

УДК 543.51/550.42

## АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРНОМ АЭРОЗОЛЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

© 2023 г. Д. А. Калашникова<sup>a, b, \*</sup>, Г. В. Симонова<sup>a</sup>, О. В. Лямкина<sup>a</sup>, А. О. Почуфаров<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук  
просп. Академический, 10/3, Томск, 634055 Россия

<sup>b</sup> Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук  
пл. Академика Зуева, 1, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: terrezaprk@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Соотношение стабильных изотопов углерода может дать важную информацию об источниках атмосферных соединений углерода. Рассмотрена методика определения изотопного состава отдельных углеродсодержащих фракций атмосферного аэрозоля методом масс-спектрометрии изотопных отношений. Проведен пробный анализ значений изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) для различных углеродсодержащих фракций аэрозоля (общий углерод, органический + элементный углерод без карбонатной составляющей, водорастворимый органический углерод, водонерастворимый углерод и элементный углерод), отобранного в морских арктических экспедициях, на ледовой станции “Мыс Баранова”, в геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН г. Томск и с борта самолета-лаборатории Ту-134 “Оптик”.

**Ключевые слова:** атмосферный аэрозоль, масс-спектрометрия изотопных отношений, соотношение стабильных изотопов углерода  $\delta^{13}\text{C}$ .

DOI: 10.31857/S0044450223070071, EDN: VRVQKY

Углеродсодержащая часть аэрозолей составляет от 2 до 5% глобальных выбросов аэрозолей [1] и охватывает широкий спектр природных и антропогенных видов аэрозолей с различным химическим составом и структурой. Углеродсодержащие частицы аэрозоля традиционно подразделяются на элементный углерод (ЕС), органический углерод (ОС) и карбонатный углерод, причем последний составляет лишь незначительную часть углеродсодержащего аэрозоля [2] и образуется в основном в результате повторного получения суспензии из минеральной пыли, обогащенной карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), чаще всего из почвенной пыли [3]. Элементный углерод в аэрозоле считается первичным загрязнителем, который появляется исключительно в результате первичных выбросов и в основном связан с источниками горения. Элементный углерод претерпевает незначительные химические превращения, что делает его полезным индикатором первичных антропогенных загрязнителей воздуха [4]. Фракции ОС представляют собой первичные и вторичные загрязнители (как природного, так и антропогенного происхождения) и образуются в результате

конденсации летучих органических соединений [5]. В то время как первичный органический углерод в основном образуется в результате сжигания и/или от биогенных источников, вторичный органический углерод появляется в результате атмосферных реакций с участием газообразных органических прекурсоров [6]. Соотношение стабильных изотопов углерода может предоставить важную информацию об источниках атмосферных соединений углерода. В настоящее время большинство исследований сосредоточено на изучении изотопного состава общей фракции углерода (ТС,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ ) с целью идентификации источников углерода. Однако исследования [7] показали, что измерение величины  $\delta^{13}\text{C}$  в различных углеродсодержащих фракциях аэрозоля расширяет возможности различения источников загрязнения и помогает идентифицировать вторичные процессы, влияющие на атмосферные частицы аэрозоля.

Цель работы заключалась в апробации методики определения изотопного состава углерода отдельных углеродсодержащих фракций атмосферного аэрозоля методом масс-спектрометрии

изотопных отношений. С этой целью проанализирован изотопный состав углерода атмосферного аэрозоля, отобранного в морских арктических экспедициях, на Ледовой станции “Мыс Баранова”, в геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН г. Томск и с борта самолета-лаборатории Ту-134 “Оптик”.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для отбора образцов атмосферного аэрозоля использовали стекловолоконные фильтры без связующей основы MGF (Munktell, Швеция) диаметром 47 и 70 мм, пористостью 0.7 мкм. Предварительно фильтры прокаливали при 500°C в течение 5 ч для удаления органических загрязнителей. Отбор аэрозоля на фильтры осуществляли с помощью вихревой воздуходувки ERSTEVAK – EVL22/11 (ERSTEVAK Ltd., Китай) в течение 2–3 дней.

