

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 551.510; 544.016

**Оптико-микрорфизические и физико-химические
характеристики дымов горения сибирских биомасс:
эксперименты в аэрозольной камере**

**О.Б. Поповичева¹, В.С. Козлов², Р.Ф. Рахимов²,
В.П. Шмаргунов², Е.Д. Киреева¹, Н.М. Персианцева¹, М.А. Тимофеев¹,
G. Engling³, K. Eleftheriadis⁴, L. Diapouli⁴, М.В. Панченко²,
R. Zimmermann^{5,6,7}, J. Schnelle-Kreis^{6,7*}**

¹НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
119415, г. Москва, Ленинские Горы, 1, Россия

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

³National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

⁴Institute of Nuclear and Radiological Science & Technology,
Energy & Safety N.C.S.R. "Demokritos", Environmental Radioactivity Laboratory
15341 Ag. Paraskevi, Attiki, Greece

⁵Joint Mass Spectrometry Center,
Cooperation Group Comprehensive Molecular Analytics, Helmholtz Zentrum Muenchen
85764 Neuherberg, Ingolstaedter Landstr. 1, Germany

⁶Joint Mass Spectrometry Centre, Chair of Analytical Chemistry,
Institute of Chemistry University of Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

⁷Helmholtz Virtual Institute of Complex Molecular Systems in Environmental Health (HICE), Germany

Поступила в редакцию 1.02.2016 г.

В Большой аэрозольной камере ИОА СО РАН проведен цикл экспериментов по изучению влияния режимов сгорания типичных сибирских биомасс на оптико-микрорфизические и физико-химические свойства дымовых аэрозолей. Комплексный анализ данных продемонстрировал определяющее воздействие температурного режима сгорания биомассы сосны сибирской и хвойного лесного опада на формирование и временную динамику всех характеристик дымов. Из поляризационных спектрофелометрических исследований светорассеяния определены распределения по размерам и показатели поглощения частиц в диапазонах микро-, среднелдисперсной и крупной фракций частиц и показано, что в дымах тления все частицы являются слабопоглощающими, однако смешанные дымы содержат сильнопоглощающую микродисперсную компоненту частиц, обусловленную генерацией сажи в режиме открытого горения. Исследованы микроструктурные характеристики аэрозолей, на основе анализа морфологии и элементного состава группы сажи и органических частиц определены как микромаркеры эмиссий в режимах открытого горения и тления. Содержание органического и элементного углерода, природа и концентрация химических соединений и водорастворимой фракции ионов проявляют сильную зависимость от режима сгорания. Ангидрид сахаров (левоглюкозан) определен в дымах тления как стабильный молекулярный маркер горения сибирской сосны. Среди химических соединений идентифицирован ряд специфичных маркеров горения хвойной древесины. При старении дымов происходят конденсация органических и неорганических соединений, трансформация химии поверхности и формирование группы частиц, богатых калием, демонстрирующие комплексность и изменчивость химического состава и микроструктуры аэрозольных загрязнений атмосферы во время лесных пожаров Сибири.

Ключевые слова: тление, открытое горение, смешанное горение, сибирские биомассы, Большая аэрозольная камера, дымы, характеристики дымовых частиц; smoldering, open burning, mixing burning, Siberian biomasses, Large Aerosol Chamber, smokes, smoke particle's characteristics.

* Ольга Борисовна Поповичева (olga.popovicheva@gmail.com); Валерий Степанович Козлов (vkozlov@iao.ru); Рустам Фуатович Рахимов (temur@iao.ru); Владимир Петрович Шмаргунов (vpsh@iao.ru); Елена Дмитриевна Киреева (elenakireeva2@gmail.com); Наталья Михайловна Персианцева (nmpers@mics.msu.su); Михаил Аркадьевич Тимофеев (tma@dnph.phys.msu.su); Guenter Engling (guenter@gate.sinica.edu.tw); Kostas Eleftheriadis (elefther@ipta.demokritos.gr); Lila Diapouli (ldiapouli@ipta.demokritos.gr); Михаил Васильевич Панченко (pmv@iao.ru); Ralf Zimmermann (ralf.zimmermann@uni-rostock.de); Juergen Schnelle-Kreis (juergen.schnelle@helmholtz-muenchen.de).

Введение

В настоящее время анализ загрязнения атмосферы эмиссией продуктов горения приобретает приоритетное значение, определяемое существенным влиянием на радиационный баланс атмосферы, облачность и климат. Оценка роли различных источников в климатических изменениях Арктики показывает наиболее существенный вклад лесных пожаров, сибирские пожары являются основным источником климатически активных компонент, эмитируемых в северных широтах [1, 2]. Значительно влияние широкомасштабного транспорта загрязненных лесными пожарами воздушных масс в европейские и азиатские регионы [3, 4].

Многочисленные исследования показывают, что горение биомасс представляет собой сложный процесс химической трансформации, сопровождающийся образованием многокомпонентных аэрозолей с существенно разными характеристиками в зависимости от условий горения, вида растительности, влажности и минерализации почвы [5–8]. Два режима горения растительности являются основными во время лесных пожаров: пиролиз (тление) при низких и открытое пламенное горение при высоких температурах. На региональном и глобальном уровнях горение природных биомасс — источник образования сильнопоглощающего элементного углерода (ЕС), составляющего вещество эмитируемых углеродсодержащих аэрозолей совместно со слабопоглощающей компонентой органического углерода (ОС) и золы [3, 5, 9].

