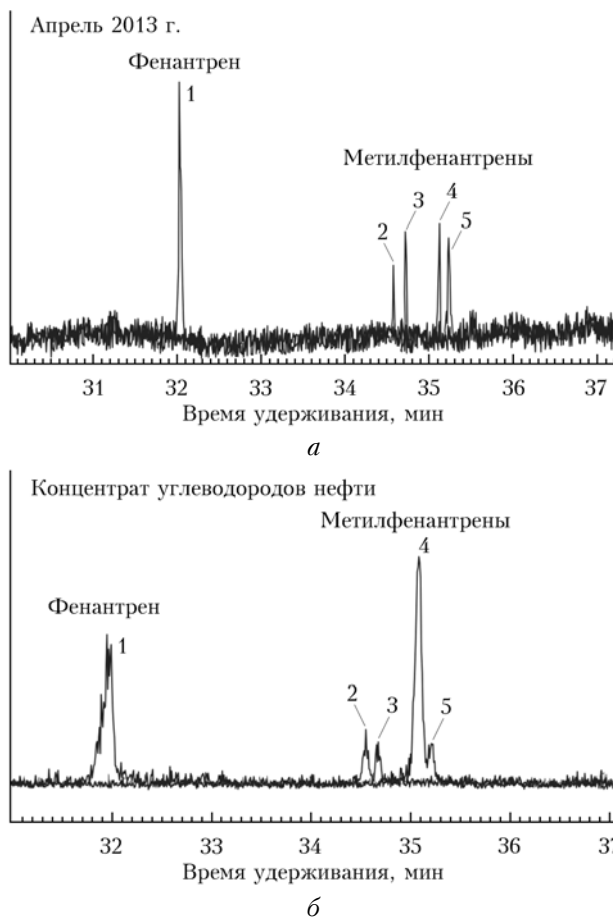


Рис. 8. Типичная масс-фрагментограмма алкилфенантронов (m/z 178, 192, 206, 220) атмосферных аэрозолей (а) и углеводородного концентрата нефти (б)

В январской и февральской пробе аэрозоля количество фенантрена преобладает над содержанием метилфенантронов в 1,3 и в 1,1 раза соответственно (рис. 9). В апрельской пробе аэрозоля метилфенантронов содержатся в 1,4 раза больше, чем фенантрена.

В пробе керосина из алкилфенантронов присутствует только голоядерный фенантрен. В пробах масла МС-8 и гидравлической жидкости алкилфенантроны не обнаружены.

Присутствие алкилфенантронов подтверждает предположение об антропогенном источнике органических компонентов в атмосферном аэрозоле. Различия в групповом составе алкилфенантронов зимних

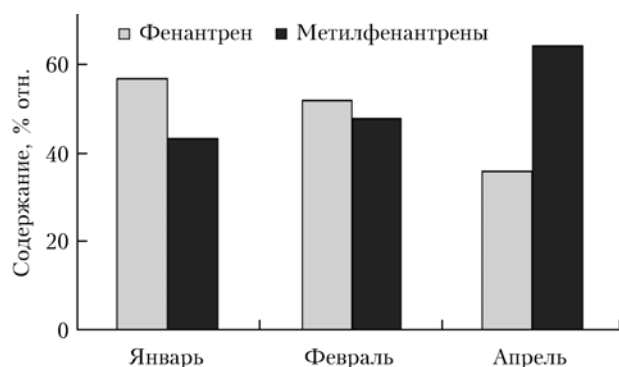


Рис. 9. Групповой состав алкилтриароматических углеводородов проб аэрозолей (2013 г.)

и весенней проб аэрозоля свидетельствуют о сезонной изменчивости содержания этих углеводородов.

Проведенная идентификация соединений, обнаруженных в атмосферном аэрозоле над югом Западной Сибири, во многом совпадает с данными, полученными для других регионов [54–56]. Это говорит об универсальности образования частиц в атмосфере. При большем количестве отобранных проб, возможно, нам удастся выявить и региональные особенности.