Образцы аэрозоля ( $n = 13$ ) с высот 500–9000 м на фильтры отбирали с борта самолета-лаборатории Ту-134 “Оптик” (Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск) в течение времени полета (2–3 ч) в районе Караканского бора (Новосибирская область) и на маршруте Белоярск–Мухрино–Плотниково в период с 10.10.2021 г. по 04.10.2022 г. Атмосферный аэрозоль ( $n = 6$ ) на полярной станции “Ледовая станция “Мыс Баранова” (о. Большевик, архипелаг Северная Земля, 79°16'59" с.ш., 101°38'17" в.д.) отбирали сотрудники Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН в 2019–2020 гг. Атмосферный аэрозоль ( $n = 10$ ) также отбирали во время следования научно-исследовательского судна (НИС) Росгидромета “Профессор Мультиновский”, которое состоялось в июне 2019 г. в рамках проекта “Трансарктика 2019” и проходило в окраинных Дальневосточных и арктических морях России от Владивостока до Мурманска и в морских экспедициях во время 71-го, 80-го, 83-го и 84-го рейсов НИС “Академик Мстислав Келдыш”: 71-ый рейс – июнь–июль 2018 г. в акватории Балтийское море–Северное море–Северная Атлантика (вблизи берегов Гренландии)–Норвежское море–Баренцево море (вблизи архипелага Шпицберген); 80-ый рейс – август 2020 г., проходил в водах Балтийского, Северного, Норвежского и Баренцева морей; 83-ий рейс – июнь–июль 2021 г., экспедиция проходила по маршруту Белое море–южная часть Баренцева моря–Карское море; 84-ый рейс – июль–август 2021 г., маршрут пролегал в Баренцевом море и Норвежско-Гренландском бассейне, а также вблизи архипелага Шпицберген. Пробы отбирали сотрудники Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. Также образцы аэрозоля ( $n = 9$ ) отбирали в 2020 г. в геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН сотрудники обсерватории.

Изотопный состав углерода определяли методом масс-спектрометрии изотопных отношений легких элементов с использованием изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage, совмещенного с элементным анализатором Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия), оснащенного окислительно-восстановительным реактором (приборы предоставлены центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН). Перед анализом с помощью пуансона дырокола вырезали круг из фильтра диаметром 6.8 мм (площадь 36.3 мм<sup>2</sup>). Образцы фильтров с атмосферным аэрозолем помещали в оловянные капсулы. Запакованные в капсулы образцы загружали в автосамплер элементного анализатора Flash 2000. Капсула, попадая в окислительный реактор, сжигалась в потоке газа-носителя (гелий марки 6.0 (ООО “НИИ КМ”, Москва), 250 мл/мин) с одновременной подачей чистого кислорода (180 мл/мин). Полученный продукт окисления (CO<sub>2</sub>) поступал в восстановительный реактор. Для удаления воды использовали ловушку с перхлоратом магния. Газ CO<sub>2</sub> по капилляру попадал в ионный источник масс-спектрометра DELTA V Advantage через систему газораспределения Conflo IV.

Изотопный состав обозначается символом  $\delta$ , измеряется в промилле (‰) и определяется по формуле:

