

## ВТОРИЧНЫЕ АЭРОЗОЛИ ПЫЛЬЦЫ КАК АТМОСФЕРНЫЕ ЯДРА КОНДЕНСАЦИИ

© 2019 г. Е. Ф. Михайлов\*, О. А. Иванова, Е. Ю. Небосько,  
С. С. Власенко, Т. И. Рышкевич

Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

\*E-mail: eugene.mikhailov@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

Принята к печати 03.04.2019 г.

Биочастицы составляют значительную часть атмосферного аэрозоля. Диапазон их размеров варьирует от долей нанометров (макромолекулы) до сотен микрометров (пыльца растений, остатки растительности). Подобно другим типам атмосферных аэрозолей степень участия биочастиц в атмосферных процессах во многом зависит от их гигроскопических и конденсационных свойств. В данной работе представлены результаты исследований способности вторичных частиц (субчастиц) аэрозолей пыльцы сосны, березы и рапса служить облачными ядрами конденсации. Вторичные частицы получены путем водной экстракции биологического материала из пыльцевых гранул и последующей осушки, распыленной жидкокапельной фракции. Параметры облачной активации определены в интервале размеров 20–270 нм в диапазоне пересыщений водяного пара 0.1–1.1%. По данным измерений определены значения параметра гигроскопичности, характеризующего влияние химического состава субчастиц на их конденсационные свойства. Диапазон изменений параметра гигроскопичности составил 0.12–0.13. В целом, результаты измерений показали, что конденсационная активность субчастиц сравнима с конденсационной активностью вторичных органических аэрозолей и слабо зависит от типа исходной пыльцы.

**Ключевые слова:** биоаэрозоль, вторичные аэрозоли пыльцы, конденсационная активность аэрозолей, спектрометр облачных ядер активации, параметр гигроскопичности.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0002-351555464-72>

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Биочастицы (пыльца растений, споры грибов, бактерии, клеточный материал, протеины) представляют значительную часть атмосферного аэрозоля, и для различных географических зон их относительный вклад в общую массу составляет 15–25%, при этом сезонная изменчивость, даже для высоких широт, не приводит к резким колебаниям концентраций биочастиц [1]. В период вегетационного роста в бореальных регионах концентрация аэрозолей биологического происхождения варьирует в пределах от 3 до 6 мкг/м<sup>3</sup> [2, 3], что составляет 30–60% от общей аэрозольной массы. В этот период основная масса этого класса частиц приходится на пыльцу растений, которая,

несмотря на большие размеры (10–100 мкм), переносится воздушными потоками на расстояние до 1000 км [4]. Лабораторные эксперименты показали, что первичные биологические аэрозоли являются активными ядрами конденсации и льдообразования и, таким образом, могут оказывать влияние на формирование облачных систем и осадков [5–10]. Однако, как показывают модельные расчеты [11–13], их вклад в формирование облачных систем незначителен (~1%). Важно, заметить, что в расчетах не учитывается возможность образования вторичных субмикронных биочастиц. Известно, что при резком изменении влажности воздуха (осмотический шок) через дефекты в оболочке пыльцевых зерен, а также через их поровые апертуры выделяется до ~10<sup>4</sup> еди-

ниц клеточного материала в диапазоне размеров от 30 нм до 1 мкм [14–16], причем в среднем  $\sim 10^2$ – $10^3$  частиц являются водорастворимыми. Потенциально такие частицы способны к гигроскопическому росту, и, следовательно, могут оказывать влияние на микрофизические характеристики облачных систем. В связи с этим очевидно, что изучение гигроскопических свойств вторичных биочастиц, их способности служить ледяными и облачными ядрами конденсации является актуальной задачей. Исследования в этом направлении только начинают развиваться, и перечень опубликованных работ невелик. Основной акцент в экспериментах был сделан на изучении льдообразующей активности органических фрагментов, переходящих в водный раствор при осмотическом разрушении пыльцевых зерен. Так, в работах [17–19] показано, что такие субчастицы способны инициировать льдообразование при температурах выше  $-18$  °С. Предполагается, что центрами льдообразования являются макромоллекулы (полисахариды, протеины), содержащиеся в субчастицах.

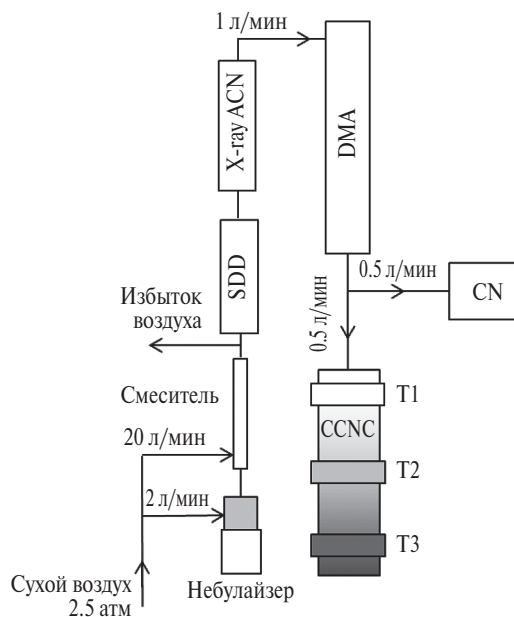
Результаты лабораторных исследований конденсационной активности субчастиц, т.е. их способности служить облачными ядрами конденсации, представлены лишь в одной статье [20]. Исследуемые образцы были выделены из пыльцевых гранул шести видов растений, характерных для ареала Центральной Америки. Данные измерений показали, что субчастицы пыльцы в диапазоне размеров 50–200 нм способны инициировать образование облачных капель при пересыщении водяного пара 0.12–0.81%, т.е. при пересыщениях, характерных для облачных систем (<1%).