Оценки последствий аэрозольных эмиссий природных пожаров вызывают большие неопределенности среди климатически активных компонент, что обусловлено недостатком количественной информации о пространственно-временной изменчивости источников и стоков частиц в атмосфере, об их физико-химических и оптико-микрофизических свойствах. Поляризационная спектрофелометрия рассеянного света, объединенная с аэталометрией и измерением распределений частиц по размерам с помощью оптических счетчиков, является в настоящее время мощным инструментом радиационно-климатических оценок [9, 10]. Измерения массовых концентраций субмикронного аэрозоля и черного углерода выполняются на Аэрозольной станции ИОА СО РАН в режиме круглосуточного мониторинга, они позволяют оценить относительное содержание сажи и альбедо однократного рассеяния [11] и исследовать особенности суточной, сезонной и межгодовой изменчивости содержания аэрозолей.

Различные условия горения приводят к большому разнообразию физико-химических характеристик частиц, таких как размер, морфология, элементный состав, содержание органических, неорганических и водорастворимых соединений [5, 12, 13]. Исследования свойств частиц представляют сложную комплексную задачу, требующую развития современных методик определения спектра размеров, морфологии, соотношения ЕС/ОС, элементного состава, состава органической, неорганической

и ионной фракций. На основе термооптического анализа определяются диапазоны вариаций относительного массового содержания ОС и ЕС: от 30 до 60% в аэрозолях, эмитируемых различными природными пожарами [5], и от 4 до 27% — в лесных пожарах Сибири [14]. Однако анализ значительно усложнен трансформацией дымов и формированием вторичных аэрозолей в процессе старения и дальнего переноса в атмосфере [3]. Определено, что бензол и его алкилзамещенные производные, полиароматические углеводороды (ПАУ) и продукты деградации лигнина (метоксифенолы) инициируют образование вторичных аэрозолей [6].

Существенный прогресс в идентификации источников достигнут при определении ангидридов сахаров и ионов калия как маркеров горения биомасс, развит метод жидкостной хроматографии для разделения и количественного анализа полярных органических компонент [15]. Отношение концентраций левоглюкозана и маннозана позволяет различить тип сжигаемой биомассы. Характеризация микроструктуры многокомпонентной эмиссии на основе анализа индивидуальных частиц дает возможность определить типы углеродсодержащих частиц и солей в составе золы, являющихся микромаркерами дымовых эмиссий [3, 8].

Мелкие частицы в респираторном диапазоне размеров диаметром менее 2,5 мкм являются токсичными загрязнителями, влияющими на здоровье людей. Проникая в дыхательные пути легких, они вызывают воспалительные процессы, усиливают дыхательные, сердечно-сосудистые и аллергические заболевания [16]. По данным биологических исследований, условия горения и химический состав частиц оказывают значительные эффекты на клеточном уровне [17]. Дымовые аэрозоли в шлейфах пожаров приводят к существенному ухудшению качества воздуха в урбанизированных районах. Измерения оптических и микрофизических характеристик задымленной атмосферы в г. Томске в период массовых сибирских лесных пожаров летом 2012 г. показали, что в дымовой мгле достигались аномально высокие, близкие к предельно допустимым, уровни концентраций субмикронного аэрозоля и сажи, что приводило к снижению дальности видимости в приземном слое воздуха до 100 м [18]. Проведенный анализ составляющих дымового аэрозоля в период экстремальной задымленности атмосферы г. Москвы в августе 2010 г. во время пожаров вокруг мегаполиса обнаружил значительное увеличение опасных компонент органического углерода, карбонильных соединений, сульфатов и нитратов в корреляции с высокой концентрацией маркера горения региональных биомасс — ангидридов сахаров [8].

В лабораторных условиях исследования оптических и физико-химических свойств дымовых аэрозолей проводятся при контролируемых экспериментах в камерах сгорания [9, 19–21], что позволяет уменьшить характерные для природных пожаров неопределенности вклада метеорологических условий и состава почвы. Анализ оптических характеристик дымовых аэрозолей типичных лесных горю-

чих материалов (ЛГМ) в Большой аэрозольной камере (БАК) ИОА СО РАН показал, что сильно-поглощающие частицы сажи эмитируются в основном в режиме высокотемпературного открытого горения, тогда как низкотемпературное тление является генератором слабопоглощающих частиц органической природы (смолы) [9, 20]. Индивидуальный анализ частиц, их морфологии и элементного состава подтвердил сильную зависимость свойств дымовых аэрозолей от температуры сжигания биомасс, которая проявляется в преимущественном формировании сажевых агломератов и грубо-сферических органических частиц в режимах открытого горения и тления соответственно [22].

В данной статье представлены обзор результатов анализа аэрозольных загрязнений атмосферы во время лесных пожаров и классификация оптических, микрофизических и физико-химических свойств эмитируемых дымовых аэрозолей, сильно- и слабо-поглощающих компонент аэрозольного вещества, органических и неорганических соединений и маркеров горения сибирских биомасс. Детально исследуются микрофизика, химический состав и микроструктура частиц дымов в БАК в режимах тления, пламенного и смешанного горения.