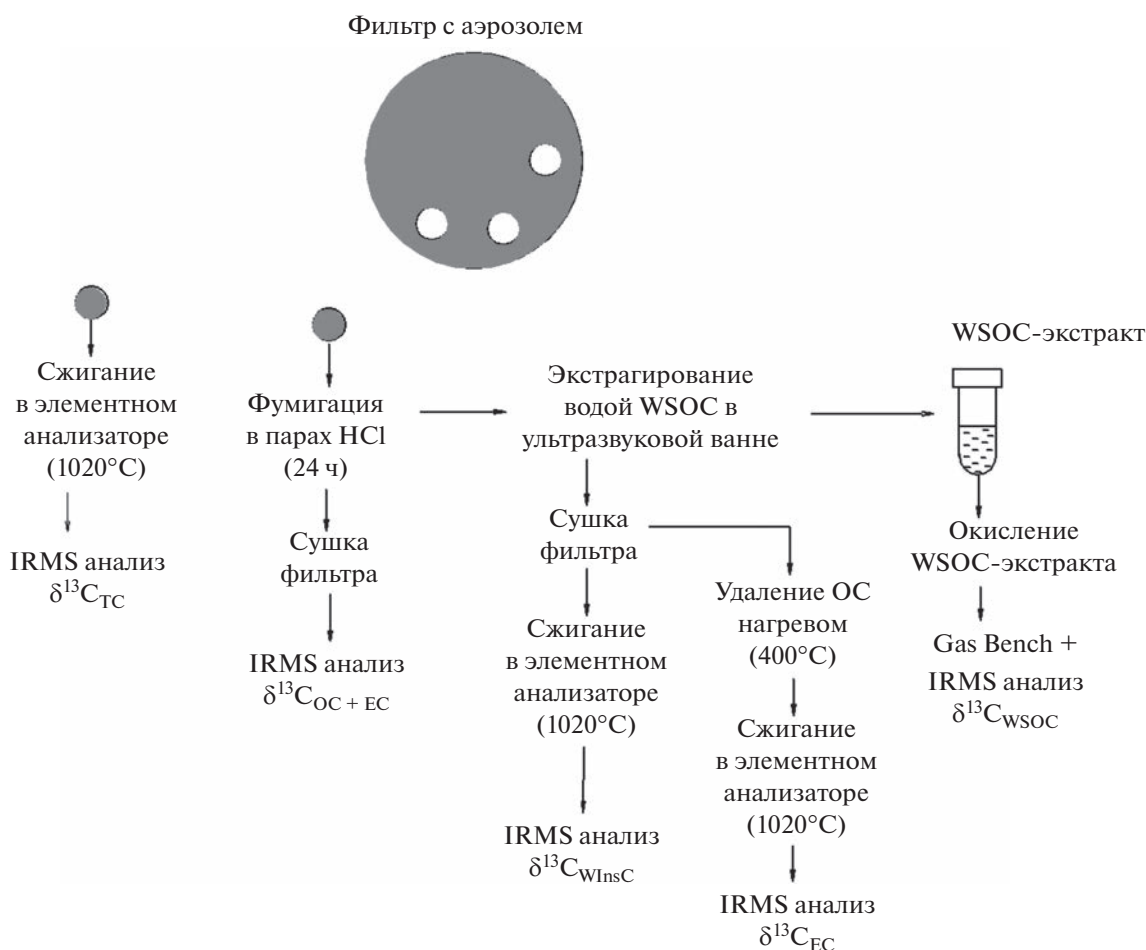
$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000,$$

где  $R_{\text{sample}}$  и  $R_{\text{standard}}$  – отношение тяжелого изотопа углерода к легкому в исследуемом образце и стандарте соответственно.

При анализе водорастворимого органического углерода использовали изотопный масс-спектрометр DELTA V Advantage, совмещенный с системой анализа водных образцов Gas Bench II. Стандартное отклонение результатов измерения анализируемых образцов водорастворимого органического углерода не превышало  $\pm 0.7\%$ .

Калибровку лабораторного рабочего газа сравнения CO<sub>2</sub> проводили по международному стандартному образцу МАГАТЭ – IAEA-600 Caffeine с известной величиной отношения стабильных изотопов углерода:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = (-27.771 \pm 0.043)\%$ . Воспроизводимость результатов изотопного анализа газа сравнения CO<sub>2</sub> составляла  $\pm 0.02\%$ . Погрешность трех последовательных измерений анализируемых образцов твердой фазы не превышала  $\pm 0.2\%$ .

Пять углеродсодержащих фракций аэрозоля, т.е. общий углерод (TC), органический + элементный углерод без карбонатной составляющей (OC + EC), водорастворимый органический углерод (WSOC) (экстрагируемый водой), водонерастворимый углерод (WInsC) (не экстрагируемый



**Рис. 1.** Схема проведения изотопного анализа углерода разных фракций атмосферного аэрозоля, отобранного на стекловолоконный фильтр, методом масс-спектрометрии изотопных соотношений.

водой) и элементный углерод (EC), анализировали в соответствии с предложенной методикой, схема соответствующих операций изображена на рис. 1.

Процедура изотопного анализа разных углеродсодержащих фракций атмосферного аэрозоля, отобранного на стекловолоконные фильтры, состоит из следующих этапов:

1. Анализ изотопного состава общего углерода (TC) атмосферного аэрозоля.

Для измерения значения изотопного состава общего углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ ) достаточно образцы фильтра с атмосферным аэрозолем упаковать в оловянные капсулы, сжечь в элементном анализаторе ( $1020^\circ\text{C}$ ) и полученный  $\text{CO}_2$  проанализировать с помощью изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (метод EA + IRMS).

2. Анализ изотопного состава органического углерода и элементного углерод без карбонатной составляющей (OC + EC).