В настоящей работе приведены результаты измерений конденсационной активности компонентов клеточного материала, образующихся при распаде пыльцевых гранул березы (*Betula pendula*), сосны (*Pinus silvestris*) и рапса (*Brassica napus*). Выбранные виды пыльцы охватывают таксоны, относящиеся, соответственно, к роду листопадных, хвойных и травянистых растений. Измерения конденсационной активности вторичных биочастиц выполнены для интервалов размеров 20–270 нм и диапазона пересыщений водяного пара 0.1–1.1%. На основании полученных данных мы определили параметр гигроскопичности частиц, который широко используется для оценки степени влияния химического состава аэрозолей на их способность инициировать образование облачных капель.

## 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Извлечение клеточного материала из пыльцевых зерен осуществлялось путем принудительной экстракции (в течение часа) из водо-пыльцевой эмульсии (массовая доля пыльцы 0.1%) с помощью ультразвуковой ванны (Wah Luen Electronic Tools Co., Ltd) и последующей фильтрации полученного раствора через мембранный фильтр (RC 0.45 мкм). Полученные таким образом аэрозоли представляют собой модельные объекты субчастиц пыльцы, которые в естественных условиях образуются при контакте первичных пыльцевых гранул с водой.

На рис. 1 представлена схема установки для измерения конденсационной активности частиц. Водный экстракт, содержащий фракцию вторичных продуктов, использовался для генерации субмикронных частиц с помощью генератора аэрозолей (TSI 3076). Осушка исходного полидисперсного аэрозоля проводилась в два этапа. Сначала аэродисперсный поток смешивался с сухим воздухом в соотношении (1 : 10), понижая относительную влажность до  $\sim 15\%$ , а затем направлялся в силикагелевый осушитель (SDD), где аэрозоль терял остаточную влагу при относительной влажности, не превышающей 5%. Далее поток сухого аэро-



**Рис. 1.** Схема установки для измерения конденсационной активности аэрозольных частиц. SDD — диффузионный силикагелевый осушитель, X-ray ACN — рентгеновский нейтрализатор избыточного заряда аэрозолей, DMA — дифференциальный анализатор подвижности, CPC — конденсационный счетчик аэрозольных частиц, CCNC — счетчик активированных ядер конденсации, T1, T2, T3 — зоны регулирования и контроля температуры в колонне счетчика (температуры  $T3 > T2 > T1$ ).

золя (1 л/мин) последовательно проходил нейтронизатор (X-ray ACN, модель TSI 3087), обеспечивающий равновесное распределение зарядов на частицах, а затем через дифференциальный анализатор подвижности (DMA, модель TSI 3081), где при заданном напряжении между электродами из исходного полидисперсного аэрозоля выделялась фракция с узким распределением частиц по размерам. При сглаживании выделенной фракции частиц логнормальным распределением в диапазоне размеров 20–270 нм среднее геометрическое квадратичное отклонение  $\sigma_g$  не превышало  $\sim 1.06$ . На выходе из DMA поток монодисперсного аэрозоля делился на две равные части с объемным расходом 0.5 л/мин. Один направлялся в конденсационный счетчик аэрозольных частиц (модель TSI CPC3787), который определял общую концентрацию частиц (CN), а другой — в счетчик облачных ядер конденсации (модель CCNC-100, DMT), где определялась концентрация активированных частиц (CCN) при заданном пересыщении водяного пара. Подробнее принцип действия счетчика облачных ядер конденсации описан в работах [21–23].

Общая схема проводимых измерений состояла в следующем. Из диапазона значений 0.1–1.1% в конденсационном счетчике CCNC-100 задавалось требуемое пересыщение водяного пара. С помощью дифференциального анализатора подвижности из исходного аэрозольного спектра последовательно выделялись узкие фракции аэрозольных частиц в диапазоне размеров 20–270 нм. Для каждого выбранного размера определялась общая концентрация частиц ( $N_{CN}$ ) и концентрации образовавшихся на них водяных капель (активированных ядер конденсации,  $N_{CCN}$ ). Затем устанавливалось следующее значение пересыщения и запускался новый измерительный цикл. Всего для каждого образца проводилось по 6 циклов измерений с шагом сканирования по пересыщению  $\sim 0.2\%$ . За каждый цикл было записано, в среднем, по 5–6 полных спектров, которые впоследствии усреднялись. Калибровка счетчика облачных ядер конденсации проводилась с помощью частиц сульфата аммония. Подробно процедура калибровки описана в работе [22]. Средняя относительная погрешность пересыщения  $\Delta S/S$  по данным калибровочных измерений составила  $0.07 \pm 0.03$ .

