



Международная конференция “Физика атмосферы и климата”



Г.В. Симонова, А.Е. Давыдкина, А.Н. Маркелова



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

**Определение доминирующих источников
загрязнения воздуха в Академгородке г. Томска
на основе содержания углерода, азота и их
изотопных характеристик в атмосферном
аэрозоле, мхах и лишайниках**



ИМКЭС СО РАН

Основные направления научной деятельности:

- научные и технологические основы мониторинга и моделирования климатических и экосистемных изменений под воздействием природных и антропогенных факторов;
- научные основы создания новых приборов, элементов и материалов для контроля окружающей среды.

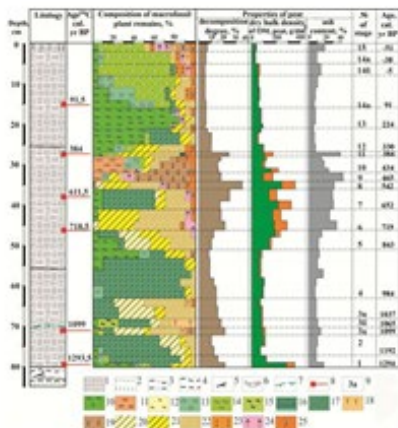
Масс-спектрометрия изотопных отношений легких элементов (IRMS)

- позволяет определять изотопный состав лёгких элементов (H, C, N, O, S) в твёрдых, жидких и газообразных образцах

1. Изотопный масс-спектрометр DELTA V Advantage для определения изотопных отношений (Thermo Fisher Scientific);
2. Квадрупольный масс-спектрометр;
3. Газовый хроматограф TRACE GC ULTRA;
4. Система газораспределения ConFlo IV.
5. GasBench II – система исследования карбонатов и водных образцов;
6. Элементный анализатор Flash 2000.



Возможности применения IRMS



Науки о Земле



Археология,
палеонтология



Допинг контроль



Биология и экология



Аутентичность
продуктов питания
и напитков



Медицина.
Контроль лекарств и
наркотиков



Одним из важнейших объектов окружающей среды является атмосферный воздух, загрязнение воздуха является серьезной мировой экологической угрозой. А одним из значимых с точки зрения контроля качества воздуха загрязнителем является атмосферный аэрозоль.*

Цель работы - определение доминирующих источников возникновения углеродо- и азотосодержащих частиц атмосферного аэрозоля в Академгородке г.Томска с использованием анализа отношений стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и азота $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

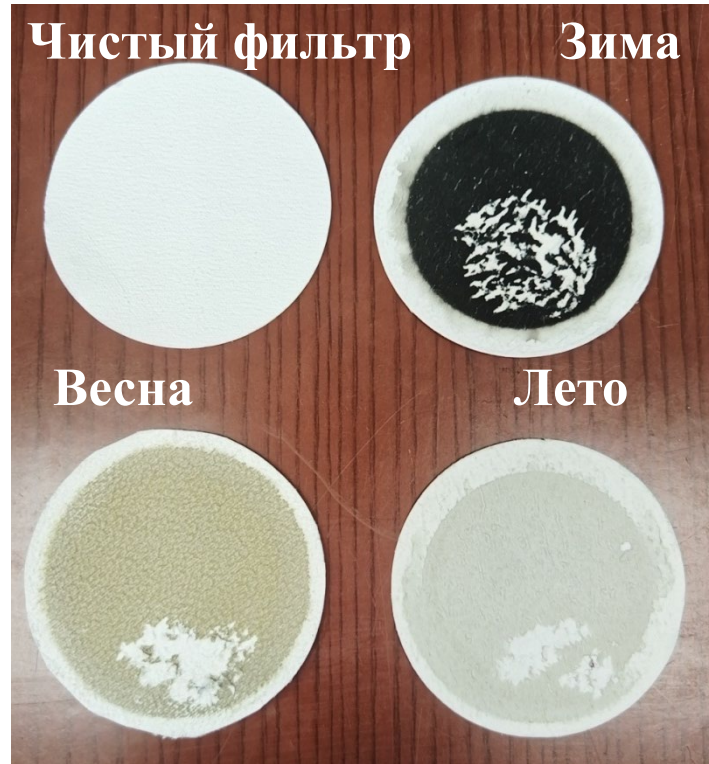


*Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: a view through carbon isotopes // Combust. Theor. Model. 2006. V. 10. P. 831–841.
<https://doi.org/10.1080/13647830600720264>

Объект исследования – атмосферный аэрозоль, эпифитные мхи и лишайники



Вихревая воздуходувка
ERSTEVAK – EVL22/11



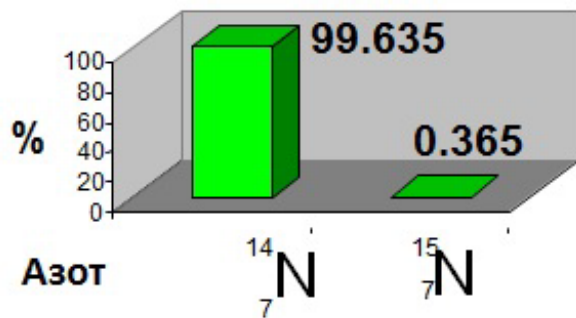
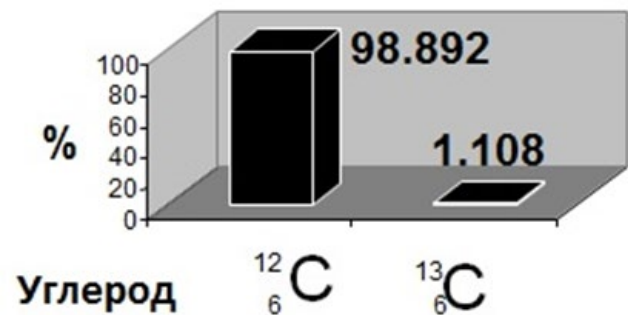
Стекловолоконные фильтры
с образцами атмосферного аэрозоля



Эпифитные мхи и лишайники

Предмет исследования – отношение стабильных изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) и азота ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Природная распространенность стабильных изотопов углерода и азота

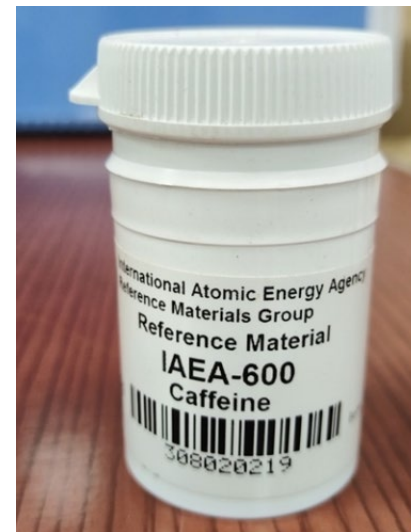


Значения изотопного состава вычисляются по формуле:

$$\delta^n X = \left[\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000, \text{‰}$$

где $\delta^n X$ – это изотопы ^{13}C и ^{15}N ;

R_{sample} и R_{standard} – отношения тяжёлого изотопа к легкому в образце и стандарте соответственно.



IAEA-600 Caffeine
(МАГАТЭ)

$\delta^{13}\text{C} = -27,771 \pm 0,043 \text{‰}$;
 $\delta^{15}\text{N} = +1,00 \pm 0,04 \text{‰}$



ЕМА-P2

(Elemental Microanalysis)

$\delta^{13}\text{C} = -28,19 \pm 0,14 \text{‰}$;

$\delta^{15}\text{N} = -1,7 \pm 0,19 \text{‰}$;

$\text{C}\% = 68,35 \pm 0,28\%$;

$\text{N}\% = 7,46 \pm 0,1\%$.

Результаты изотопного анализа значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ атмосферного аэрозоля

Таблица 1 - Средние значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$.

	Среднее за год	Зима	Весна	Лето	Осень
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$-26,7 \pm 0,8$	$-25,9 \pm 0,5$	$-26,5 \pm 1,0$	$-27,1 \pm 0,3$	$-27,1 \pm 0,6$
$\delta^{15}\text{N}$, ‰	$6,2 \pm 4,9$	$1,8 \pm 2,5$	$3,7 \pm 4,5$	$7,5 \pm 3,2$	$10,7 \pm 3,6$

Стандартное отклонение для трех последовательных измерений:

для $\delta^{13}\text{C} \leq \pm 0,2$ ‰;

для $\delta^{15}\text{N} \leq \pm 0,4$ ‰.

Обнаружены вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$, связанные с сезонными изменениями от разных источников аэрозольных частиц.