Для определения величины  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{OC} + \text{EC})}$  часть фильтра выдерживают в течение 24 ч в эксикаторе в парах конц. HCl для удаления карбонатов [8]. Затем образцы фильтров высушивают в течение 8 ч в вытяжном шкафу для удаления паров кислоты, упаковывают в оловянные капсулы, сжигают в элементном анализаторе ( $1020^\circ\text{C}$ ) и полученный  $\text{CO}_2$  анализируют с помощью изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (метод EA + IRMS).

3. Анализ изотопного состава водонерастворимого углерода (WInsC).

Для определения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WInsC}}$  используют образцы фильтров, подготовленные для изотопного анализа величины  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{OC} + \text{EC})}$ , и удаляют из них водорастворимый органический углерод путем экстракции водой в ультразвуковой ванне в течение 30 мин с использованием 10 мл особо чистой воды с удельным сопротивлением  $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ . Полученный экстракт водорастворимого органического углерода (WSOC-экс-

тракт) помещают в виалы для дальнейшего анализа. А фильтры после экстракции высушивают в течение 8 ч в вытяжном шкафу, упаковывают в оловянные капсулы, сжигают при 1020°C и полученный CO<sub>2</sub> анализируют с помощью изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (метод EA + IRMS).

4. Анализ изотопного состава водорастворимого органического углерода (WSOC).

Для определения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  проводят анализ изотопного состава непосредственно WSOC-экстракта. Предварительно WSOC-экстракт фильтруют для удаления взвешенных частиц. Затем применяют метод мокрого окисления с использованием персульфата натрия в качестве окислителя с целью превращения органического водорастворимого углерода в CO<sub>2</sub>. В этом исследовании мы адаптировали метод мокрого окисления [9] с целью его применения для определения стабильных изотопов водорастворимого органического углерода (WSOC) в аэрозолях. При обработке проб для изотопного анализа органического углерода ключевым моментом является устранение влияния растворенного неорганического углерода. Неорганический углерод в образце должен быть полностью удален после его преобразования в CO<sub>2</sub>. В связи с этим анализ должен состоять из двух этапов. Предварительно виалы из боросиликатного стекла объемом 12 мл прокалывают при 500°C в течение 5 ч для удаления органических загрязнителей. Затем помещают 0.5 мл WSOC-экстракта в виалу, добавляют 0.5 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%). Полученную смесь нагревают на песчаной бане в течение 60 мин при 80°C для удаления загрязнителей и образовавшийся CO<sub>2</sub> удаляют продувкой гелием (99.999%, марка 6.0, ООО «НИИ КМ», Москва) при помощи системы Gas Bench II. Избыточное давление в верхнем пространстве над раствором экстракта уравнивают с атмосферным давлением путем прокалывания септы крышки виалы иглой. Затем в виалу с помощью шприца вводят 1 мл окислителя (2.5 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 100 г H<sub>2</sub>O) и 50 мкл AgNO<sub>3</sub> (0.10 М) в качестве катализатора [10]. Виалу вновь нагревают (80°C) в течение 60 мин для превращения органического углерода в растворе (WSOC-экстракте) в CO<sub>2</sub>. Охлаждают виалу до комнатной температуры для конденсации влаги перед анализом и во избежание повреждения измерительного оборудования. Затем выделенный в верхнее пространство виалы CO<sub>2</sub> анализируют с использованием системы Gas Bench II, подключенной к изотопному масс-спектрометру Delta V Advantage (метод Gas Bench II + IRMS).

5. Анализ изотопного состава элементного углерода (EC).

Для измерения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  используют образцы фильтров, подготовленных для определения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WInsC}}$ , предварительно нагревая их до 400°C в течение 4 ч для обеспечения полного удаления органического углерода. Затем упаковывают в оловянные капсулы и сжигают в элементном анализаторе (1020°C), а полученный CO<sub>2</sub> анализируют с помощью изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (метод EA+IRMS).