### 3. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Для анализа конденсационной активности каждого из образцов пыльцевого материала бы-

ли построены спектры конденсационной активности (активационные кривые), т.е. доля активированных частиц  $R_a = N_{CCN}/N_{CN}$  в зависимости от диаметра частицы,  $D_p$ . Измеренные спектры были скорректированы с учетом многозарядности частиц [24] и передаточной функции дифференциального анализатора подвижности DMA [22]. Дополнительно при калибровке установки вводилась поправка на разность в измерении счетной концентрации, вызванной диффузионными потерями частиц в транспортных каналах CCNC и CPC счетчиков [25].

Каждый скорректированный  $R_a(D_p)$  спектр был сглажен кумулятивной функцией распределения (CDF) Гаусса:

$$R_a = a \cdot \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D_p - D_a}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right), \quad (1)$$

где  $\operatorname{erf}$  — функция ошибок,  $a$  — половина максимального значения доли активированных частиц,  $D_a$  — средний активационный диаметр частицы при,  $\sigma$  — стандартное отклонение CDF [22]. Значения параметров  $D_a$ ,  $a$  и  $\sigma$  характеризуют конденсационную активность водорастворимой фракции аэрозольных частиц. Отношение  $\sigma/D_a$  часто используется для оценки степени гетерогенности исследуемой фракции частиц. Для однокомпонентных или внутрисмешанных аэрозолей это отношение составляет 2–3%, что связано с передаточной функцией конденсационного счетчика (CCNC) [22]. Более высокие значения  $\sigma_a/D_a$  указывают на неоднородность химического состава частиц. Различная гигроскопичность таких частиц внутри выделенной фракции приводит к уширению спектра активации и, следовательно, к росту отношения  $\sigma/D_a$ .

### 4. К-МОДЕЛЬ КЕЛЕРА

Интерпретация результатов измерений осуществлялась на основе к-Келер модели, предложенной Петтерсом и Крэйденвайсом [26]. В рамках этой модели уравнение Келера записывается в виде:

$$s = \frac{S(\%)}{100} + 1 = \frac{D^3 - D_d^3}{D^3 - D_d^3(1 - \kappa)} \exp \left( \frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w D} \right), \quad (2)$$

где  $s$  — относительная влажность над поверхностью капли диаметром  $D$ ,  $S$  — пересыщение водяного пара (в процентах),  $D_d$  — диаметр сухой частицы,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.  $M_w$ ,  $\rho_w$  и  $\sigma_w$  — молекулярная масса, плотность и коэф-

коэффициент поверхностного натяжения раствора в капле, равные соответствующим параметрам чистой воды ( $M_w = 0.018$  кг/моль,  $\rho_w = 997.1$  кг/м<sup>3</sup>,  $\sigma_w = 0.072$  Дж/м<sup>2</sup>) и  $\kappa$  — параметр гигроскопичности. Значение пересыщения, отвечающее максимуму зависимости  $s(D)$ , называется критическим и зависит от диаметра исходных частиц и их химического состава. При значениях пересыщения выше критического частица активируется, т.е. начинает «неограниченно» расти за счет конденсации водяного пара. Параметр гигроскопичности  $\kappa$  характеризует способность частиц различного химического состава к конденсационному росту. Значения параметра  $\kappa$  были определены исходя из значений критического пересыщения  $s_c$  для частиц известного сухого диаметра  $D_d$ . Так как критическое пересыщение, по определению, соответствует максимальному относительному давлению пара  $s$  в уравнении (2), то из условия  $ds/dD = 0$  можно получить соотношение, связывающее параметр гигроскопичности с критическим значением влажного диаметра частицы  $D_c$ :

$$\kappa = \frac{A(D_c^3 - D_d^3)^2}{D_d^3(3D_c^4 - A(D_c^3 - D_d^3))}, \quad (3)$$

где  $A = \frac{4\sigma_w M_w}{RT\rho_w}$ . При подстановке выражения (3) в соотношение (2) получается уравнение,

связывающее критический диаметр капли с критическим пересыщением:

$$s_c = \left(1 - \frac{A(D_c^3 - D_d^3)}{3D_c^4}\right) \times \exp\left(\frac{A}{D_c}\right). \quad (4)$$