Заключение

Исследование состава органических компонентов атмосферного аэрозоля, отобранного в зимне-весенний период 2013 г. на высоте 500–7000 м над южной частью Новосибирского водохранилища, показало, что состав, распределение идентифицированных алканов нормального строения и значения индекса *CPI*, рассчитанного на их основе, соотношение низкомолекулярных и высокомолекулярных *n*-алканов, а также наличие цикланов и алкиларенов указывают на антропогенный источник их появления в составе атмосферных аэрозолей.

Впервые в составе атмосферных аэрозолей Западной Сибири обнаружены циклические насыщенные и алкилароматические углеводороды.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 4, программы ОНЗ РАН № 5, междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН № 35, 70 и 131, грантов РФФИ № 11-05-93118, 14-05-00526 и 14-05-00590.

- Zaveri R.A., Shaw W.J., Cziczo D.J., Schmid B., Ferrare R.A., Alexander M.L., Alexandrov M., Alvarez R.J., Arnott W.P., Atkinson D.B., Baidar S., Banta R.M., Barnard J.C., Beranek J., Berg L.K., Brechtel F., Brewer W.A., Cahill J.F., Cairns B., Cappa C.D., Chand D., China S., Comstock J.M., Dubey M.K., Easter R.C., Erickson M.H., Fast J.D., Floerchinger C., Flowers B.A., Fortner E., Gaffney J.S., Gilles M.K., Gorkowski K., Gustafson W.I., Gyawali M., Hair J., Hardesty R.M., Harworth J.W., Herndon S., Hiranuma N., Hostetler C., Hubbe J.M., Jayne J.T., Jeong H., Jobson B.T., Kassinov E.I., Kleinman L.I., Kluzek C., Knighton B., Kolesar K.R., Kuang C., Kubátová A., Langford A.O., Laskin A., Laulainen N., Marchbanks R.D., Mazzoleni C., Mei F., Moffet R.C., Nelson D., Obland M.D., Oetjen H., Onasch T.B., Ortega I., Ottaviani M., Pekour M., Pra-

- ther K.A., Radney J.G., Rogers R.R., Sandberg S.P., Sedlacek A., Senff C.J., Senum G., Setyan A., Shilling J.E., Shrivastava M., Song C., Springston S.R., Subramanian R., Suski K., Tomlinson J., Volkamer R., Wallace H.W., Wang J., Weickmann A.M., Worsnop D.R., Yu X.-Y., Zelenyuk A., Zhang Q. Overview of the 2010 Carbonaceous Aerosols and Radiative Effects Study (CARES) // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 16. P. 7647–7687.
- Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. 351 с.
- Кондратьев К.Я. Аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы. 2. Прямое и косвенное воздействие на климат // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15, № 4. С. 301–320.
- 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.
- Elsasser M., Crippa M., Orasche J., DeCarlo P.F., Oster M., Pitz M., Cyrys 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.
- Ge X., Wexler A.S., Clegg S.L. Atmospheric amines – Part 1. A review // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 3. P. 524–545.
- 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.
- 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.
- Kim K.H., Sekiguchi K., Kudo S., Kinoshita M., Sakamoto K. Carbonaceous and ionic components in ultrafine and fine particles at four sampling sites in the vicinity of roadway intersection // *Atmos. Environ.* 2013. V. 74. P. 83–92.
- Pio C., Cerqueira M., Harrison R.M., Nunes T., Mirante F., Alves C., Oliveira C., de la Campa A.S., Artiñano B., Matos M. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 34. P. 6121–6132.
- Hering M.F., DeCarlo P.F., Chirico R., Tritscher T., Clairotte M., Mohr C., Crippa M., Slowik J.G., Pfaffenberger L., Dommen J., Weingartner E., Prevot A.S.H., Baltensperger U. A new method to discriminate secondary organic aerosols from different sources using high-resolution aerosol mass spectra // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 4. P. 2189–2203.
- Perrone M.R., Piazzalunga A., Prato M., Carofalo I. Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 39. P. 7470–7477.
- Zhang X., Liu J., Parker E.T., Hayes P.L., Jimenez J.L., de Gouw J.A., Flynn J.H., Grossberg N., Lefer B.L., Weber R.J. On the gas-particle partitioning of soluble organic aerosol in two urban atmospheres with contrasting emissions: 1. Bulk water-soluble organic carbon // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117. D00V16. DOI: 10.1029/2012JD017908.