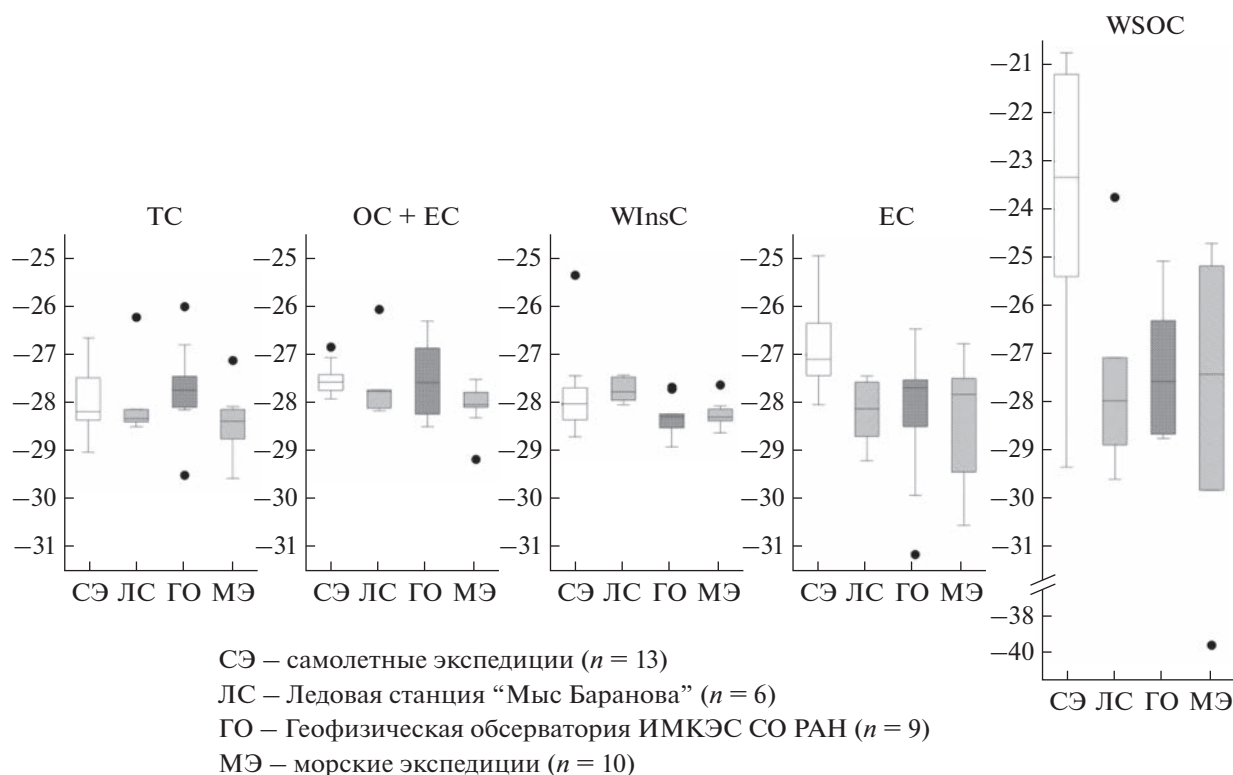
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально проводили холостой анализ, т.е. определяли изотопный состав углерода в чистом фильтре. Согласно паспортным данным на фильтры связующая основа в них отсутствует, однако элементный анализ чистых фильтров показал наличие углерода. Для пяти проанализированных фильтров среднее значение содержания углерода составило (1.2 ± 0.4)%, а среднее значение изотопного состава углерода – (–28.2 ± 0.3)‰ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{фон}}$ ). Для удаления карбонатной составляющей в фильтрах использовали обработку фильтров парами HCl. При анализе изотопного состава углерода чистого фильтра после его обработки парами HCl величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{фон}}$  составила (–29.2 ± 0.2)‰. Уменьшение значения изотопного состава углерода чистого фильтра на 1‰ свидетельствует о наличии в чистом фильтре карбонатов. По этой причине следует проводить коррекцию измеренных значений изотопного состава общего углерода атмосферного аэрозоля с учетом содержания в чистых фильтрах углеродсодержащих компонентов. Дополнительно для минимизации фоновой составляющей углерода необходимо предварительно прокалывать фильтр при 500°C в течение 5 ч для удаления органических соединений.

При проведении анализа отдельных фракций углерода можно не вводить поправку на фоновую карбонатную составляющую фильтра, так как перед анализом изотопного состава органического углерода и элементного углерода (OC + EC) фильтры с атмосферным аэрозолем обрабатывают парами конц. HCl для удаления карбонатов.

Результаты исследования изотопного состава углерода отдельных углеродсодержащих фракций атмосферных аэрозолей, отобранных как с континентальной части суши, так в морских и самолетных экспедициях, представлены на рис. 2.