Статистические характеристики величины $\delta^{13}\text{C}$ аэрозоля

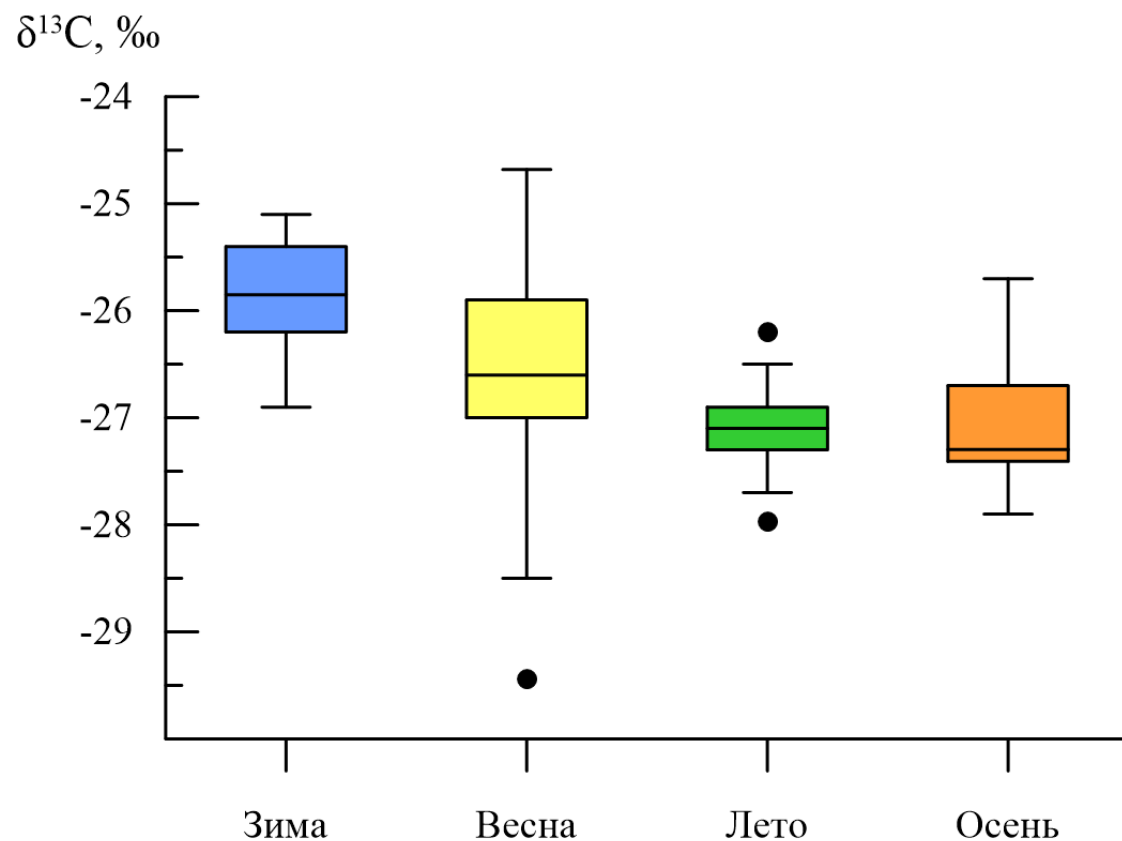
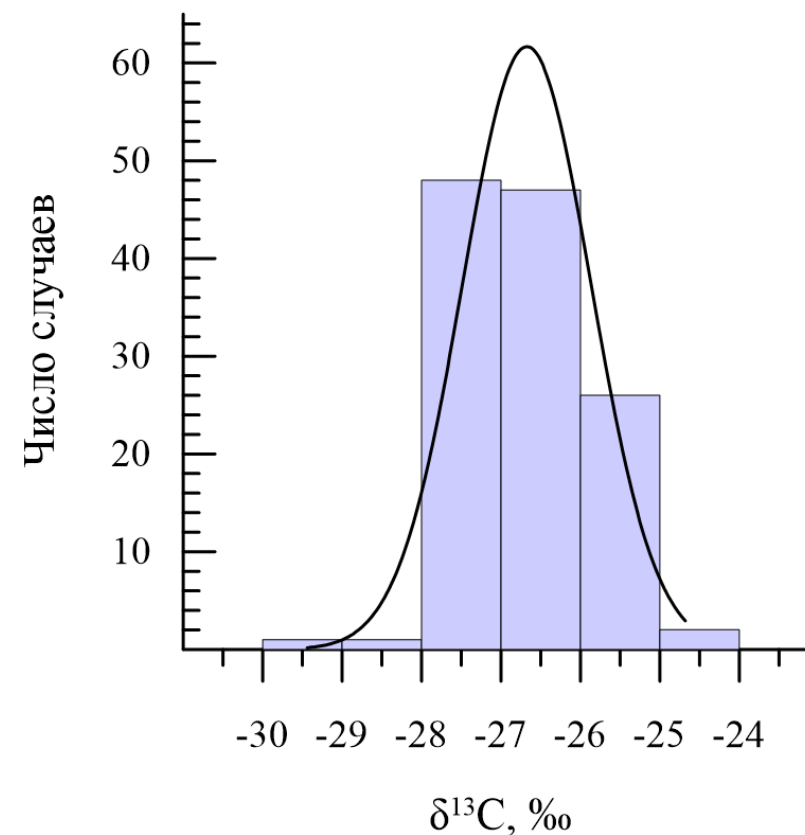
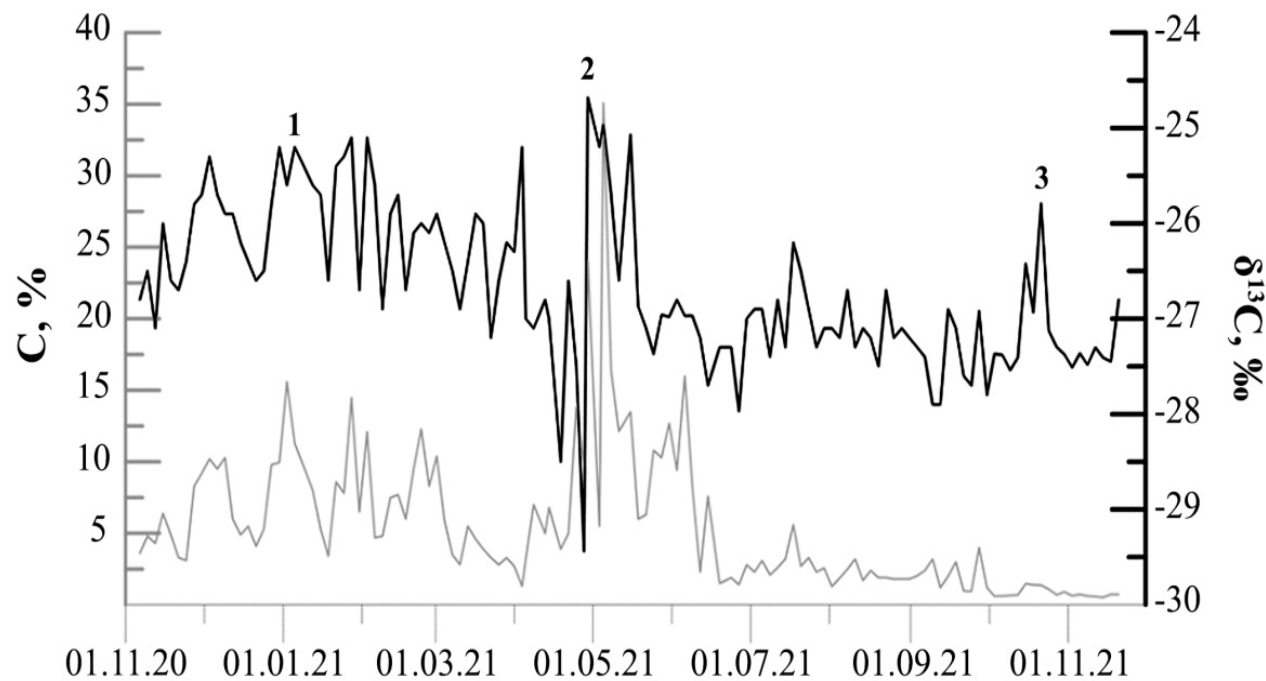


Диаграмма размаха числовых значений $\delta^{13}\text{C}$ для разных сезонов отбора проб аэрозоля