14. Zhang X., Liu Z., Hecobian A., Zheng M., Frank N.H., Edgerton E.S., Weber R.J. Spatial and seasonal variations of fine particle water-soluble organic carbon (WSOC) over the southeastern United States: implications for secondary organic aerosol formation // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 14. P. 6593–6607.
15. Ziemba L.D., Griffi R.J., Whitlow S., Talbot R.W. Characterization of water-soluble organic aerosol in coastal New England: Implications of variations in size distribution // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 39. P. 7310–7329.
16. Pöhlker Ch., Wiedemann K.T., Sinha B., Shiraiwa M., Gunthe S.S., Smith M., Su H., Artaxo P., Chen Q., Cheng Y., Elbert W., Gilles M.K., Kilcoyne A.L.D., Moffet R.C., Weigand M., Martin S.T., Pöschl U., Andreae M.O. Biogenic Potassium Salt Particles as Seeds for Secondary Organic Aerosol in the Amazon // *Science*. 2012. V. 337, N 6098. P. 1075–1078.
17. McNeill V.F., Grannas A.M., Abbott J.P.D., Ammann M., Ariya P., Bartels-Rausch T., Domine F., Donaldson D.J., Guzman M.I., Heger D., Kahan T.F., Klan P., Masclin S., Toubin C., Voisin D. Organics in environmental ices: sources, chemistry, and impacts // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 20. P. 9653–9678.
18. Burrows S.M., Hoose C., Pöschl U., Lawrence M.G. Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust? // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13, N 1. P. 245–267.
19. Ervens B., Wang Y., Eagar J., Leitch W.R., Macdonald A.M., Valsaraj K.T., Herckes P. Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water: the role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13, N 10. P. 5117–5135.
20. Lee D.Y., Wexler A.S. Atmospheric amines – Part III: Photochemistry and toxicity // *Atmos. Environ.* 2013. V. 71. P. 95–103.
21. Park J.-H., Goldstein A.H., Timkovsky J., Fares S., Weber R., Karlik J., Holzinger R. Active Atmosphere–Ecosystem Exchange of the Vast Majority of Detected Volatile Organic Compounds // *Science*. 2013. V. 341, N 6146. P. 643–647.
22. Doyle G.J. Self-nucleation in the sulfuric acid-water system // *J. Chem. Phys.* 1961. N 35. P. 795–799.
23. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.M., Birmili W., McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35, N 2. P. 143–176.
24. Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42, N 16. P. 3593–3624.
25. Kiendler-Scharr A., Wildt J., Dal Maso M., Hohaus T., Kleist E., Mentel T.F., Tillmann R., Uerlings R., Schurr U., Wahner A. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions // *Nature (Gr. Brit.)*. 2009. V. 461, N 7262. P. 381–383.
26. Pierce J.R., Riipinen I., Kulmala M., Ehn M., Petäjä T., Junninen H., Worsnop D.R., Donahue N.M. Quantification of the volatility of secondary organic compounds in ultrafine particles during nucleation events // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11, N 17. P. 9019–9036.
27. Ortega I.K., Suni T., Boy M., Gronholm T., Manninen H.E., Nieminen T., Ehn M., Junninen H., Hakola H., Hellen H., Valmari T., Arvela H., Zegelin S., Hughes D., Kitchen M., Cleugh H., Worsnop D.R., Kulmala M., Kerminen V.-M. New insights into nocturnal nucleation // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 9. P. 4297–4312.
28. Liu S., Day D.A., Shields J.E., Russell L.M. Ozone-driven daytime formation of secondary organic aerosol containing carboxylic acid groups and alkane groups // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11, N 16. P. 8321–8341.