Несмотря на ограниченную выборку образцов фильтров ( $n = 38$ ), отобранных в разных районах (над континентальной поверхностью, над морем, в атмосфере на высотах от 500 до 9000 м), заметна разница значений изотопного состава углерода



**Рис. 2.** Диаграммы размаха числовых значений величины  $\delta^{13}\text{C}$  для разных углеродсодержащих фракций аэрозоля: диапазон между первым и третьим квартилем распределения заключен в рамку, вертикальные линии (“усы”) на нижнем и верхнем концах оси рамки представляют минимальные и максимальные значения, которые не считаются выбросами, вертикальной линией в рамке и цифрой обозначена медиана выборки значений; точками обозначены выбросы величины  $\delta^{13}\text{C}$ .

как для общего углерода, так и для отдельных углеродсодержащих фракций. Выявлено обогащение изотопного состава общего углерода тяжелым изотопом углеродом  $^{13}\text{C}$  с увеличением содержания углерода. Наибольшая концентрация углерода (до 7%) зафиксирована в образцах, отобранных на континентальной части суши в геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН, медиана выборки значений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  равна  $-27.7\text{‰}$ , величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC+EC}}$   $-27.6\text{‰}$ . Самое низкое среднее значение величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC+EC}}$ , равное  $(-28.1 \pm 0.5)\text{‰}$ , и среднеквадратичное отклонение разницы между величиной  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  и величиной  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC+EC}}$  ( $\sigma = 0.3\text{‰}$ ) зафиксировано в образцах аэрозоля, отобранного в морских экспедициях. В работе [11] показано, что для источников морских аэрозолей характерны значения величины  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-22$  до  $-18\text{‰}$ , однако в нашем случае получены достаточно низкие значения величин  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC+EC}}$ , что не подтверждает влияние карбонатов морского происхождения на значения величины  $\delta^{13}\text{C}$ . По-видимому, это связано с тем, что карбонаты морского происхождения эф-

фективно разлагаются при подкислении аэрозолей свежей морской солью; подобное явление отражено в работе [12].

Наибольший интерес представляет элементный углерод, изотопный состав которого зависит от первичных источников, из которых он происходит, и мало отличается от величины  $\delta^{13}\text{C}$  первичных источников [13]. В работе [14] показана четкая связь между физическим состоянием различных видов топлива, побочных продуктов их сгорания и их величиной  $\delta^{13}\text{C}$ . Газообразные побочные продукты наиболее обогащены легким изотопом  $^{12}\text{C}$ , жидкие топлива имеют промежуточное значение величины  $\delta^{13}\text{C}$  и твердое топливо (уголь) показывает самые высокие значения величины  $\delta^{13}\text{C}$ . Нами зафиксирован наибольший разброс значений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  для образцов морских экспедиций, наименьший – для образцов, отобранных на Ледовой станции “Мыс Баранова”. Наиболее обогащены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  образцы самолетных экспедиций, среднее значение величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  равно  $(-26.9 \pm 0.8)\text{‰}$ . В образцах морских экспедиций значение величины

$\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  медианы выборки ( $-28.1\%$ ) более низкое, что указывает на то, что источником элементного углерода являлись продукты нефтепереработки (скорее всего, дизельное топливо). Для остальных образцов значения медианы выборки значений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  соответствуют смеси изотопного состава сажевого углерода, образующегося при горении как продуктов нефтепереработки, так древесины и угля.

Другим важным источником углеродсодержащего аэрозоля является органическая фракция, которая состоит из водонерастворимого и водорастворимого органического углерода. Водонерастворимый органический углерод содержит неполярные вещества, такие как ПАУ, *n*-алканы и высокомолекулярные полярные молекулы (карбонильные и карбоксильные соединения), высокомолекулярные биогенные соединения типа белкового материала и целлюлозы [3]. Источники происхождения водорастворимых органических соединений углерода из-за их гигроскопических свойств могут быть различными, включая сжигание угля, нефтепродуктов, биомассы, биогенные и морские выбросы, соответствующие значения величины  $\delta^{13}\text{C}$  аналогичны значениям величины  $\delta^{13}\text{C}$  исходного материала. В работе [15] отмечено, что органические соединения, образующиеся при сгорании древесины или дизельного топлива и бензина, имеют значения от  $-26$  до  $-28\%$ . Другим важным первичным источником органических соединений в атмосфере является биогенная эмиссия. Хотя исследования изотопного состава углерода органических кислот, непосредственно выделяемых растениями, до сих пор не проводились, можно оценить их изотопный состав по другим летучим органическим соединениям (например, по изопрену). В работе [16] сообщается, что изотопный состав углерода изопрена существенно не отличается от растительного материала, который обычно составляет от  $-26$  до  $-27\%$  для С3-растений. Это показывает, что первичные источники органического углерода, как биогенные выбросы, так и сжигание топлива, демонстрируют схожие значения изотопного состава углерода.