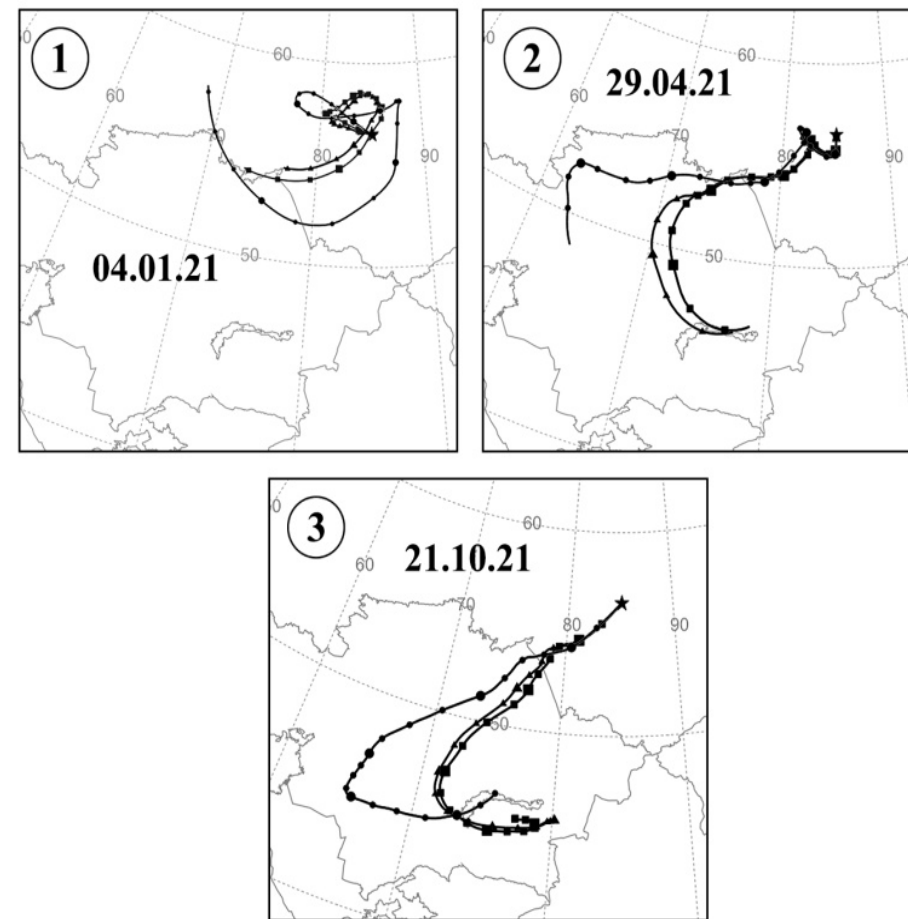


Гистограмма распределения частот величины $\delta^{13}\text{C}$

Результаты изотопного анализа значений $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного аэрозоля



Годовая изменчивость значений $\delta^{13}\text{C}$ (черная линия) и процентного содержания углерода атмосферного аэрозоля (серая линия)



Обратные траектории движения воздушных масс для пиковых значений $\delta^{13}\text{C}$.
(HYSPLIT - <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>)

Результаты изотопного анализа $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного аэрозоля

В зимний период в 18 из 22 случаев Ю-З направления ветра был зафиксирован перенос пара с ГРЭС-2, которая расположена в Ю-З направлении от ГО ИМКЭС СО РАН.

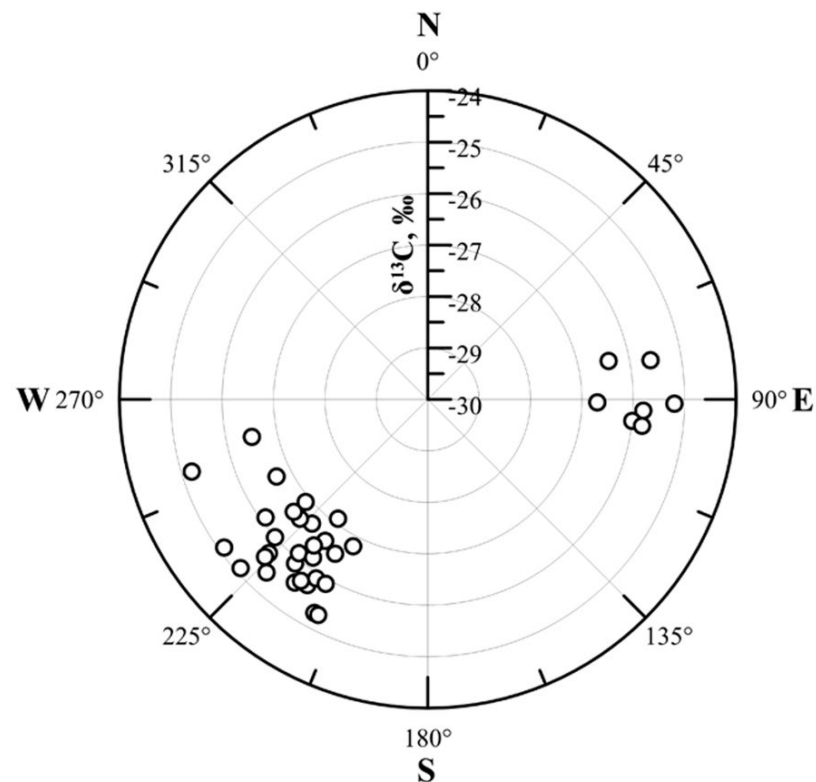


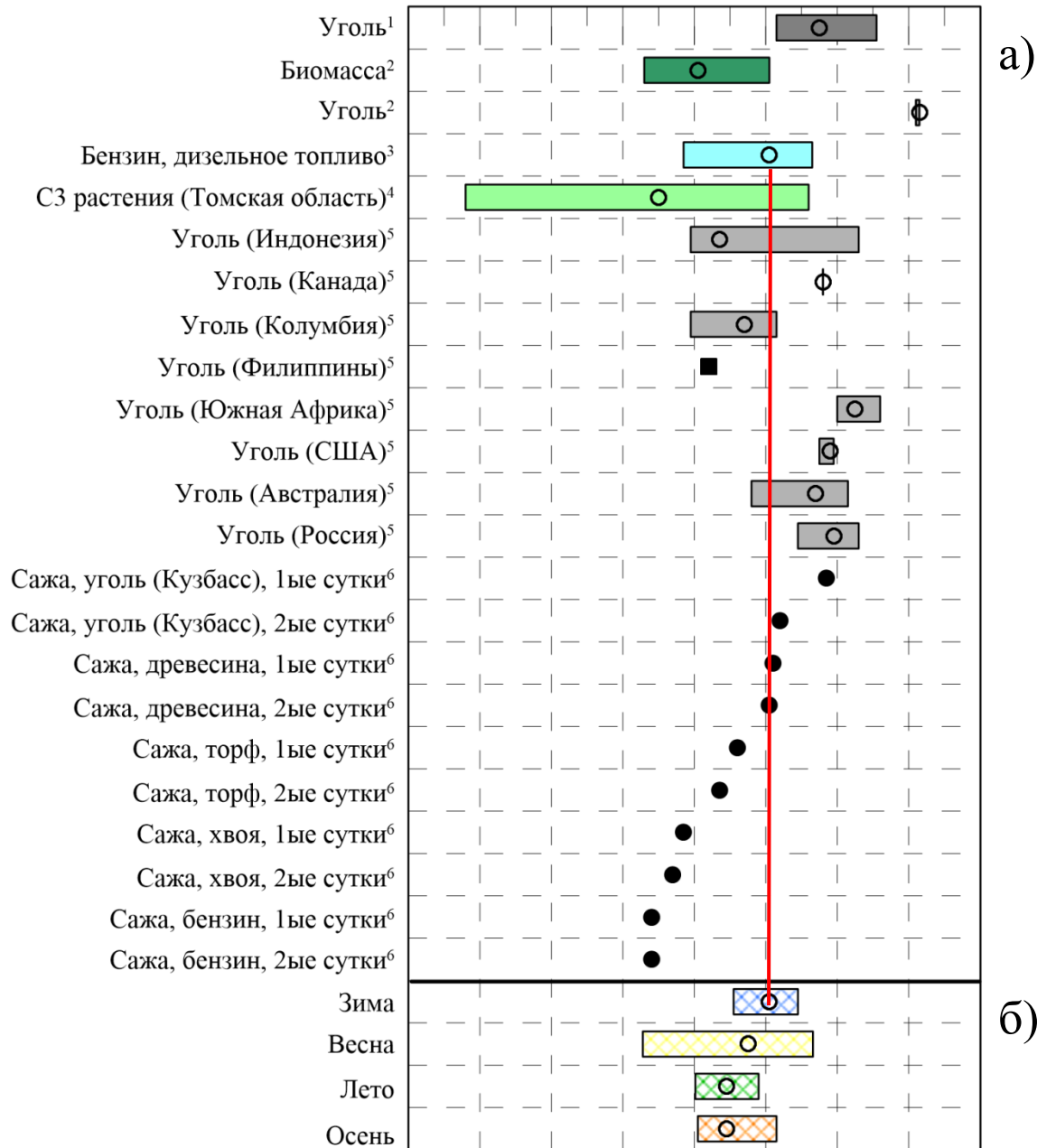
Диаграмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и направления ветра в периоды отбора проб с 05.11.2020 г. по 28.02.2021 г.