29. Wang H.L., Huang D., Zhang X., Zhao Y., Chen Z.M. Understanding the aqueous phase ozonolysis of isoprene: distinct product distribution and mechanism from the gas phase reaction // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 15. P. 7187–7198.
30. Barnum T.J., Medeiros N., Hinrichs R.Z. Condensed-phase versus gas-phase ozonolysis of catechol: A combined experimental and theoretical study // *Atmos. Environ.* 2012. V. 55, N 1. P. 98–106.
31. Kiendler-Scharr A., Andres S., Bachner M., Behnke K., Broch S., Hofzumahaus A., Holland F., Kleist E., Mentel T.F., Rubach F., Springer M., Steitz B., Tillmann R., Wahner A., Schnitzler J.-P., Wildt J. Isoprene in poplar emissions: effects on new particle formation and OH concentrations // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 2. P. 1021–1030.
32. Epstein S.A., Nizkorodov S.A. A comparison of the chemical sinks of atmospheric organics in the gas and aqueous phase // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 17. P. 8205–8222.
33. Eddingsas N.C., Loza C.L., Yee L.D., Chan M., Schilling K.A., Chhabra P.S., Seinfeld J.H., Wennberg P.O. α -pinene photooxidation under controlled chemical conditions. Part 2: SOA yield and composition in low- and high-NO_x environments // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 16. P. 7413–7427.
34. Rollins A.W., Browne E.C., Min K.-E., Pusede S.E., Wooldridge P.J., Gentner D.R., Goldstein A.H., Liu S., Day D.A., Russell L.M., Cohen R.C. Evidence for NO_x Control over Nighttime SOA Formation // *Science*. 2012. V. 337, N 6099. P. 1210–1212.
35. Liu Ch., Chu B., Liu Y., Ma Q., Ma J., He H., Li J., Hao J. Effect of mineral dust on secondary organic aerosol yield and aerosol size in α -pinene/NO_x photo-oxidation // *Atmos. Environ.* 2013. V. 77. P. 781–789.
36. Riccobono F., Rondo L., Sipila M., Barmet P., Curtius J., Dommen J., Ehn M., Ehrhart S., Kulmala M., Kurten A., Mikkila J., Paasonen P., Petäjä T., Weingartner E., Baltensperger U. Contribution of sulfuric acid and oxidized organic compounds to particle formation and growth // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 20. P. 9427–9439.
37. Gensch I., Laumer W., Stein O., Kammer B., Hohaus T., Saathoff H., Wegener R., Wahner A., Kiendler-Scharr A. Temperature dependence of the kinetic isotope effect in *b*-pinene ozonolysis // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. D20301. DOI: 10.1029/2011JD016084.
38. Day M.C., Pandis S.N. Predicted changes in summertime organic aerosol concentrations due to increased temperatures // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 36. P. 6546–6556.
39. Chu B., Hao J., Takekawa H., Li J., Wang K., Jiang J. The remarkable effect of FeSO₄ seed aerosols on secondary organic aerosol formation from photooxidation of α -pinene/NO_x and toluene/NO_x // *Atmos. Environ.* 2012. V. 55, N 1. P. 26–34.
40. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
41. Welz O., Savee J.D., Osborn D.L., Vasu S.S., Percival C.J., Shallcross D.E., Taatjes C.A. Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH₂OO) Formed by Reaction of CH₂I with O₂ // *Science*. 2012. V. 335, N 6065. P. 204–207.
42. Su Y.-T., Huang Y.-H., Witek H.A., Lee Y.-P. Infrared Absorption Spectrum of the Simplest Criegee Intermediate CH₂OO // *Science*. 2013. V. 340, N 6129. P. 174–176.