Исследования изотопного состава WSOC-фракции атмосферного аэрозоля немногочисленны из-за сложности процедуры анализа. В работе [8] дана сводка результатов определения значений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  по данным, собранным со всего мира, диапазон значений меняется от  $-27.6$  до  $-17.5\%$ , и подобно нашему исследованию значение величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  обогащено изотопом  $^{13}\text{C}$  по сравнению со значением величин

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC} + \text{EC}}$ . В работе [17] показано, что окисление соединений в аэрозольной фазе (старение) приводит к обогащению тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ , тогда как вторичное образование органических соединений приводит к обогащению легким изотопом  $^{12}\text{C}$ . В нашем исследовании диапазон значений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  варьирует от  $-29.8$  до  $-19.1\%$ . Низкие значения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  могут быть вызваны вторичными процессами образования органических соединений, связанными с реакциями окисления в атмосфере. Одной из наиболее важных реакций, способствующей образованию органических кислот в атмосфере, является окисление ненасыщенных летучих органических соединений озоном [18]. Реакции, связанные с образованием органических кислот в атмосфере, могут приводить к значительному фракционированию, вызванному обогащением легким изотопом  $^{12}\text{C}$  образовавшихся органических кислот по сравнению с их предшественниками. Согласно кинетическому изотопному эффекту скорость реакции молекул, содержащих более тяжелые изотопы, обычно ниже, чем у молекул, содержащих более легкие изотопы [19]. Следовательно, окислители предпочтительнее реагируют с молекулами с более легкими изотопами (обратный кинетический изотопный эффект), что приводит к обогащению тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  остаточных материалов и обогащению легким изотопом  $^{12}\text{C}$  продуктов окисления твердых частиц [20]. Экстремально низкое значение величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  составило  $-39.5\%$  и зафиксировано в образце аэрозоля, отобранном в ходе 80-го рейса морской экспедиции НИС "Академик Мстислав Келдыш", в районе гидротермальных разломов между Норвежским и Гренландским морями, недалеко от острова Ян Майн. Данный результат требует дополнительного изучения. Если рассматривать средние значения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ , то во всех образцах, кроме образцов самолетных экспедиций, средние значения величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  практически равны средним значениям величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ , поэтому можно сделать вывод, что в основном преобладают первичные источники возникновения водорастворимых органических соединений.

\*\*\*

Несмотря на ограниченное количество доступных для сравнения данных, полученных в различных исследованиях, применение методики определения изотопного состава отдельных фракций углерода в атмосферном аэрозоле мето-

дом масс-спектрометрии изотопных отношений выявило различия в величине  $\delta^{13}\text{C}$  отдельных углеродсодержащих фракций аэрозоля. Это указывает на различные процессы, связанные с формированием и преобразованием фракций, что позволяет использовать данную методику анализа для расширения возможности различения источников происхождения и идентификации вторичных процессов, влияющих на атмосферные частицы аэрозоля и стимулирует проведение дальнейших углубленных исследований.

Авторы благодарны сотрудникам Геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН С.В. Смиронову, М.В. Пахместеровой, Н.С. Тирсковой, Е.Т. Чемяковой за отбор проб атмосферного аэрозоля, сотрудникам ИОА СО РАН Д.В. Симоненко, И.А. Круглинскому, Ю.С. Турчиновичу за проведение самолетных и морских экспедиций.