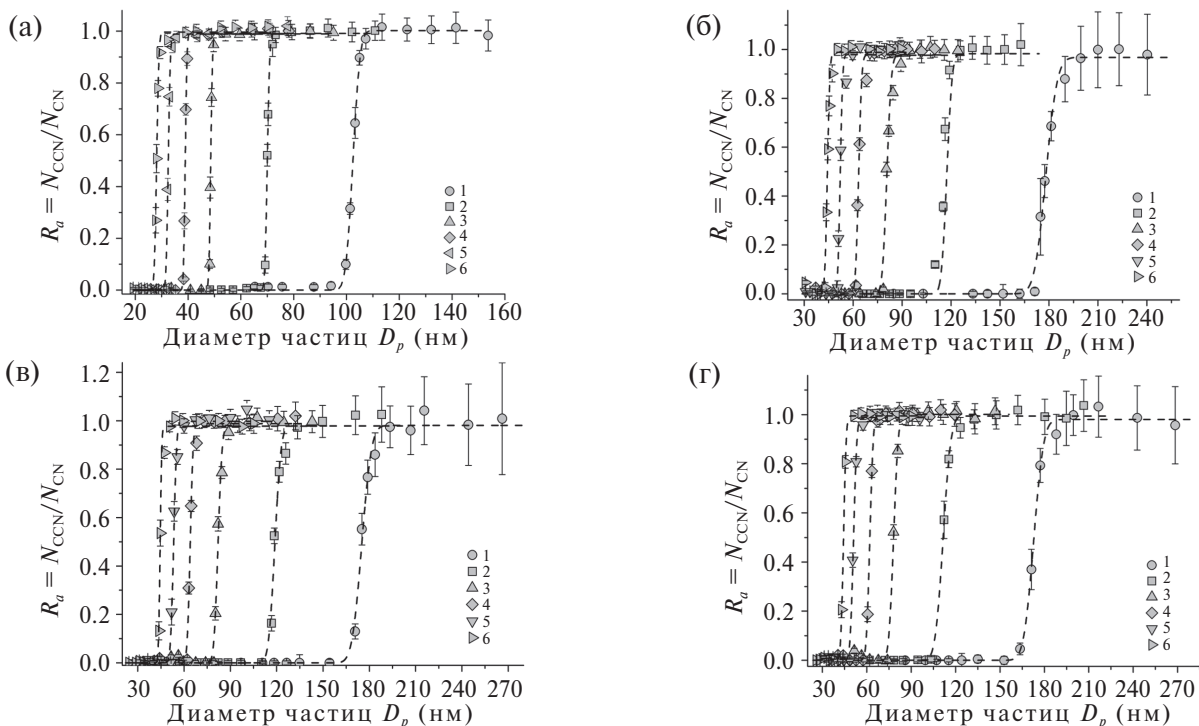
Численное решение уравнения (4) при известных  $s_c$  и  $D_d = D_a$  позволяет найти соответствующее значение  $D_c$  и с помощью соотношения (3) определить параметр  $\kappa$  [23]. Наряду с описанным выше способом, параметр гигроскопичности также может быть определен на основе приближенной формулы при условии, что  $\kappa > 0.1$  [26]:

$$\kappa_{app} = \frac{4A^3}{27D_a^3 \ln^2 s_c}. \quad (5)$$

Погрешность значений параметра гигроскопичности  $\kappa$  при расчете по формулам (3), (4) была определена методом Монте-Карло путем вариации входных параметров в пределах соответствующих ошибок.

### 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены спектры конденсационной активности вторичных аэрозолей пыльцы березы, сосны и рапса, сглаженные



**Рис. 2.** Доля активированных частиц  $R_a$  в зависимости от сухого диаметра  $D_p$ ; (а) — сульфат аммония; (б), (в) и (г) — вторичные аэрозоли пылевых зерен сосны, березы и рапса, соответственно, при пересыщения  $S$  (%): 1 — 0.14; 2 — 0.26; 3 — 0.46; 4 — 0.65; 5 — 0.87; 6 — 1.09. Пунктирные линии — результат сглаживания экспериментальных данных CDF (1).

**Таблица 1.** Параметры облачной активации вторичных аэрозолей пыльцевых зерен сосны, березы и рапса:  $S$  – пересыщение (%),  $D_a$  – активационный диаметр частицы,  $\sigma$  – стандартное отклонение CDF,  $k$  – параметр гигроскопичности

Тип пыльцы	$S$ , %	$D_a$ , нм	$\sigma$ , нм	$\sigma/D_a$	$k$
Сосна	0.14	$178.1 \pm 1.9$	$3.9 \pm 1.4$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$
	0.26	$118.0 \pm 1.0$	$2.5 \pm 0.5$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
	0.46	$81.0 \pm 0.7$	$1.8 \pm 0.8$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.06$
	0.65	$63.4 \pm 0.6$	$1.5 \pm 0.5$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
	0.87	$52.1 \pm 0.7$	$1.0 \pm 0.4$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$
	1.09	$44.2 \pm 0.4$	$1.1 \pm 0.3$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
				Среднее $k$	$0.12 \pm 0.02$
Береза	0.14	$175.1 \pm 1.6$	$4.8 \pm 1.2$	$0.03 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$
	0.26	$118.8 \pm 1.0$	$3.1 \pm 1.0$	$0.03 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
	0.46	$82.0 \pm 1.0$	$2.0 \pm 0.6$	$0.02 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.06$
	0.65	$64.0 \pm 0.7$	$1.4 \pm 0.3$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
	0.87	$53.3 \pm 0.5$	$1.5 \pm 0.4$	$0.03 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.04$
	1.09	$44.5 \pm 0.5$	$0.7 \pm 0.2$	$0.02 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
				Среднее $k$	$0.12 \pm 0.03$
Рапс	0.14	$172.8 \pm 1.5$	$5.2 \pm 1.0$	$0.03 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.02$
	0.26	$111.6 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.9$	$0.04 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$
	0.46	$78.1 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.5$	$0.03 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.06$
	0.65	$62.1 \pm 0.6$	$1.8 \pm 0.2$	$0.03 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$
	0.87	$51.0 \pm 0.6$	$1.7 \pm 0.4$	$0.03 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.02$
	1.09	$44.3 \pm 0.8$	$1.4 \pm 0.2$	$0.03 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$
				Среднее $k$	$0.13 \pm 0.02$