43. Taatjes C.A., Welz O., Eskola A.J., Savee J.D., Scheer A.M., Shallcross D.E., Rotavera B., Lee E.P.F., Dyke J.M., Mok D.K.W., Osborn D.L., Percival C.J. Direct Measurements of Conformer-Dependent Reactivity of the Criegee Intermediate CH_3CHOO // *Science*. 2013. V. 340, N 6129. P. 177–180.
44. Cappa C.D., Che D.L., Kessler S.H. et al. Variations in organic aerosol optical and hygroscopic properties upon heterogeneous OH oxidation // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. D15203. DOI: 10.1029/2010JD015435.
45. Zhong M., Jang M. Light absorption coefficient measurement of SOA using a UV-Visible spectrometer connected with an integrating sphere // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 25. P. 4263–4271.
46. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 2001. 352 с.
47. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42, N 13. P. 2895–2921.
48. Fowler D., Pilegaard K., Sutton M.A., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjorring J.K., Granier C., Nefel A., Isaksen I.S.A., Lajo P., Maione M., Monks P.S., Burkhardt J., Daemmgen U., Neirynck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J.P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T.N., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J.N., Horvath L., Loreto F., Niinemets U., Palmer P.I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M.W., Vesala T., Skiba U., Brüggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M.C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N., Erisman J.W. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43, N 33. P. 5193–5267.
49. 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., Сицицын Д.С., Толмачев Г.Н., Филиппов Д.В., Фофанов А.В., Чернов Д.Г., Шаманаев В.С., Шмаргунов В.П. Самолет-лаборатория Ту-134 «Оптик» // *Оптика атмосф. и океана*. 2011. Т. 24, № 9. С. 805–816.
50. 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.
51. 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. Technol.* 1993. V. 27, N 13. P. 2700–2711.
52. 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. Technol.* 1993. V. 27, N 13. P. 2736–2744.
53. 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.
54. Hayes P.L., Ortega A.M., Cubison M.J., Froyd K.D., Zhao Y., Cliff S.S., Hu W.W., Toohey D.W., Flynn J.H., Lefer B.L., Grossberg N., Alvarez S., Rappenglück B., Taylor J.W., Allan J.D., Holloway J.S., Gilman J.B., Kuster W.C., de Gouw J.A., Massoli P., Zhang X., Liu J., Weber R.J., Corrigan A.L., Russell L.M., Isaacman G., Worton D.R., Kreisberg N.M., Goldstein A.H., Thalmann R., Waxman E.M., Volkamer R., Lin Y.H., Surratt J.D., Kleindienst T.E., Offenberg J.H., Dusanter S., Griffith S., Stevens P.S., Brioude J., Angevine W.M., Jimenez J.L. Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign // *J. Geophys. Res.* 2013. V. 118, N 16. P. 9233–9257. DOI: 10.1002/jgrd.50530.
55. Crippa M., Canonaco F., Slowik J.G., Haddad I.El., DeCarlo P.F., Mohr C., Heringa M.F., Chirico R., Marchand N., Temime-Roussel B., Abidi E., Poulain L., Wiedensohler A., Baltensperger U., Prevot A.S.H. Primary and secondary organic aerosol origin by combined gas-particle phase source apportionment // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13, N 16. P. 8411–8426.
56. Yee L.D., Craven J.S., Loza C.L., Schilling K.A., Ng N.L., Canagaratna M.R., Ziemann P.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Effect of chemical structure on secondary organic aerosol formation from C_{12} alkanes // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13, N 21. P. 11121–11140.

N.G. Voronetskaya, G.S. Pevneva, A.K. Golovko, A.S. Kozlov, M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, D.V. Simonenko, G.N. Tolmachev. **Hydrocarbon composition of tropospheric aerosol in the south of West Siberia.**

In this paper, some methodical aspects of airborne sampling of aerosol particles, extraction of organic matter from aerosol samples, and identification of organic compounds are discussed. The investigation of a possible influence of aviation fuel and lubricants (kerosene, oil, hydraulic fluid) on measurement data has been performed. The composition of organic particulate matter sampled during winter and spring 2013 in the 500–7000 m atmospheric layer over Karakan Pine Forest located near the shore of Novosibirsk reservoir has been analyzed. The following compounds were identified: *n*-alkanes, cyclanes, and alkylarenes. For the first time in the particulate matter sampled in West Siberia the saturated cyclic and alkyl aromatic hydrocarbons have been revealed.