Измерения и обработка данных

Лесные пожары моделировались в БАК (1800 м^3) в режимах открытого пламенного горения и тления при температурах сгорания биомассы в муфельных печах ~ 700 и ~ 400 °С соответственно, без дополнительного облучения дымовой среды источниками света. Использовались типичные ЛГМ: древесина сосны сибирской и лесной опад (смесь хвой сосны, кедра и веток сосны). В режиме смешанного горения одинаковые массы материала одновременно сжигались при разных температурных условиях открытого горения и тления. С момента начала горения непрерывно регистрировались угловые коэффициенты аэрозольного рассеяния на четырех длинах волн, пяти углах рассеяния и при двух состояниях поляризации с помощью спектронефелометра [23]. Решалась обратная задача для определения распределения по размерам объема дымовых частиц и комплексного показателя преломления в трех интервалах дисперсности по методике [24]. По данным решения обратной задачи на основе теории Ми вычислялись коэффициенты аэрозольного ослабления, рассеяния, поглощения и альbedo однократного рассеяния (АОР) в видимой области спектра. Одновременно с помощью четырехволнового аэталометра МДА-02 по методике, описанной в [18], проводились измерения массовой концентрации поглощающего вещества — черного углерода.

Каждый эксперимент повторялся три раза: дважды для отбора проб в свежих дымах (через 1,5–2 ч после поджига биомассы) и один раз в стареющем дыму при его длительной эволюции в течение 1–2 сут. Выполнялись заборы проб частиц дыма размером менее 10 (PM10) и 2,5 мкм (PM2,5) сборниками на кварцевые фильтры и через импак-

тор на медную фольгу. Для морфологического и элементного анализа индивидуальных частиц использовалась сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным детектором. Для идентификации характерных групп в каждом образце было исследовано порядка 500–1000 частиц диаметром более 0,1 мкм по методу [22]. Кластерный анализ использовался для разделения частиц на группы с наиболее близким элементным составом и морфологией.

Содержание ОС и ЕС измерялось термооптическим методом на анализаторе Sunset Laboratory Inc. с использованием протокола NIOSH 5040, как описано в [3]. Спектральные свойства поверхности частиц исследовались методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 с приставкой DRS800. Спектры снимались с разрешением 4 см^{-1} с применением атмосферной коррекции и сглаживания по методу [25]. Измерения водных экстрактов (ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^-) выполнялись на хроматографе Dionex с колонками Ion Pac CS12A и Ion Pac AS17A. Ангидриды сахаров, левоглюкозан (LG) и маннозан (MN) определялись методом высокоэффективной анионообменной хроматографии с импульсным амперометрическим детектированием, широко принятой методикой для измерений полигидроксильных органических соединений, углеводов и полиолов [26]. Полярные органические соединения определялись методом газовой хроматографии. Содержание органических соединений, ПАУ и маркеров (смолы и продуктов дегградации целлюлозы) анализировалось методом термодесорбции, объединенным с газохроматографической время-пролетной масс-спектрометрией [27].

Результаты и обсуждения

Анализ оптических свойств дымовых аэрозолей, эмитируемых при сжигании сосны и лесного опада в режимах тления и смешанного горения, показывает определяющую зависимость микрофизических свойств и показателя преломления частиц от температуры сжигания. При дымообразовании в режиме тления формируется трехмодальное распределение частиц по размерам с тонкодисперсной (радиус $r \sim 0,2$ мкм), среднедисперсной ($\sim 0,45$ мкм) и крупной ($\sim 0,9$ мкм) модами (рис. 1, а). При старении дыма основной становится среднедисперсная мода с радиусом $\sim 0,4$ мкм. Смешанные дымы оказываются значительно мелкодисперснее пиролизных (рис. 1, б), для них характерны двухмодальные распределения частиц с тонко- ($\sim 0,1$ мкм) и среднедисперсной ($\sim 0,4$ мкм) модами. Результаты решения обратной задачи для дымов сосны и лесного опада показали, что дымы тления являются слабо-поглощающими и характеризуются по всему спектру размеров низкой величиной комплексного показателя преломления частиц — около $1,55-0,004i$. Значения АОР для дымов тления высоки и близки к единице, уменьшаясь при двухсуточном выстаивании до 0,96.

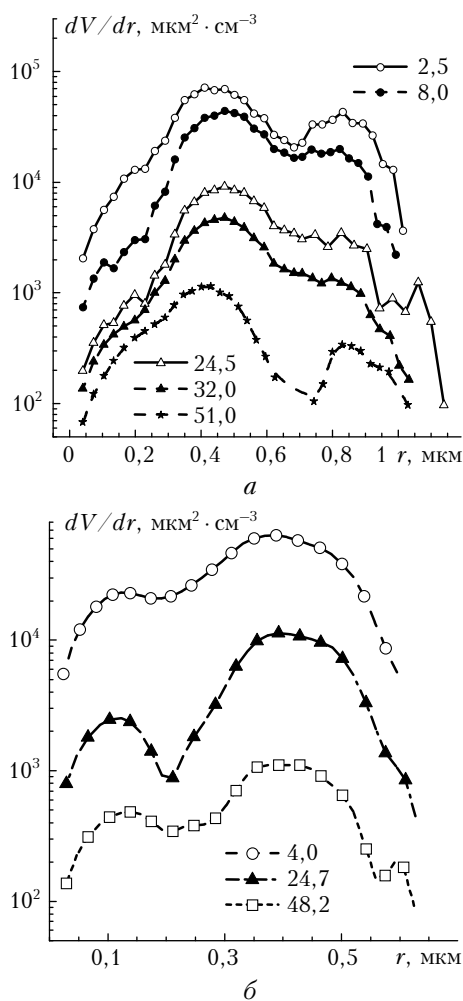


Рис. 1. Временная эволюция распределения объема частиц по размерам в дымах горения сосны: *a* – тление; *б* – смешанный дым; отсчет времени в часах от момента поджигания

Оптические свойства смешанных дымов и дымов тления кардинально различаются между собой как на стадии образования, так и старения. Такие различия обусловлены тем, что при дымообразовании в смешанном дыме за счет вклада высокотемпературного пламенного горения биомассы генерируется сильнопоглощающая тонкодисперсная фрак-

ция с показателем поглощения вещества частиц $\sim 0,7-0,8$, близким, согласно литературным данным, к показателю поглощения черного углерода в видимой области спектра. Этот факт свидетельствует о том, что частицы тонкодисперсной фракции имеют сажевую природу.