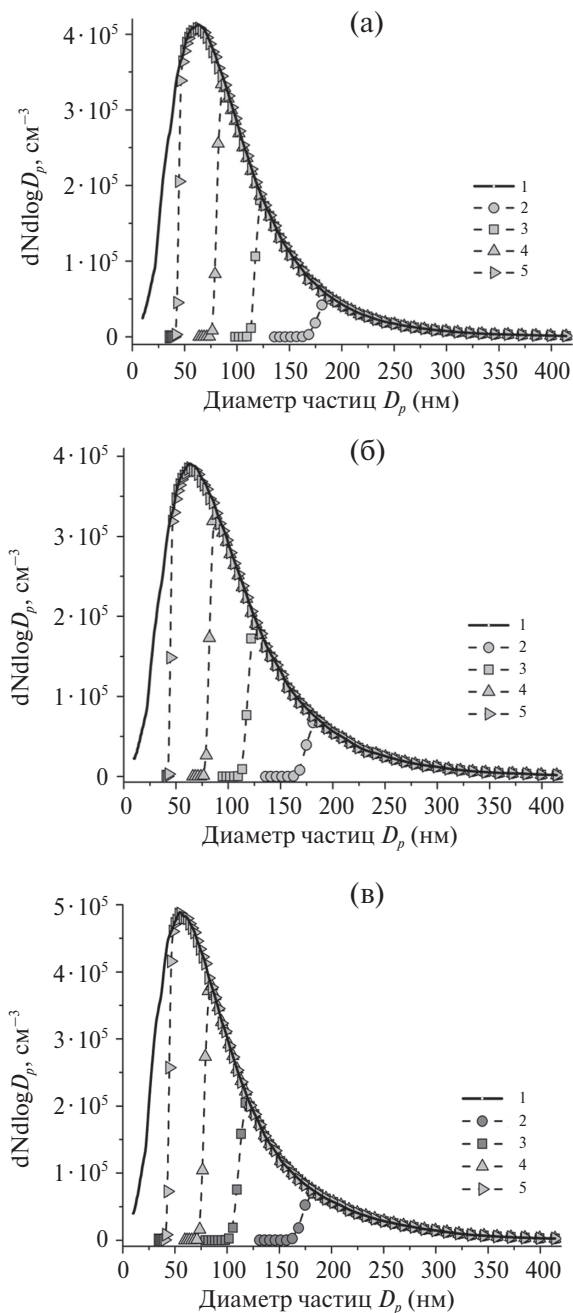
функцией (1). Для сравнения приведены аналогичные данные для частиц сульфата аммония. Расчет погрешности измерений параметра  $R_a$  описан в работе [23]. Хорошо видно, что по сравнению с сульфатом аммония диапазон размеров активации субчастиц пыльцевых зерен сдвинут в область больших размеров, что обусловлено меньшей гигроскопичностью органических компонентов клеточного материала пыльцы.

В табл. 1 представлены параметры активации частиц, полученные в результате трехпараметрического сглаживания экспериментальных данных интегральным распределением Гаусса (1), а также значения параметра  $k$ , рассчитанные из соотношений (3), (4). В пределах исследованного диапазона размеров степень гетерогенности частиц  $\sigma/D_a$  не превышает 2–3%. Существенно также, что параметр  $k$  практически не зависит от размера активированных частиц. Эти результаты указывают на идентичность химического состава аэрозольных фракций, что

было ожидаемым, так как в рамках каждого CCN эксперимента для генерации частиц различного размера использован один и тот же раствор пыльцевого экстракта.

Сравнение значений  $k$  и  $k_{app}$ , рассчитанных на основании полной модели Келера, (3), (4) и его упрощенной формы (5), дали почти одинаковые значения: в среднем разность между  $k$  и  $k_{app}$  не превышает 7%.

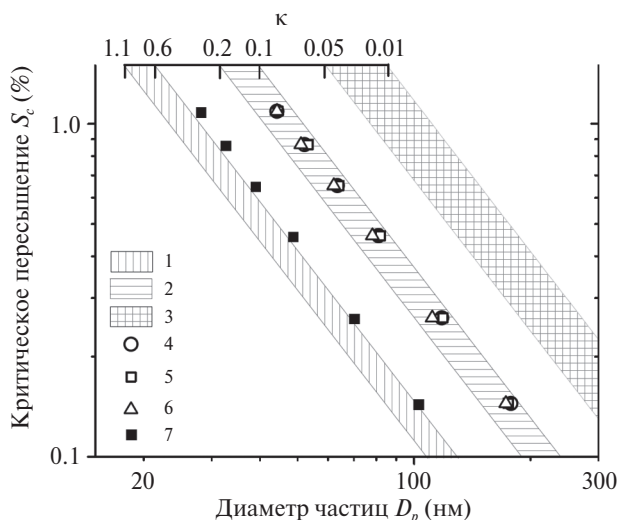
Умножая значения, приведенные на активационных кривых (рис. 2), на величины исходного распределения частиц по размерам (CN спектр), можно получить соответствующие распределения по размерам частиц, активирующихся при заданном пересыщении (CCN спектр). На рис. 3 представлены усредненные CN и CCN спектры для исследованных образцов. Как видно из графиков, при пересыщениях меньше, чем  $\sim 0.3\%$ , активируются в основном частицы с размером больше 100 нм. Дальнейший рост степени пересыщения вовлекает в конденсационный рост более мелкие ча-



**Рис. 3.** Распределение CN и CCN вторичных аэрозолей пыльцевых зерен: (а) — сосны, (б) — березы и (в) — рапса. 1 — исходный CN спектр сухого аэрозоля. Спектры распределения CCN активных частиц представлены для различных степеней пересыщения  $S$  (%): 2 — 0.14; 3 — 0.26; 4 — 0.46; 5 — 1.09.