Фотография г.Томска с борта Международной космической станции, на которой виден дымовой шлейф с ТЭК ГРЭС-2 (автор С. Кудь-Сверчков, <https://tomsk.mk.ru/social/2024/04/12/gubernator-mazur-pokazal-foto-tomska-iz-kosmosa>)

$\delta^{13}\text{C}$, ‰

-36 -34 -32 -30 -28 -26 -24 -22 -20

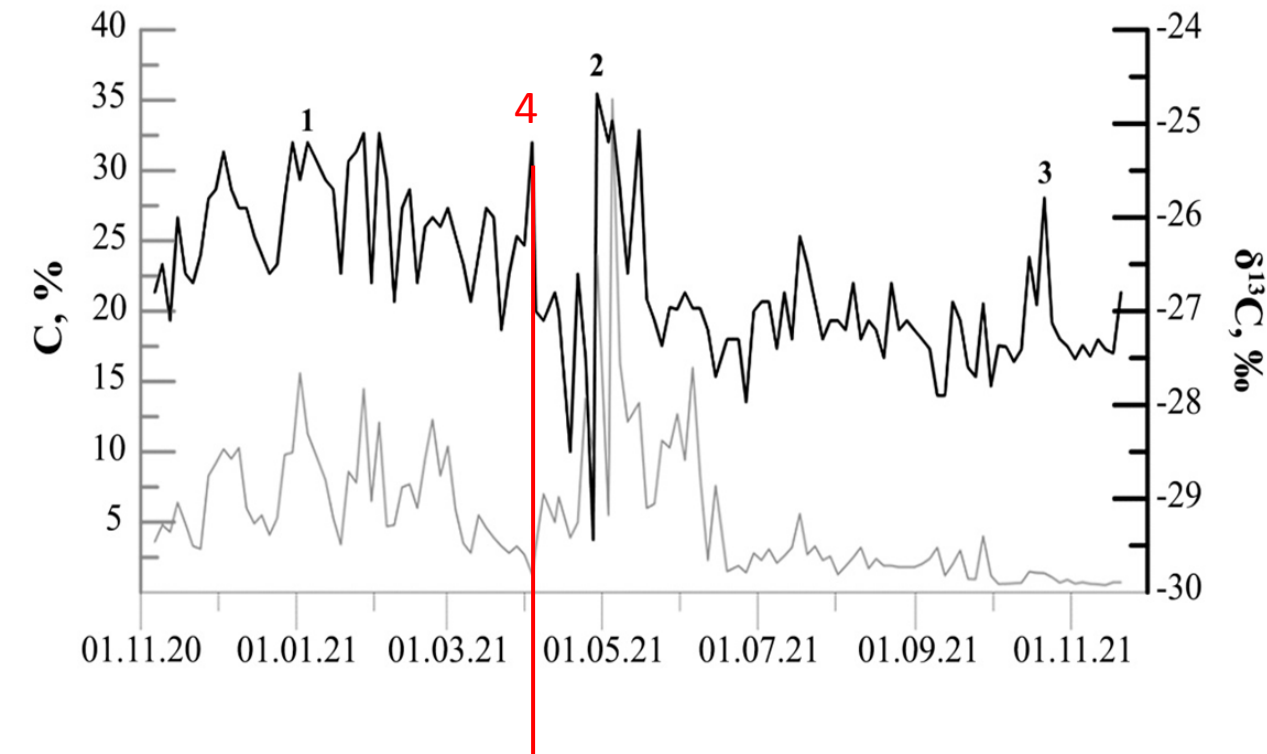


Вариации значений $\delta^{13}\text{C}$:

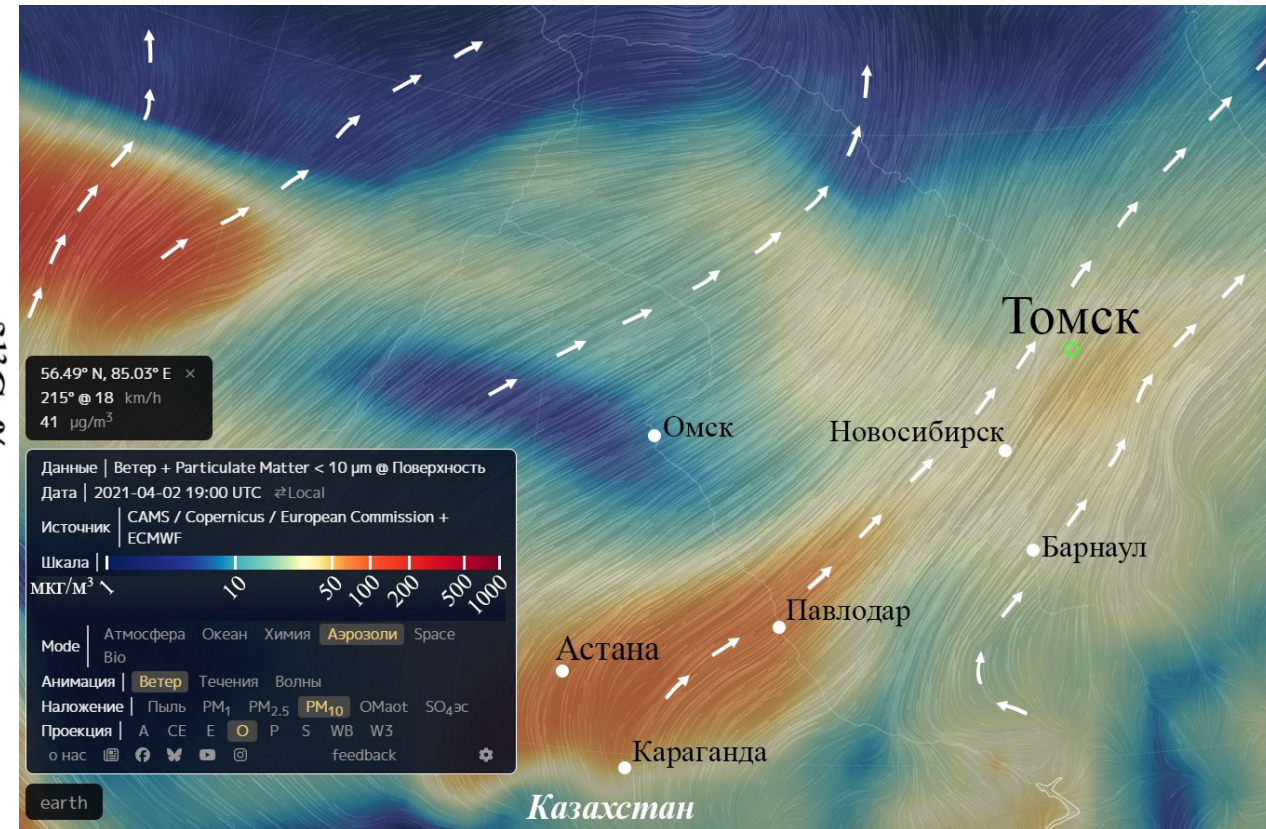
- а) разных источников топлива, и их продуктов сгорания;
 б) атмосферного аэрозоля нашего исследования.

1. Gorka M., Jędrysek M.O. $\delta^{13}\text{C}$ of organic atmospheric dust deposited in Wrocław (SW Poland): critical remarks on the passive method // *Geol. Q.* 2008. V. 52. P. 115–126.
2. Agnihotri R., Mandal T.K., Karapurkar S.G., Naja M., Gadi R., Ahammmed Y.N., Kumar A., Saud T., Saxena M. Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosols over India and northern Indian Ocean // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 17. P. 2828–2835.
3. Ancelet T., Davy P.K., Trompetter W.J., Markwitz A., Weatherburn D.C. Carbonaceous aerosols in an urban tunnel // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 26. P. 4463–4469.
4. Калашникова Д.А. Масс-спектрометрическое исследование изотопного состава водорода, кислорода, углерода и азота в продуктах пчеловодства: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2022. 141 с.
5. Jeong E.K., Kim Y., Jung Y.Y., Lee K.S., Choi S.H., Bong Y.S., Shin W.J. Carbon and nitrogen isotope characterization of imported coals in South Korea // *Front. Environ. Sci.* 2023. V. 11. P. 1279004.
6. Simonova G., Volkov Y., Kozlov V., Shmargunov V., Kalashnikova D. Atmospheric air pollution studies using the isotope mass-spectrometry // *Proc. of the 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, July 2–8, 2018. Albena, 2018. V. 18, N 4.2. P. 343–348.*

Перенос пространственных полей аэрозольного загрязнения по оценке глобальной карты ветров, погодных условий и морских течений за 02.04.2021 г.