Сажистые тонкодисперсные частицы при образовании дыма за счет интенсивной коагуляции активно мигрируют по всему спектру размеров в состав более крупных слабопоглощающих частиц, сформированных за счет тлеющего горения части биомассы. В итоге миграция сажи приводит к увеличению значений показателей поглощения частиц во всем диапазоне размеров.

Вследствие этого для среднedisперсных и крупных частиц достигаются достаточно высокие значения умеренного поглощения $\sim 0,16-0,07$, и поглощательная способность частиц обнаруживает тенденцию уменьшения с ростом размера частиц [23]. Смешанные дымы являются сильнопоглощающими, для них значения АОР достигают $0,60-0,45$, уменьшаясь при старении дыма. Полученные оценки свидетельствуют о том, что по радиационно-климатическому воздействию дымы тления выхаживают, а смешанные дымы нагревают атмосферу.

Анализ индивидуальных частиц и микроструктуры дымовых аэрозолей показывает особенности морфологии и элементного состава слабо- и сильнопоглощающих компонент дыма [22]. Кластерным анализом в эмиссиях при сжигании сосны или лесного опада в режиме горения выделяется доминирующая группа «Сажа», содержащая 87 и 93% всех частиц соответственно. Она состоит преимущественно из С и О и образована сажевыми агломератами малых первичных сферических частиц диаметром $\sim 0,09$ мкм (рис. 2, *a, б*).

Компоненты минеральных веществ биомасс при горении образуют частицы оксидов и солей с морфологией кристаллических образований, в которых значительно варьируются концентрации элементов Si, Ca, S, K, Al, Fe, Mg и Cl и определяются три группы с высоким содержанием Si, Ca и S. По типам частиц в группе Ca доминируют оксиды и карбонаты кальция, в группе Si – алюмосиликаты с примесью Fe, Ca и K. В процессе старения дымов летучие неорганические соединения конденсируются

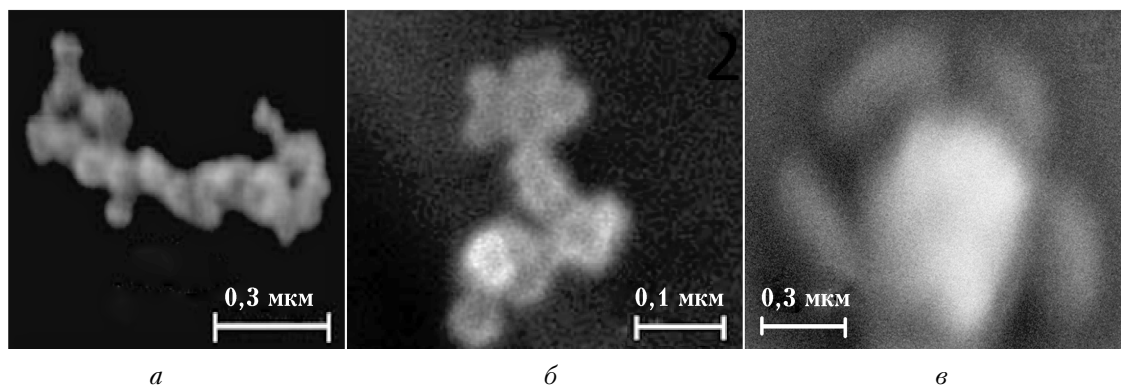


Рис. 2. Типичные частицы группы «Сажа», эмитируемые в режиме открытого горения биомассы: *a* – сосна; *б* – лесной опад; *в* – частицы группы «Органика» в режиме тления сосны

в виде хлоридов и сульфатов, формируя отдельную группу частиц, богатых калием, в соответствии с определением калия как маркера эмиссии при сжигании биомасс [5].

В режиме тления доминирует группа квазижидких бесформенных органических частиц, в плотном дыму – слабо различимых от смолы (рис. 2, в). Группа «Органика» составляет 57% от всех частиц при сжигании сосны и 69% – лесного опада. Для нее характерно в пять раз большее среднее содержание О, чем в группе «Сажа» открытого горения. В группах с высоким содержанием Si, Ca, S и Fe в идиоморфных частицах определяются оксиды кремния, кальция и соли KCl, NaCl, K₂SO₄, CaSO₄ в смеси со сконденсированной органикой. При тлении сосны в 8,3% всех частиц выделяется группа с высоким содержанием S в сульфатах и серной кислоте.

Анализ водорастворимой фракции подтверждает идентификацию типов частиц в дымах сибирских биомасс. Сульфаты и нитраты формируются в гетерогенных реакциях паров SO₂, SO₃, NO, NO₂ и NH₃ дымовых газов. Концентрация неорганических ионов SO₄²⁻, NO₂²⁻ и NO₃²⁻ определяется в диапазонах 0,4–0,8, 0,2–1,5 и 0,1–1,35% от полной массы аэрозоля во всех режимах горения. Другие неорганические катионы и анионы Na⁺, PO₄³⁻, K⁺, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺ составляют 1,8–4,3; 0,2–0,7; ~0,2; 0,2–0,7; 0,1–0,2 и 0,1–0,6% от полной массы аэрозоля.