Исследование изотопного состава атмосферного аэрозоля, отобранного во время проведения самолетных экспедиций, проведено при финансовой поддержке проекта №76-НИР, анализ фильтров с аэрозолем, собранных в геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН, выполнялся в рамках государственного задания ИМКЭС СО РАН (проект FWRG-2021-0001), образцы атмосферного аэрозоля, отобранные в морских экспедициях и на Ледовой станции "Мыс Баранова", анализировали при поддержке проекта РНФ № 21-77-2005.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Folland C.K., Karl T.R., Christy J.R., Clarke R.A., Gruza G.V., Jouzel J., Mann M.E., Oerlemans J., Salinger M.J., Wang S.-W. Observed climate variability and change / *Climate Change* 2001. 2001. P. 99.
2. Chow J.C., Watson J.G. PM<sub>2.5</sub> carbonate concentrations at regionally representative interagency monitoring of protected visual environment sites // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. P. 8344. <https://doi.org/10.1029/2001JD000574>
3. Fisseha R., Saurer M., Jäggi M., Siegwolf R.T.W., Dommen J., Szidat S., Samburova V., Baltensperger U. Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.041>
4. Ho K.F., Lee S.C., Cao J.J., Li Y.S., Chow J.C., Watson J.G., Fung K. Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. P. 4569. <https://doi.org/10.5194/acp-6-4569-2006>
5. Weber R.J., Sullivan A.P., Peltier R.E., Russell A., Yan B., Zheng M., Gouw J., Warneke C., Brock C., Holloway J.S., Atlas E.L., Edgerton E. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States // *J. Geophys. Res.* Atmos. 2007. V. 112. Article D13302. <https://doi.org/10.1029/2007JD008408>
6. Sudheer A.K., Aslam M.Y., Upadhyay M., Rengarajan R., Bhushan R., Rathore J.S., Singh S.K., Kumar S. Carbonaceous aerosol over semi-arid region of western India: Heterogeneity in sources and characteristics // *Atmos. Res.* 2016. V. 178–179. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.03.026>
7. Suto N., Kawashima H. Online wet oxidation/isotope ratio mass spectrometry method for determination of stable carbon isotope ratios of watersoluble organic carbon in particulate matter // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2018. V. 32. P. 1668. <https://doi.org/10.1002/rcm.8240>
8. Morera-Gómez Y., Cong Z., Widory D. Carbonaceous fractions contents and carbon stable isotope compositions of aerosols collected in the atmosphere of Montreal (Canada): Seasonality, sources, and implications // *Front. Environ. Sci.* 2021. V. 9. Article 622521. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.622521>
9. Fisseha R., Saurer M., Jäggi M., Szidat S., Siegwolf R.T.W., Baltensperger U. Determination of stable carbon isotopes of organic acids and carbonaceous aerosols in the atmosphere // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. V. 20. P. 2343.
10. Zhou Y., Guo H., Lu H., Mao R., Zheng H., Wang J. Analytical methods and application of stable isotopes in dissolved organic carbon and inorganic carbon in groundwater // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2015. V. 29. P. 1827. <https://doi.org/10.1002/rcm.7280>
11. Miyazaki Y., Kawamura K., Jung J., Furutani H., Uematsu M. Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 3037. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3037-2011>
12. Turekian V.C., Macko S.A., Keene W.C. Concentrations isotopic compositions and sources of size-resolved particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108(D5). Article 4157. <https://doi.org/10.1029/2002JD002053>
13. Ni H., Huang R.J., Cao J., Liu W., Zhang T., Wang M., Meijer H.A.J., Dusek U. Source apportionment of carbonaceous aerosols in Xi'an, China: Insights from a full year of measurements of radiocarbon and the stable isotope  $^{13}\text{C}$  // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 16363. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16363-2018>
14. Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes // *Combust. Theory Model.* 2006. V. 10. P. 831. <https://doi.org/10.1080/13647830600720264>
15. Widory D., Roy S., Le Moullec Y., Goupil G., Cocherie A., Guerrot C. The origin of atmospheric particles in Paris: A view through carbon and lead isotopes // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. P. 953.
16. Rudolph J., Anderson R.S., Czapiewski K.V., Czuba E., Ernst D., Gillespie T., Huang L., Rigby C., Thompson A.E. The

- stable carbon isotope ratio of biogenic emissions of isoprene and the potential use of stable isotope ratio measurements to study photochemical processing of isoprene in the atmosphere // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 44. P. 39.
17. *Bikkina S., Andersson A., Ram K., Sarin M.M., Sheesley R.J., Kirillova E.N., Rengarajan R., Sudheer A.K., Gustafsson Ö.* Carbon isotope-constrained seasonality of carbonaceous aerosol sources from an urban location (Kanpur) in the Indo-Gangetic Plain // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2017. V. 122. P. 4903.  
<https://doi.org/10.1002/2016JD025634>
  18. *Chebbi A., Carlier P.* Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review // *Atmos. Environ.* 1996. V. 30. P. 4233.
  19. *Kirillova E.N., Sheesley R.J., Andersson A., Gustafsson Ö.* Natural abundance  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  analysis of water-soluble organic carbon in atmospheric // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 7973.  
<https://doi.org/10.1029/2006GL028325>
  20. *Rudolph J., Czuba E., Norman A. L., Huang L., Ernst D.* Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. P. 1173.  
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00537-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00537-4)