02.04.2021



EarthWindMap (<https://earth.nullschool.net/ru>)

Изотопный анализ пыльцевых зерен наиболее распространенных и цветущих в весенний период древесных растений *Salix acutifolia* (ивы остролистной), *Populus tremula* (осины обыкновенной) и *Betula pendula* (березы повислой)



Salix acutifolia

$\delta^{13}\text{C} = -30,5 \text{ ‰}$



Populus tremula

$\delta^{13}\text{C} = -29,9 \text{ ‰}$



Betula pendula

$\delta^{13}\text{C} = -28,9 \text{ ‰}$

Статистические характеристики значений $\delta^{15}\text{N}$ аэрозоля

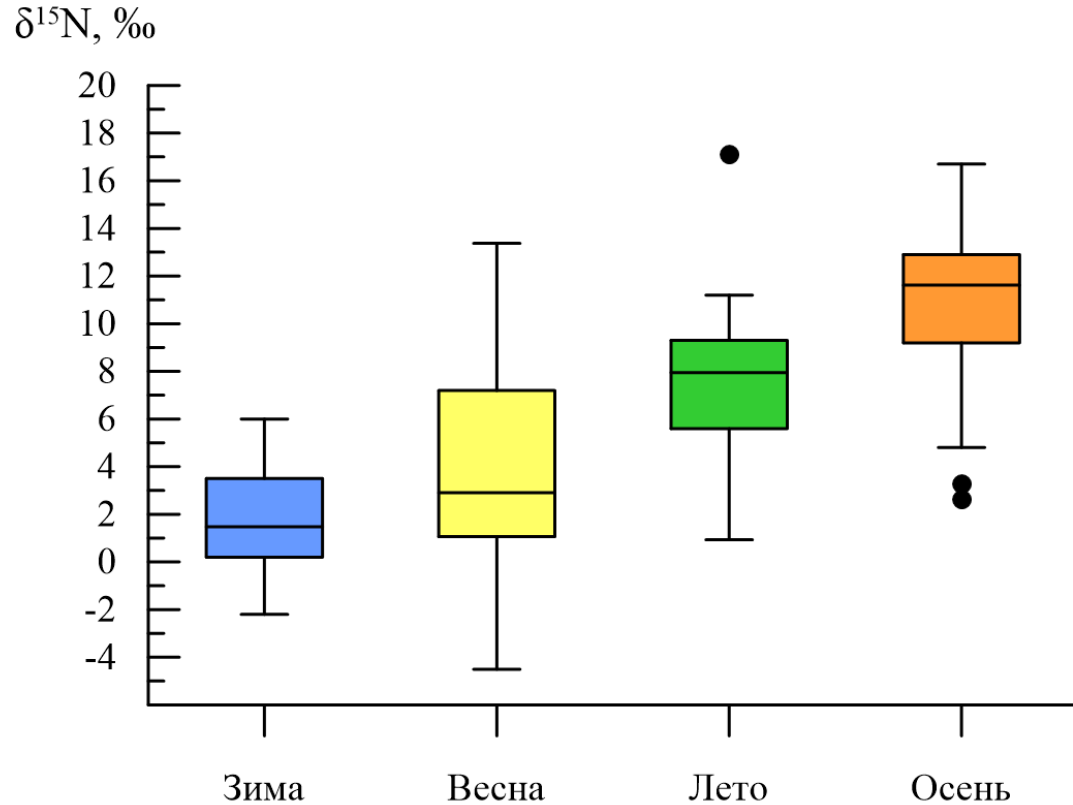
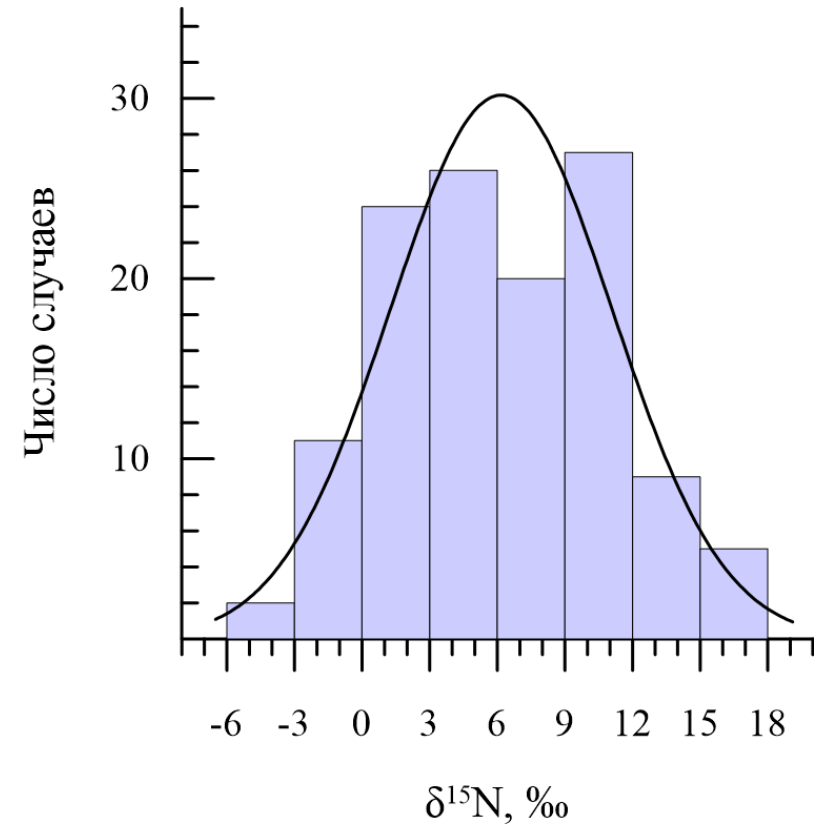
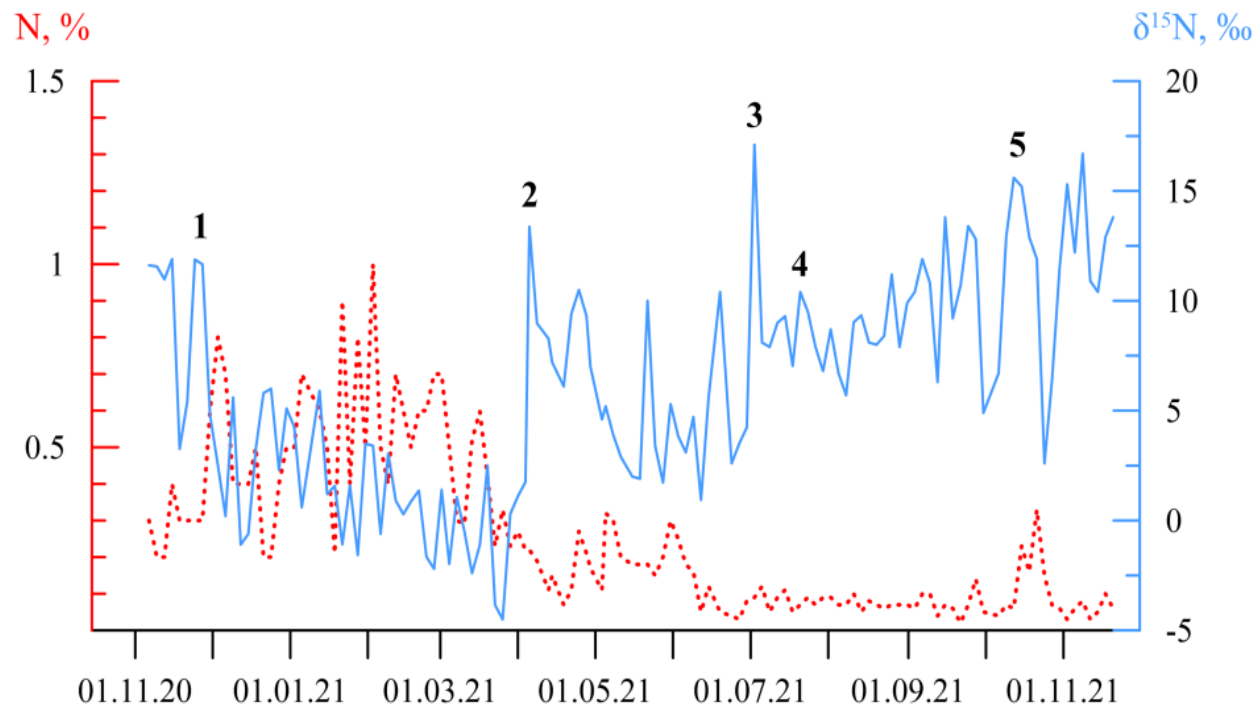