Идентификация доминирующих групп сажи и органических частиц в эмиссиях при высоко- и низкотемпературном горении поддерживается данными комплексных аэталометрических и термооптических измерений. Высокая корреляция между значениями концентраций черного углерода и ЕС в режиме открытого горения демонстрирует единую природу сильнопоглощающей сажевой компоненты в структуре дымового аэрозоля. Диапазоны значений содержания ОС и ЕС в дымовых аэрозолях для разных режимов горения во всех проведенных экспериментах, показаны на рис. 3. При пламенном горении получены высокая концентрация ЕС и низкая ОС при соотношении ОС/ЕС в диапазоне

0,2–2,2, что на два порядка ниже, чем для частиц, эмитируемых в режиме тления, где отношение ОС/ЕС составляет 120–250. Значение ОС/ЕС ~ 2,6–9 в смешанном режиме горения попадает в диапазон между открытым горением и тлением, что является типичной характеристикой состава аэрозолей природных пожаров [5].

Инфракрасные спектры частиц, полученных при сжигании сосны в режиме тления, демонстрируют разнообразие функциональных групп органических и неорганических соединений (рис. 4). Интенсивная полоса поглощения с максимумом на частоте 3420 см⁻¹ объединяет характеристичные полосы поглощения аммония NH₄⁺, N–H-групп в аминах и гидроксильных O–H-групп в ангидридах сахаров, карбоновых кислотах, спиртах и фенолах. Ангидридам сахаров также принадлежат полосы 4000 и 4394 см⁻¹, указывающие на присутствие в частицах левоглюкозана – молекулярного маркера горения биомасс. Полосы 2927 и 2864 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C–C–H метиленовых групп в алканах, в то время как полоса 1458 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям этой же группы. Интенсивный пик 1705 см⁻¹ указывает на карбонильные C=O-группы в кислотах и кетонах. Одновременное наличие полос O–H и C=O подтверждает присутствие в частицах карбоновых кислот. Полоса 1602 см⁻¹ идентифицирует поглощение карбоксилат-ионов R–COO⁻, а полоса 1514 см⁻¹ – C–NO₂ группы в ароматических нитросоединениях.

Высокая температура в режиме открытого горения существенно изменяет химию органических соединений (рис. 4). Наличие полос 3470 и 3216 см⁻¹ валентных колебаний ароматических и алифатических N–H-групп, наряду с полосой их деформационных колебаний 1625 см⁻¹, однозначно указывает на образование азотсодержащих соединений. Отмечается отсутствие полос поглощения ангидридов сахаров и карбоновых кислот. ИК-спектр частиц при сжигании сосны в режиме смешанного горения демонстрирует характерные полосы поглощения частиц в обоих режимах (рис. 4). Полоса 4000 см⁻¹

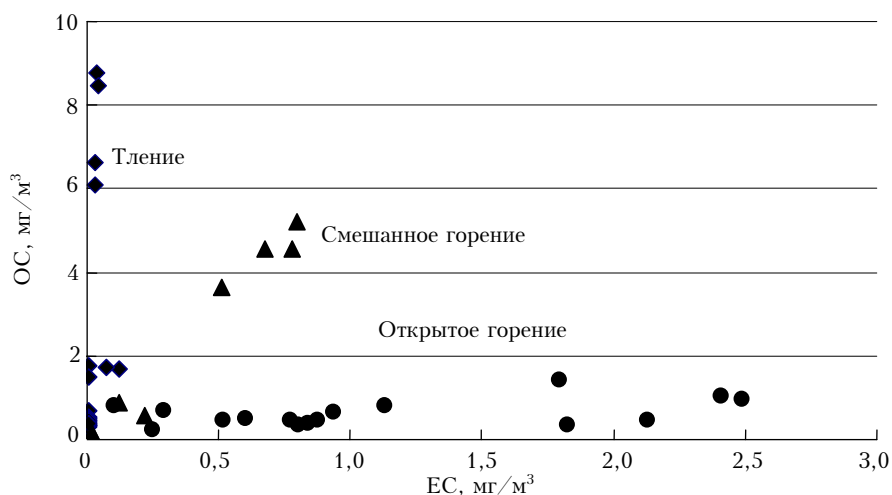


Рис. 3. Массовые концентрации органического и элементарного углерода в дымовых аэрозолях при трех режимах горения