стицы и, наконец, при  $S \sim 1\%$  спектры активированных и исходных частиц почти совпадают.

На рис. 4 представлена зависимость критического пересыщения от диаметра сухой частицы (4) для атмосферных аэрозолей, способных к активации в условиях, характерных для облачных систем ( $S < 1\%$ ). Интервал изменения параметра гигроскопичности  $\kappa$  для этого класса



**Рис. 4.** Критическое пересыщение  $S_c$  (%) в зависимости от диаметра сухой частицы  $D_p$ . Сверху рисунка показан диапазон параметра гигроскопичности ( $\kappa$ ) CCN активных частиц: 1 — морской аэрозоль; 2 — «состарившийся» вторичный органический аэрозоль; 3 — «свежий» вторичный органический аэрозоль. Символы — экспериментальные значения, полученные для вторичных аэрозолей пыльцевых зерен: 4 — сосны, 5 — березы, 6 — рапса, 7 — частиц сульфата аммония.

частиц варьирует от 0.01 до 1.1. Частицы с высокими значениями параметра  $\kappa = 1.1-0.6$  относятся к морскому аэрозолю, состоящему преимущественно из гигроскопически активных неорганических солей [26]. Аэрозоли с параметром  $\kappa$  в интервале 0.01–0.03 содержат в своем составе широкий спектр гидрофобных высокомолекулярных углеводородов. Процессы химического «старения», главным образом реакции фотоокисления с участием оксидов азота, гидроксидов и озона улучшают гигроскопические свойства частиц [27]. В результате формируется фракция вторичных аэрозолей с интервалом изменения  $\kappa$  от 0.1 до 0.2. Этот диапазон значений является характерным для органических аэрозолей boreальных и тропических лесов [28–30]. Глобальные средние значения  $\kappa$  для континентального и морского аэрозоля составляют 0.3 и 0.7 соответственно [31]. Данные рис. 4 также показывают, что наравне с морским и вторичным органическим аэрозолем, субчастицы пыльцевых зерен уже при размерах, превышающих  $\sim 30$  нм, активируются при пересыщении меньшем, чем 1%, и, следовательно, могут участвовать в формировании и модификации облачных систем. Видно также, что спектры активации пыльцевых субчастиц имеют незначительный разброс, что указывает на близость их химического состава.

Компонентами цитоплазмы пыльцы являются протеины и полисахариды [20]. Из полисахаридов

ридов основным ингредиентом является нерастворимый в воде крахмал [32], который на стадии созревания пыльцевых гранул гидролизует до гигроскопически активных компонентов, таких как глюкоза, сахароза, пектины и водорастворимые олигосахариды [33]. Наиболее вероятно, что наличие именно этих соединений в субмикронных частицах определяют их конденсационную активность.

Как следует из данных измерений, пыльцевые субчастицы способны служить облачными ядрами конденсации. Однако открытым остается вопрос, насколько существенен их вклад в общее содержание CCN активных атмосферных частиц. Следует отметить, что ввиду экспериментальных сложностей, прямых измерений концентраций субчастиц в атмосфере не проводилось. По данным модельных расчетов среднегодовая концентрация пыльцы над континентами составляет  $10^{-6}$ – $10^{-5}$   $\text{см}^{-3}$  [11]. Данные локальных наблюдений показывают, что в период активного цветения растений концентрация пыльцы в зависимости от типа растительности варьирует в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-2}$   $\text{см}^{-3}$  [20]. В среднем при разрушении каждое пыльцевое зерно выделяет  $\sim 1000$  субмикронных частиц [34]. В этом случае концентрация CCN активных субчастиц в сезон опыления составит  $1$ – $10$   $\text{см}^{-3}$ , что на два порядка ниже концентрации CCN фонового атмосферного аэрозоля  $100$ – $1000$   $\text{см}^{-3}$  [27]. Следует, однако, заметить, что в работе [34] значение  $\sim 1000$  субчастиц, приходящееся на одно пыльцевое зерно, получено по микрофотографиям электронного микроскопа для распавшийся пыльцы райграса и относится к гранулам крахмала с диапазоном размеров  $0.6$ – $2.5$  мкм. Возможно низкий контраст изображения не позволил обнаружить частиц меньшего размера. Более поздние исследования [16], полученные в камере с контролируемой влажностью с помощью оптического счетчика частиц, показали, что при распаде пыльцы березы (*Betula pendula*) помимо микронной фракции, в воздухе присутствует большое число фрагментов цитоплазмы в диапазоне размеров  $30$ – $700$  нм с модальным значением  $\sim 200$  нм. К сожалению, данные этой работы не позволяют сделать количественные расчеты. Оценочный расчет о количестве образующихся субчастиц нанометрового размера мы можем сделать, привлекая данные наших измерений. Согласно рис. 3 медианный диаметр субчастиц ( $D_{p,m}$ ) равен  $\sim 0.1$  мкм. Размер пыльцы ( $D_{pol}$ ) сосны, березы и рапса со-