Диаграмма размаха варьирования значений $\delta^{15}\text{N}$ атмосферного аэрозоля для разных сезонов года

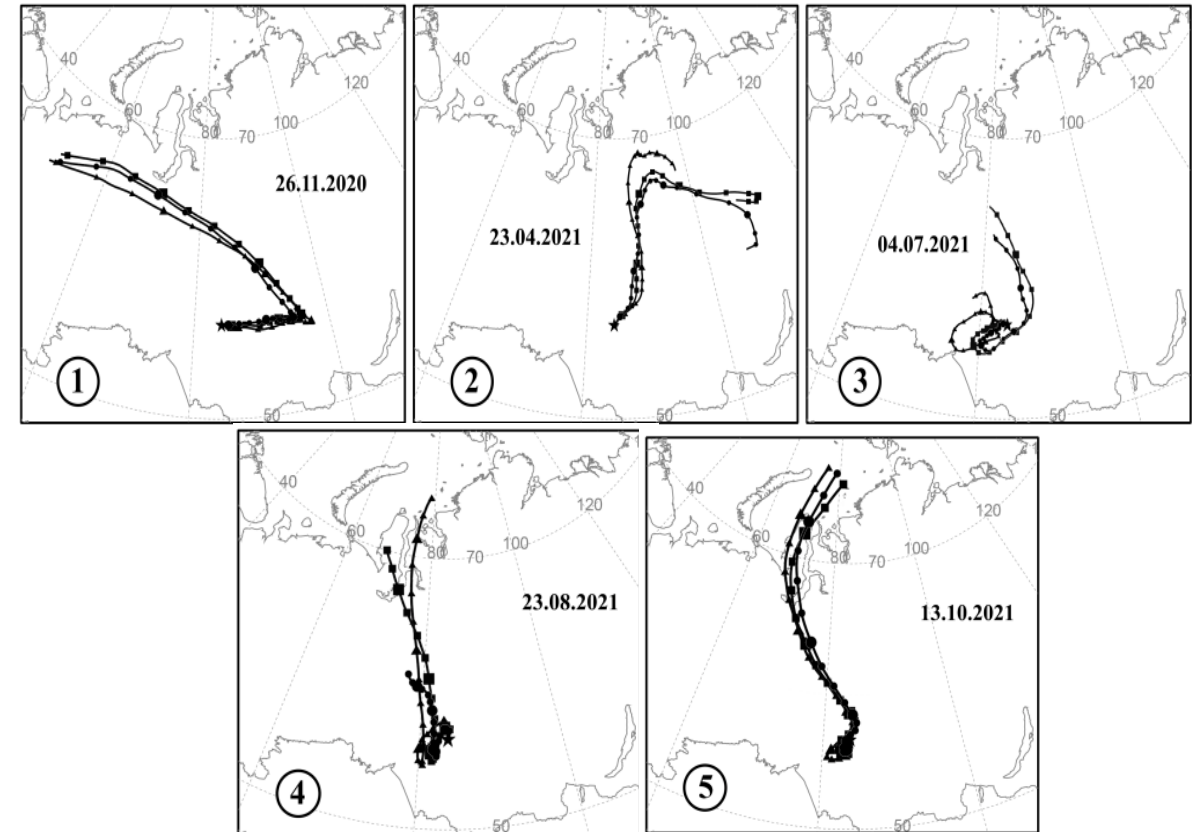


Гистограмма распределения частот значений $\delta^{15}\text{N}$

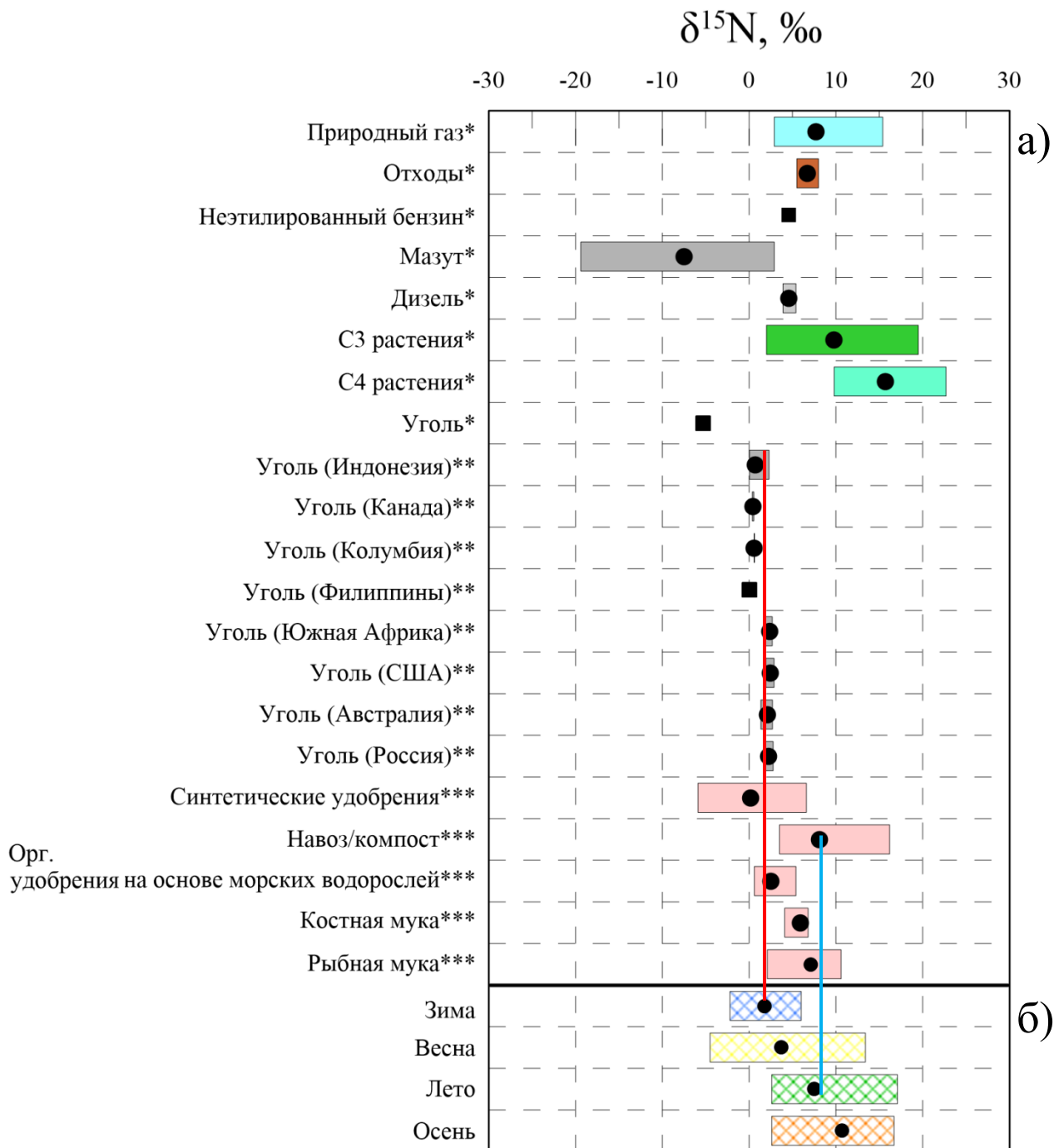
Результаты изотопного анализа значений $\delta^{15}\text{N}$ атмосферного аэрозоля



Годовая изменчивость значений $\delta^{15}\text{N}$ (сплошная линия) и содержания азота (N) атмосферного аэрозоля (пунктирная линия)



Обратные траектории движения воздушных масс для пиковых значений $\delta^{15}\text{N}$



Значения $\delta^{15}\text{N}$ в атмосферных аэрозолях:

а) образующихся при сжигании разных видов топлива*, угля из разных стран**, а также от разных удобрений***;