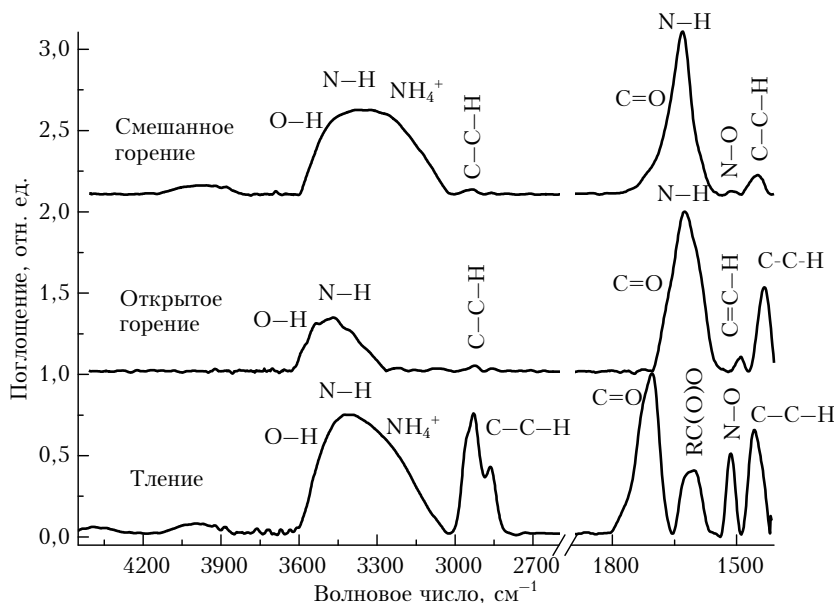


Рис. 4. Инфракрасные спектры частиц размером менее 2,5 мкм в свежих дымах, полученные при сжигании сосны в трех режимах, отмечены функциональные группы органических и неорганических соединений

указывает на наличие ангидридов сахаров в режиме тления, в то время как полоса 1629 см^{-1} демонстрирует вклад частиц режима горения. ИК-спектры частиц, получаемых при сжигании лесного опада или сосны в режиме открытого горения, качественно идентичны.

Анализ молекулярных соединений в аэрозолях горения биомасс обнаружил высокую концентрацию ангидридов сахаров. Рис. 5 и 6 показывают, что массовая концентрация LG доминирует среди ПАУ и кислотных соединений в режиме тления. В свежих дымах отношение LG/OC достигает 32% (рис. 7).

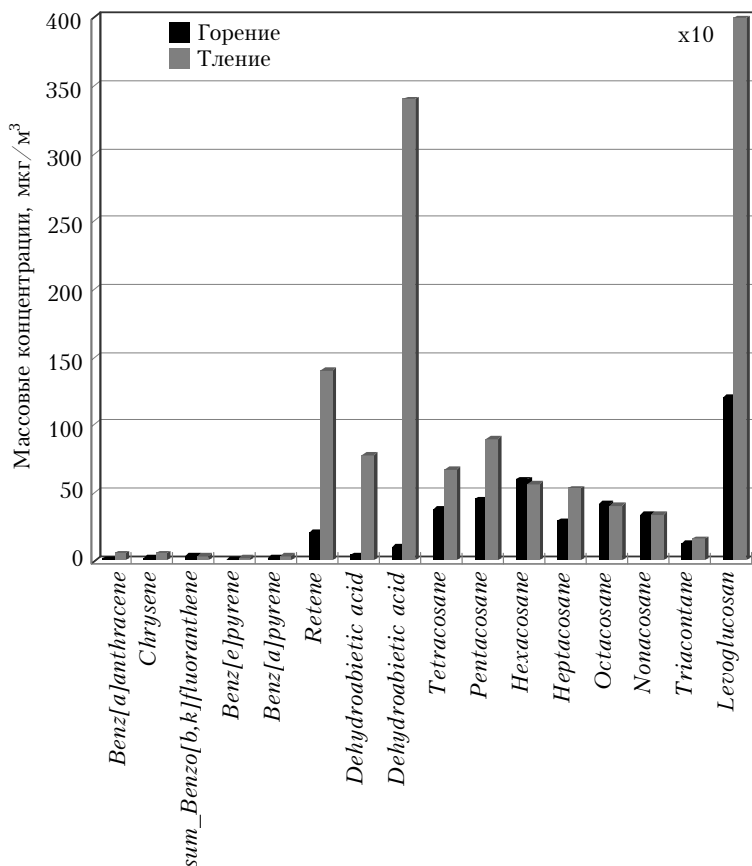


Рис. 5. Массовые концентрации ПАУ, дегидроуксусной кислоты, метилэфира дегидроуксусной кислоты и левоглюкозана в свежих дымах при сжигании сосны в режимах тления и открытого горения

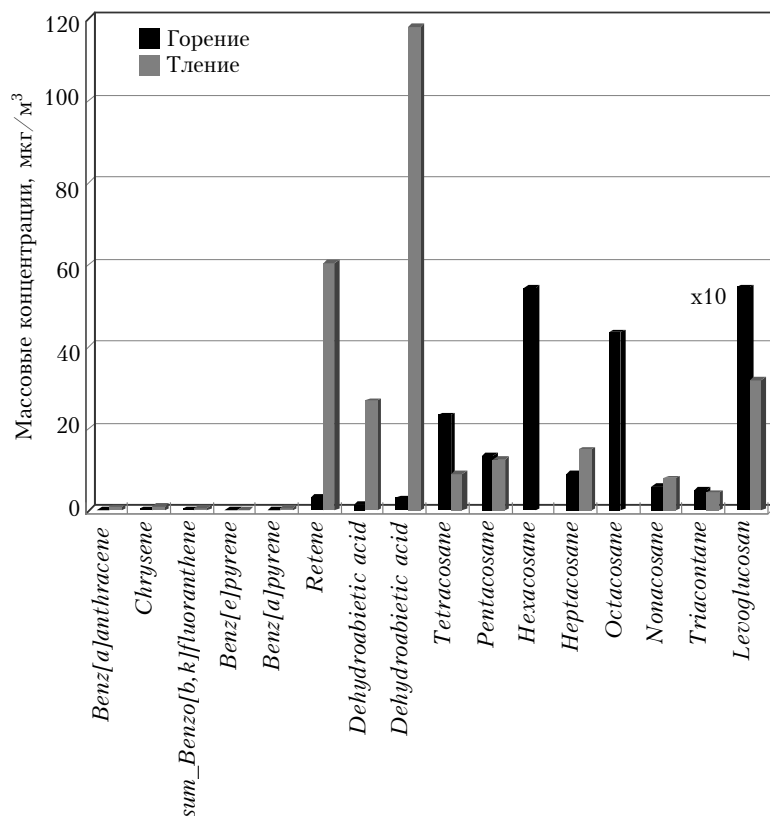


Рис. 6. Массовые концентрации ПАУ, дегидроуксусной кислоты, метилэфира дегидроуксусной кислоты и левоглюкозана в свежих дымах при сжигании лесного опада в режимах тления и открытого горения