ставляет  $42$ ,  $24$  и  $30$  мкм соответственно [35]. Используя соотношение

$$n = mD_{pol}^3 / D_{p,m}^3 \quad (6)$$

где  $m$  — массовая доля экстрагированного в водный раствор вещества пыльцы, можно получить верхнюю оценку количества субчастиц ( $n$ ) выделяемых пыльцевым зерном при осмотическом шоке. Соотношение (6) получено в предположении, что плотность пыльцы и ее фрагментов одинакова и равна  $\sim 1$  г  $\text{см}^{-3}$  [18]. По данным весового анализа среднее значение параметра  $m$  для пыльцевых гранул сосны  $0.31 \pm 0.01$ . Из соотношения (6) следует, что для пыльцы сосны  $n = 2 \cdot 10^7$ . При том же значении параметра  $m$  для пыльцевых зерен березы и рапса соответственно получим  $n = 4 \cdot 10^6$  и  $8 \cdot 10^6$ . Таким образом, порядок числа наночастиц, выделяемых пыльцевым зерном может составлять  $10^6$ – $10^7$ , т.е. их концентрация в сезон активного цветения растений может достигать  $10^3$ – $10^5$   $\text{см}^{-3}$ , что, с учетом сделанных допущений, сопоставимо с концентрацией CCN фонового аэрозоля ( $100$ – $1000$   $\text{см}^{-3}$ ).

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты измерения конденсационной активности модельных биочастиц, полученных в результате водной экстракции пыльцевых зерен сосны, березы и рапса. Измерения выполнены на спектрометре облачных ядер конденсации, дополненного анализатором подвижности частиц. Сочетание этих приборов позволило определить долю активированных частиц в интервале размеров  $20$ – $270$  нм в диапазоне пересыщений водяного пара  $0.1$ – $1.1\%$ . Данные измерений показали, что субмикронная фракция вторичных биочастиц ( $40$ – $400$  нм) практически полностью активируется при пересыщении меньше  $1.1\%$ . На основе к-Келер модели был определен параметр гигроскопичности  $k$ , характеризующий влияние химического состава частиц на их конденсационную активность. Для всех исследованных типов биочастиц диапазон изменений параметра  $k$  составил  $0.12$ – $0.13$ . Полученные значения характерны для вторичного органического аэрозоля с величинами  $k$  в интервале  $0.1$ – $0.2$ . В целом, данные измерений показали, что биологические субчастицы вполне могут участвовать в формировании и модификации облачных систем. Однако открытым остается вопрос, насколько существенен их вклад в общее содержание CCN активных атмосферных частиц. Для решения этой задачи необходимо создать методику, по-

звolyающую определять концентрацию биологических субчастиц при распаде первичных пыльцевых зерен во влажной атмосфере.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00717 А, ресурсных центров СПбГУ «Геомодель» и «Инновационные технологии композитных материалов». Результаты экспериментальных измерений, изложенные в разделе 5, получены при поддержке гранта РНФ № 18-17-00076.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaenicke R.* Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere // *Science*. 2005. V. 308. P. 73.
2. *Borodulin A.I., Safatov A.S., Belan B.D., Panchenko M.V.* The height distribution and seasonal variations of the tropospheric aerosol biogenic component concentration on the south of western Siberia // *J. Aerosol Sci.* 2003. V. 34. Suppl.1. P. 681.
3. *Manninen H.E., Back J., Sinto-Nissila S.-L. et al.* Patterns in airborne pollen and other primary biological aerosol particles (PBAP), and their contribution to aerosol mass and number in a boreal forest // *Boreal Environ. Research*. 2014. V. 19 (suppl. B). P. 383–405.
4. *Sofiev M., Siljamo P., Ranta P., et al.* Towards numerical forecasting of long-range air transport of birch pollen: theoretical considerations and a feasibility study // *Int. J. Biometeorol.* 2006. V. 50. P. 392–402.
5. *Möhler O., DeMott P.J., Vali G., et al.* Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics // *Biogeosciences*. 2007. V. 4. P. 1059–1071.
6. *Pöschl U., Martin S.T., Sinha B., et al.* Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon // *Science*. 2010. V. 329. P. 1513–1515.
7. *DeMott P.J., Möhler O., Stetzer O., et al.* Resurgence in ice nuclei measurement research. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* // 2011. V. 92. P. 1623–1635.
8. *Morris C.E., Conen F., Huffman J.A.* Bioprecipitation: a feedback cycle linking Earth history, ecosystem dynamics and land use through biological ice nucleators in the atmosphere // *Global Change Biology*. 2014. V. 20. P. 341–351.
9. *Pope F.D.* Pollen grains are efficient cloud condensation nuclei // *Environ. Res. Lett.* 2010. V. 5. 044015.
10. *Hoose C.O., Möhler O.* Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 9817–9854.
11. *Hoose C., Kristjansson J.E., Burrows S.M.* How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? // *Environ. Res. Lett.* 2010. V. 5. 024009.
12. *Spracklen D.V., Carslaw K.S., Merikanto J., et al.* Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 4775–4793.
13. *Sesartic A., Lohmann U., Storelmo T.* Modelling the impact of fungal spore ice nuclei on clouds and precipitation // *Environ. Res. Lett.* 2013. V. 8. 014029.
14. *Solomon W.R.* Airborne pollen: A brief life // *J Allergy Clin. Immunol.* 2002. V. 109. P. 895–900.
15. *Grote M., Vrtala S., Niederberger V., et al.* Release of allergen-bearing cytoplasm from hydrated pollen: A mechanism common to a variety of grass (Poaceae) species revealed by electron microscopy // *J. Allerg. Clin. Immunol.*, 2001. V. 108. P. 109–115.
16. *Taylor P.E., Flagan R.C., Miguel A.G., et al.* Birch pollen rupture and the release of aerosols of respirable allergens // *Clin. Exp. Allergy*, 2004. V. 34. P. 1591–1596.
17. *Pummer B.G., Bauer H., Bernardi J., et al.* Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen // *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, V. 12. P. 2541–2550.
18. *Augustin S., Wex H., Niedermeier D., et al.* Immersion freezing of birch pollen washing water // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 10989–11003.
19. *O’Sullivan D., Murray B.J., Ross J.F., et al.* The relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation in clouds // *Scientific reports*. 2015. V. 5. 8082.
20. *Steiner A.L., Brooks S.D., Deng C., et al.* Pollen as atmospheric cloud condensation nuclei // *Geophys. Res. Lett.*, 2015. V. 42. P. 3596–3602.
21. *Roberts G.C., Nenes A.* A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements // *Aerosol Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 206–221.
22. *Rose D., Gunthe S.S., Mikhailov E., et al.* Calibration and measurement of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 1153–1179.
23. *Михайлов Е.Ф., Иванова О.А., Власенко С.С. и др.* Измерения конденсационной активности ядер Айткена в пригороде Санкт-Петербурга // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2017. Т. 53. № 3. С. 326–333.
24. *Frank G.P., Dusek U., Andreae M.O.* Technical note: A method for measuring size-resolved CCN in the atmosphere // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2006. V. 6. № 3. 4879–4895.
25. *Rose D., Nowak A., Achtert P., et al.* Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the megacity Guangzhou, China — Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 3365–3383.
26. *Peters M.D., Kreidenweis S.M.* A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 1961–1971.