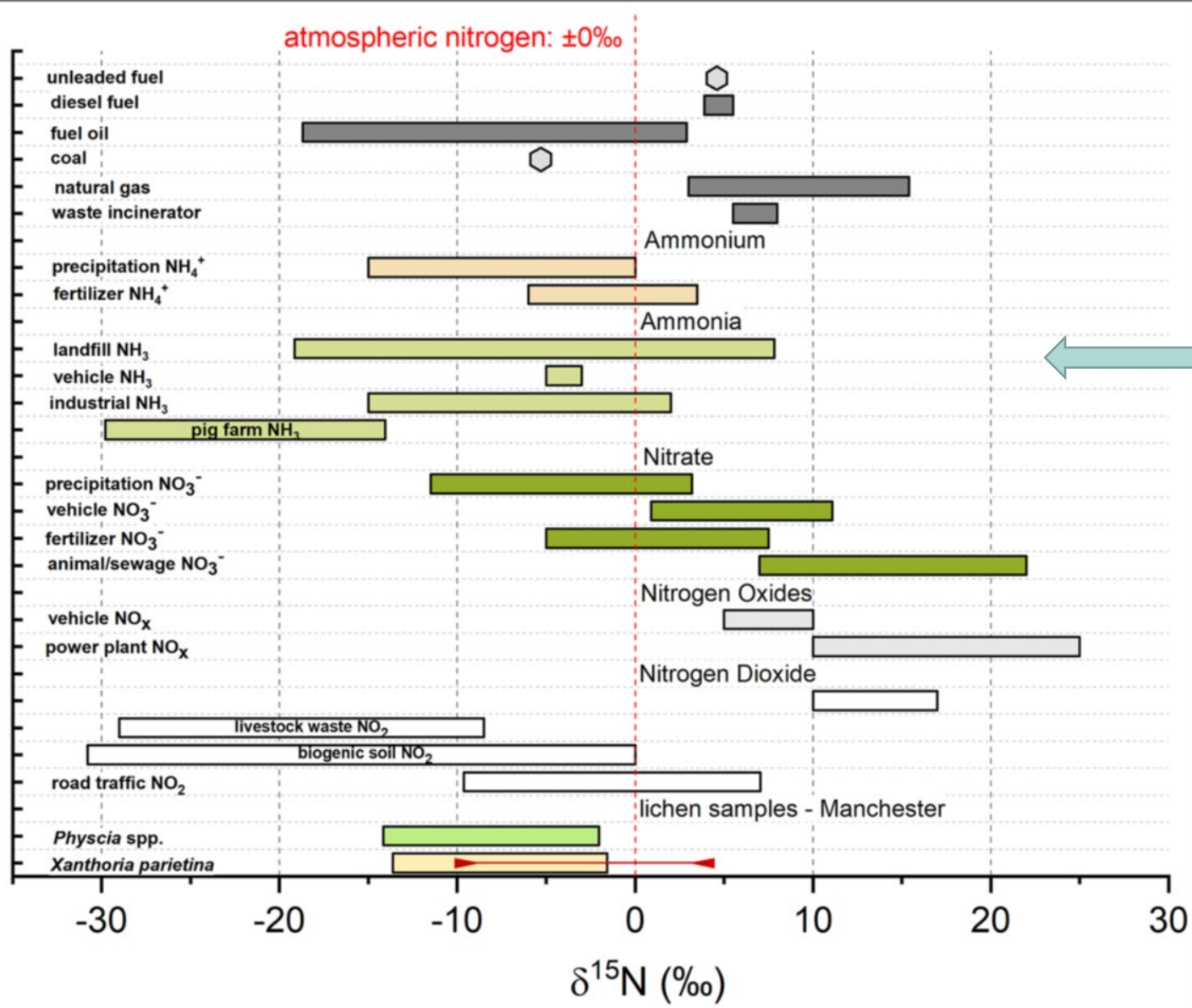
б) нашего исследования.

* Widory D. Nitrogen isotopes: Tracers of origin and processes affecting PM10 in the atmosphere of Paris // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, N 11. P. 2382–2390.

** Jeong E.K., Kim Y., Jung Y.Y., Lee K.S., Choi S.H., Bong Y.S., Shin W.J. Carbon and nitrogen isotope characterization of imported coals in South Korea // *Front. Environ. Sci.* 2023. V. 11. P. 1279004.

*** Bateman A.S., Kelly S.D. Fertilizer nitrogen isotope signatures // *Isot. Environ. Health Stud.* 2007. V. 43, N 3. P. 237–247.

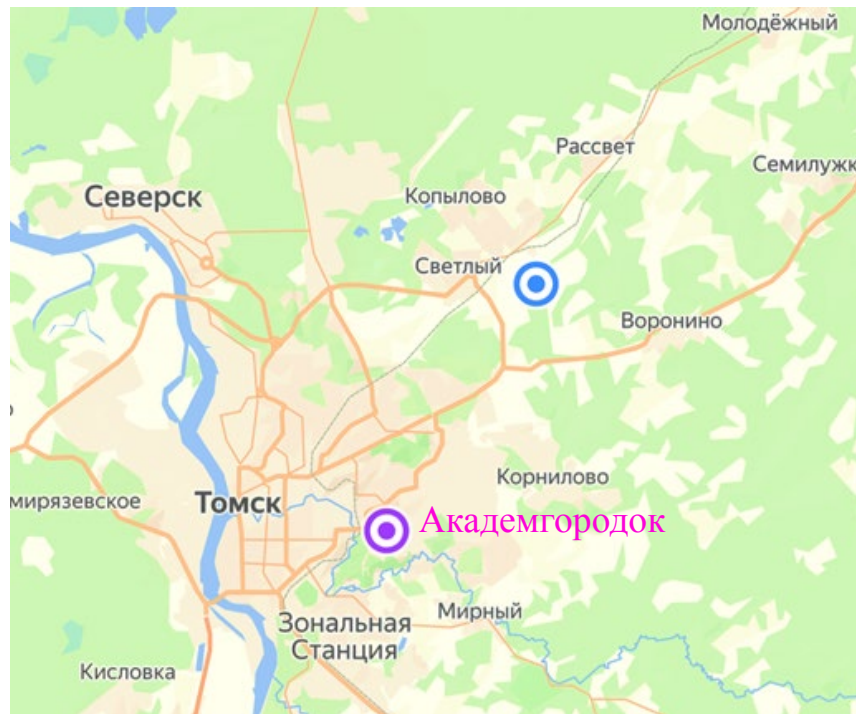
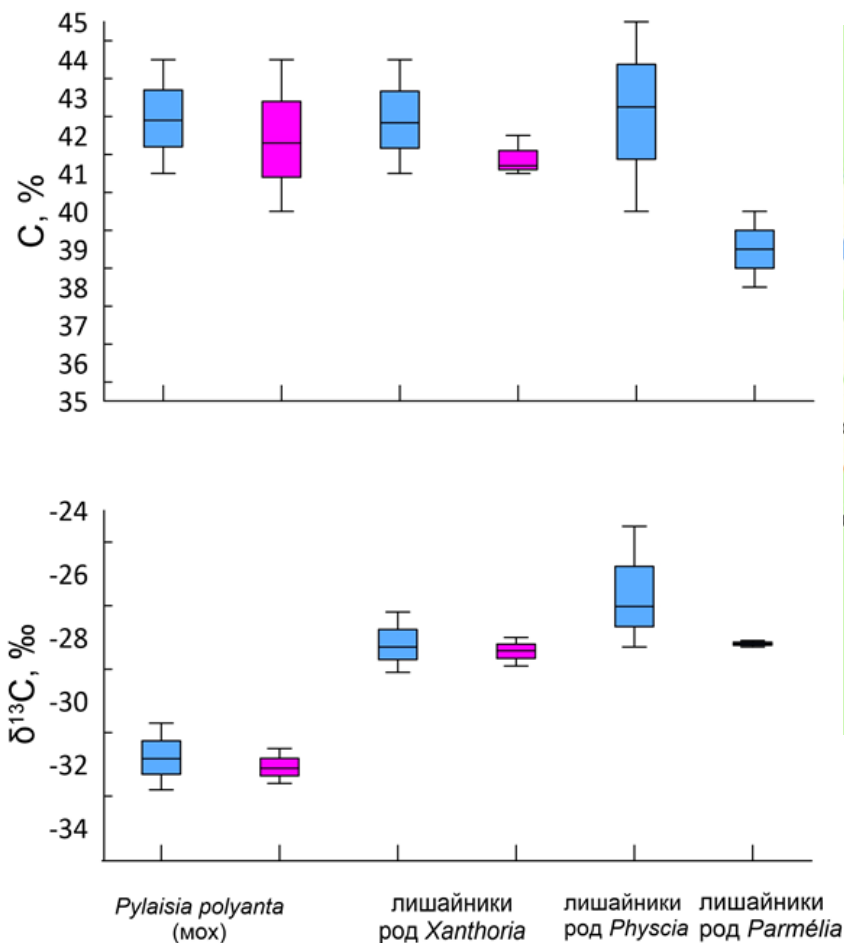
Биоиндикация загрязнения атмосферы является составной частью экологического мониторинга



Значения $\delta^{18}\text{N}$ потенциальных загрязнителей атмосферы и источников загрязнения приведены из научных статей (Niepsch et al. 2023; Berner and Felix 2020; Elliott et al. 2007; Felix et al. 2013, 2012; Felix and Elliott 2014; Heaton et al. 1997; Liu et al. 2016)