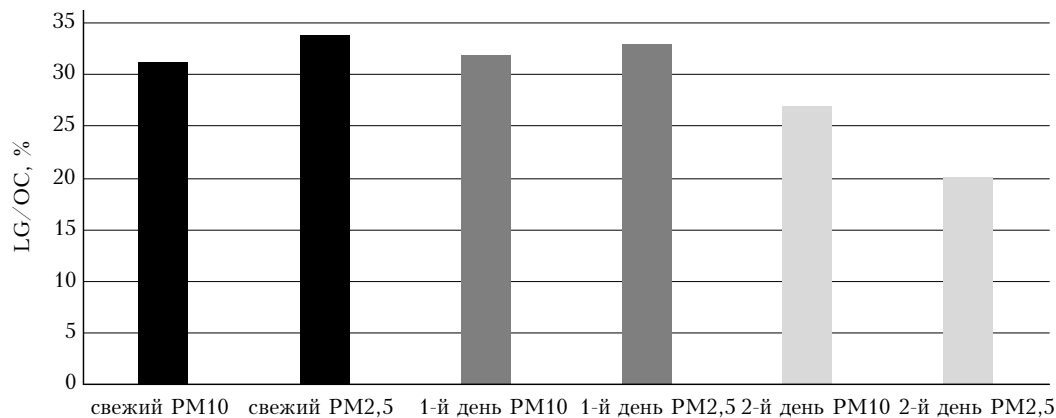


Рис. 7. Отношение концентраций левоглюкозана к органическому углероду в частицах размерами менее 10 и 2,5 мкм для свежих и стареющих дымов тления при сжигании сосны

При высоких температурах LG разлагается и поэтому практически отсутствует в режиме открытого горения. Следует отметить также значительную разницу в эмиссии LG при сжигании сосны (рис. 5), по сравнению с лесным опадом (рис. 6), в подтверждение данных ИК-спектроскопии и известного факта, что левоглюкозан является маркером сжигания древесины.

Для ПАУ разница в концентрациях при обоих режимах оказалась не столь существенна как для левоглюкозана, при тлении создается больше полиароматических соединений, чем в открытом горении (рис. 5, 6). Измерения молекулярных маркеров

в органических компонентах дымов показали увеличенную концентрацию некоторых метоксифенолов (ванилиновой кислоты) — индикаторов сжигания хвойной древесины, в то время как отсутствовали производные сирингола (сиреневая кислота), являющиеся маркерами сжигания твердых сортов древесины. Представители смоляных кислот (дегидроуксусная кислота и метиловый эфир дегидроуксусной кислоты) также часто идентифицируются как специфичные маркеры сжигания хвойной древесины. При сжигании как сосны, так и лесного опада получено относительно высокое содержание таких компонент (рис. 5 и 6 соответственно). Отношение

концентраций левоглюкозана к маннозану составляет ~2–4 и хорошо коррелирует со значениями, типичными для продуктов горения биомасс хвойного леса [15].

Исследовано изменение химических свойств частиц в процессе длительного выстаивания дымов в аэрозольной камере. Показано, что химия поверхности частиц, эмитируемых при сжигании сосны и лесного опада в режиме тления, качественно не изменяется, происходит перераспределение относительных интенсивностей полос. Однако в режиме горения идентифицируются новые полосы поглощения групп карбоновых кислот и кетонов, ароматических нитросоединений и органонитратов, указывающие на процессы конденсации органических соединений. Основные молекулярные маркеры левоглюкозан и диуксусная кислота демонстрируют стабильность в дымах сосны и лесного опада, слабое изменение отношения LG/OC в процессе старения для частиц дыма PM10 и PM2,5 наблюдается при тлении сжигании сосны (рис. 7).

Заключение

По результатам комплексных исследований в контролируемых условиях БАК выполнена всесторонняя характеристика дымов сибирских лесных пожаров. Значительные различия спектров распределения по размерам и значений комплексного показателя преломления частиц дымовых эмиссий указывают на определяющее влияние температурного режима горения на оптико-микрофизические характеристики аэрозолей. Вывод подтверждается значительной разницей физико-химических свойств углеродсодержащих частиц и частиц золы, эмитируемых при сжигании сосны и лесного опада.

Свойства дымов открытого горения принципиально отличаются высокой концентрацией тонкодисперсных частиц сажи с морфологией агломератов первичных частиц и низким отношением органического к элементному углероду, что определяет большую поглощательную способность видимого излучения и малые значения альbedo обратного рассеяния. Дымы тления, напротив, обладают слабым поглощением из-за доминирующей группы органических частиц с высоким отношением OC/EC и большими значениями альbedo однократного рассеяния. Частицы, полученные при сжигании сосны в режиме тления, характеризуются наличием алифатических соединений, карбоновых кислот и ангидридов сахаров.