27. *Andreae M.O., Rosenfeld D.* Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols // *Earth-Sci. Rev.* 2008. V. 89. P. 13–41.
28. *Levin E.J.T., Prenni A.J., Petters M.D., et al.* An annual cycle of size-resolved aerosol hygroscopicity at a forested site in Colorado // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117. D06201, doi:10.1029/2011JD016854
29. *Mikhailov E.F., Mironov G.N., Pöhlker C., et al.* Chemical composition, microstructure, and hygroscopic properties of aerosol particles at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO), Siberia, during a summer campaign // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 8847–8869.
30. *Pöhlker M., Pöhlker C., Ditas F., et al.* Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest — Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction // *Atmos. Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 15709–15740.
31. *Pringle K.J., Tost H., Pozzer A., et al.* Global distribution of the effective aerosol hygroscopicity parameter for CCN activation // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 5241–5255.
32. *Franchi G.G., Bellani L., Nepi M., et al.* Types of carbohydrate reserves in pollen: localization, systematic distribution and ecophysiological significance // *Flora.* 1996. V. 191. P. 143–159.
33. *Pacini E., Guarnieri M., Nepi M.* Pollen carbohydrates and water content during development, presentation, and dispersal: a short review // *Protoplasma.* 2006. V. 228. P. 73–77.
34. *Suphioglu C., Singh M.B., Taylor P., et al.* Mechanism of grass-pollen-induced asthma // *The Lancet.* 1992. V. 339. P. 569–572.
35. *Pöhlker C., Huffman J.A., Förster J.-D. et al.* Auto-fluorescence of atmospheric bioaerosols: spectral fingerprints and taxonomic trends of pollen // *Atmos. Meas. Tech.*, 2013. V. 6. P. 3369–3392.

## Subpollen Particles as Atmospheric Cloud Condensation Nuclei

E. F. Mikhailov\*, O. A. Ivanova, E. Yu. Nebosko, S. S. Vlasenko, T. I. Ryshkevich

*Saint Petersburg State University  
Universitetskaya nab., 7/9, Saint Petersburg, 199034, Russia  
e-mail: eugene.mikhailov@spbu.ru*

Received: 07.09.2018

Accepted: 03.04.2019

Bioparticles represent a significant fraction of the total atmospheric aerosol. Their size range varies from nanometers (macromolecules) to hundreds of micrometers (plant pollen, vegetation residues) and like other atmospheric aerosol particles, the degree of involvement of bioaerosols in atmospheric processes largely depends on their hygroscopic and cloud condensation nuclei properties. In this paper the ability of the pine, birch and rape subpollen particles to act as cloud condensation nuclei are considered. Submicron particles were obtained by aqueous extraction of biological material from pollen grains and subsequent solidification of the atomized liquid droplets. The parameters of cloud activation are determined in the size range of 20–270 nm in the range of water vapor supersaturations 0.1–1.1%. Based on experimental results, the hygroscopicity parameter, characterizing the effect of the chemical composition of the subparticles on their condensation properties, is determined. The range of the hygroscopic parameter changes was 0.12–0.13. In general, the results of measurements showed that the condensation activity of the subpollen particles is comparable with the condensation activity of secondary organic aerosols and weakly depends on the type of the primary pollen.

**Keywords:** bioaerosol, subpollen particles, cloud condensation nuclei activity, hygroscopicity parameter.