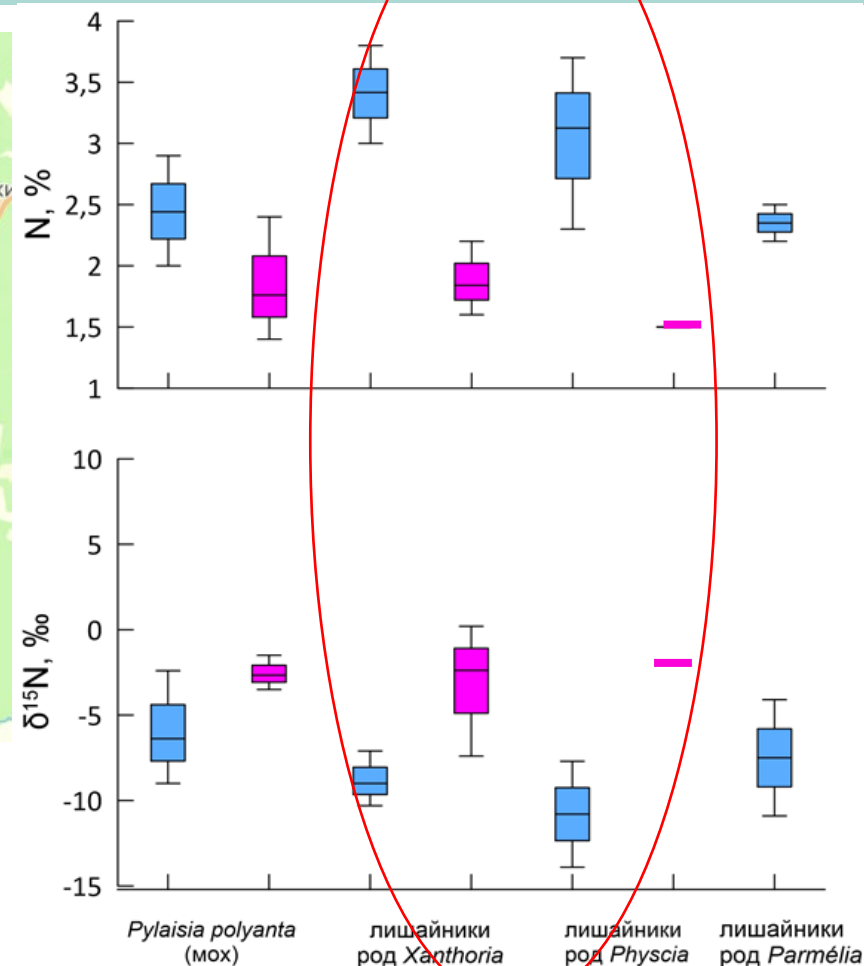
Пассивные маркеры загрязнения окружающей среды это биоиндикаторы - эпифитные мхи и лишайники, накапливающие загрязняющее вещества непосредственно из воздуха.

Содержание углерода и азота и их изотопного состава во мхах и лишайниках (средние значения и размах варьирования)

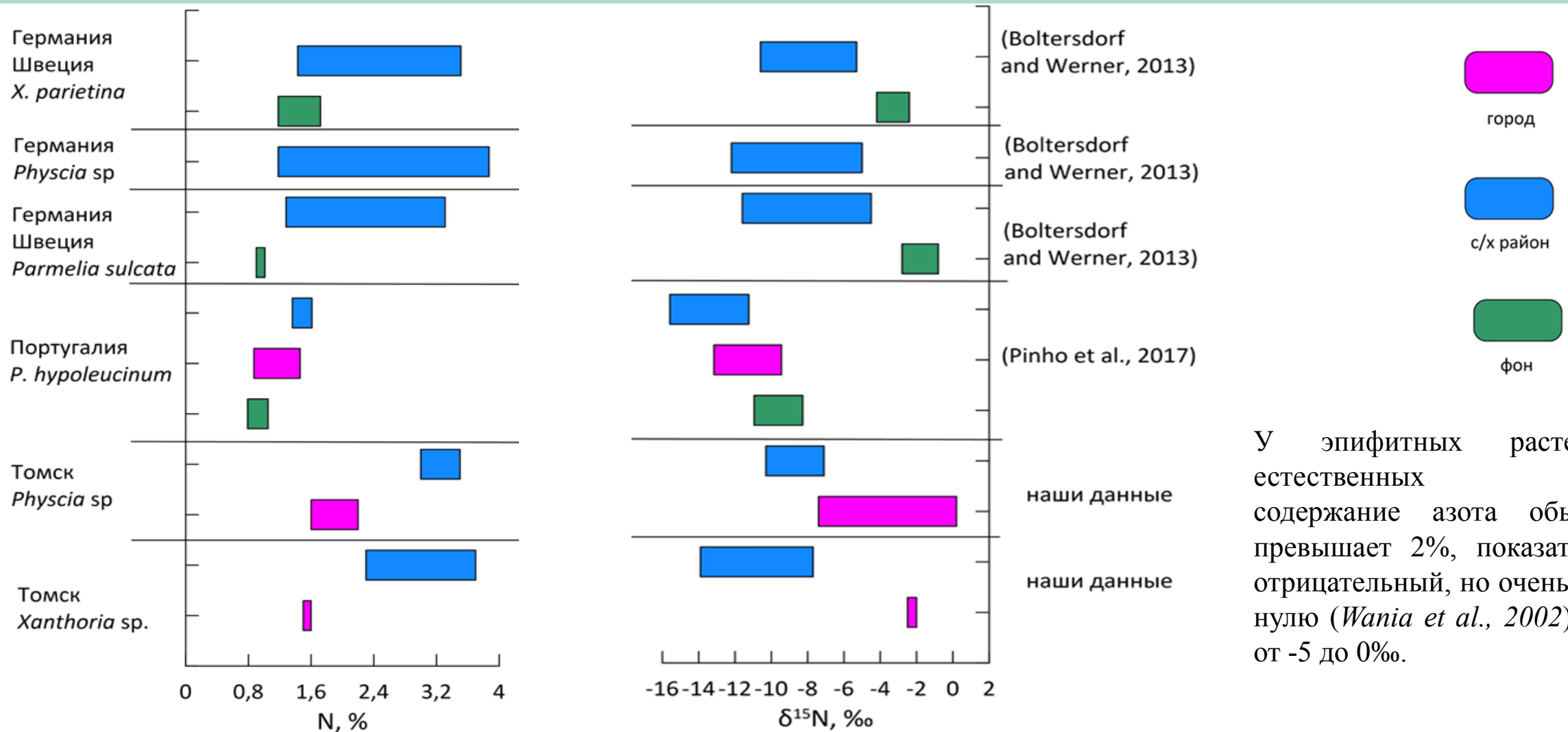


● северо-восточная окраина г. Томска, вблизи птицефабрики (синий).

● Академгородок г. Томска (малиновый)



Содержание азота и значения $\delta^{15}\text{N}$ в лишайниках в условиях городских, сельскохозяйственных и фоновых территорий



У эпифитных растений в естественных условиях содержание азота обычно не превышает 2%, показатель $\delta^{15}\text{N}$ отрицательный, но очень близок к нулю (Wania et al., 2002), обычно от -5 до 0‰.

Основные выводы

1. Анализ изотопного состава общего углерода и азота аэрозольных частиц в период ноябрь 2020 г. – ноябрь 2021 г. выявил сезонные особенности вариаций значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$, обусловленные доминированием различных источников аэрозолей в разные сезоны года в Академгородке г. Томска.
2. Согласно полученным данным ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$) во время **отопительного сезона** доминирующим источником углеродо- и азотосодержащих аэрозольных частиц является ТЭК ГРЭС-2.
3. **Весной** в пробах взвешенных частиц доминирует пыльца растений и частицы, образовавшиеся во время пала прошлогодней травы.
4. Данные значений $\delta^{15}\text{N}$ выявили влияние птицеводческого предприятия на изотопный состав состава азота атмосферного аэрозоля в **летне-осенний период**. Длительное хранение и сушка навоза летом и удобрение полей навозом в осенний период способствует локальному загрязнению воздуха.
5. Во всех образцах эпифитных мхов и лишайников, отобранных вблизи птицефабрики, содержание азота выше в среднем в два раза, а его изотопный состав имеет более низкие значения на 5-10‰ по сравнению с образцами на городском участке.
6. Элементный состав и соотношение стабильных изотопов лишайников могут быть использованы для выявления зон с плохим качеством воздуха, особенно в местах, не охваченных автоматизированными станциями измерения качества воздуха. Таким образом, сочетание методов изотопной масс-спектрометрии и биомониторинга с использованием эпифитных мхов и лишайников полезны для оценки пространственной изменчивости качества воздуха.

Спасибо за внимание!

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания ИМКЭС СО РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН за отбор образцов атмосферного аэрозоля.