Высокая температура пламенного горения существенно изменяет механизм формирования органических и неорганических соединений в частицах. Для частиц, полученных при сжигании сосны в режиме горения, отличительной особенностью является наличие ароматических соединений и аминов. При смешанном горении в дымах проявляются свойства обоих основных для лесных пожаров режимов горения. Исследованные микроструктурные характеристики аэрозолей, группы сажи и органических частиц определены как микромаркеры эмиссий в режимах открытого горения и тления. При

старении дымов происходит трансформация микроструктуры и химии поверхности частиц в результате конденсации органических и неорганических соединений, формирование группы частиц, богатых калием. Важным результатом является слабое изменение отношения LG/OC, что подтверждает стабильность левоглюкозана в атмосфере и обоснованность его выбора в качестве молекулярного маркера горения сибирских лесов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-05-00395, 15-55-54020, 15-05-01983).

1. Lavoie D.C., Lioussé C., Cachier H., Stocks B.J., Goldammer J.G. Modelling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes // *J. Geophys. Res. A*. 2000. V. 105, N D22. P. 26871–26890.
2. Paris J.-D., Stohl A., Nedelec P., Arshinov M.Yu., Panchenko M.V., Shmargunov V.P., Law K.S., Belan B.D., Ciais P. Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: Source characterization and plume evolution from airborne measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. N 9. P. 9315–9327. DOI: 10.5194/acp-9-9315-2009.
3. Diapouli E., Popovicheva O., Kistler M., Vratolis S., Persiantseva N., Timofeev M., Kasper-Giebl A., Eleftheriadis K. Physicochemical characterization of aged biomass burning aerosol after long-range transport to Greece from large scale wildfires in Russia and surrounding regions, Summer 2010 // *Atmos. Environ.* 2014. V. 96. P. 393–404. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.07.055.
4. Agarwal S., Aggarwal S.G., Okuzawa K., Kawamura K. Size distribution of dicarboxylic acids, ketoacids, α -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: Implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asia polluted aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 5839–5858. DOI: 10.5194/acp-10-5839-2010.
5. Reid J., Koppmann R., Eck T., Eleuterio D. A review of biomass burning emissions. Part 2: Intensive physical properties of biomass burning particles // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P. 799–825. DOI: 10.5194/acp-5-799-2005.
6. Bruns E.A., Krapf M., Orasche J., Huang Y., Zimmermann R., Drinovec L., Mocnik G., El-Haddad I., Slowik J.G., Dommen J., Baltensperger U., Prevot A.S.H. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 5. P. 2825–2841. DOI: 10.5194/acp-15-2825-2015.
7. Elsasser M., Busch C., Orasche J., Schön C., Hartmann H., Schnelle-Kreis J., Zimmermann R. Dynamic changes of the aerosol composition and concentration during different burning phases of wood combustion // *Energy Fuels*. 2013. V. 27, N 8. P. 4959–4968.
8. Popovicheva O., Kistler M., Kireeva E., Persiantseva N., Timofeev M., Kopeikin V., Kasper-Giebl A. Physicochemical characterization of smoke aerosol during large-scale wildfires: Extreme event of August 2010 in Moscow // *Atmos. Environ.* 2014. V. 96. P. 405–414. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.026.
9. Kozlov V.S., Panchenko M.V., Yausheva E.P. Mass fraction of Black Carbon in submicron aerosol as an indicator of influence of smokes from remote forest fires in Siberia // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42, N 11. P. 2611–2620. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.036.
10. Panchenko M.V., Sviridenkov M.A., Terpugova S.A., Kozlov V.S. Active spectral nephelometry as a method

- for the study of submicron atmospheric aerosols // *Int. J. Remote Sens.* 2008. V. 29, iss. 9. P. 2567–2583.
11. Kozlov V.S., Panchenko M.V., Yausheva E.P. Diurnal behavior of the submicron aerosol and Black Carbon in the ground layer // *Atmos. Ocean. Opt.* 2011. V. 24, N 1. P. 30–38.
 12. Поповичева О.Б., Киреева Е.Д., Тимофеев М.А., Шония Н.К., Мозильников В.П. Углеродсодержащие аэрозоли в эмиссиях авиации и морского транспорта // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2010. Т. 46, № 3. С. 368–375.
 13. Orasche J., Schnelle-Kreis J., Schoen C., Hartmann H., Ruppert H., Arteaga-Salas J.M., Zimmermann R. Comparison of Emissions from Wood Combustion. Part 2: Impact of Combustion Conditions on Emission Factors and Characteristics of Particle-Bound Organic Species and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Related Toxicological Potential // *Energy Fuels.* 2013. V. 27, N 3. P. 1482–1491.
 14. Samsonov Y.N., Ivanov V.A., McRae D.J., Baker S.P. Chemical and dispersal characteristics of particulate emissions from forest fires in Siberia // *Int. J. Wildland Fire.* 2012. V. 21, N 7. P. 818–827.
 15. Engling G., Lee J.J., Sie Hao-Jyun, Wu Yi-Chih, Yet-Pole I. Anhydrosugar characteristics in biomass smoke aerosol-case study of environmental influence on particle-size of rice straw burning aerosol // *J. Aerosol Sci.* 2013. V. 56. P. 2–14. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2012.10.001.
 16. Reisen F., Duran S.M., Flannigan M., Elliott C., Rideout K. Wildfire smoke and public health risk // *Int. J. Wildland Fire.* 2015. V. 24, N 8. P. 1029–1044.
 17. Bolling A.K., Totlandsdal A.I., Sallsten G., Braun A., Westerholm R., Bergvall C., Boman J., Dahlman H.J., Sehlstedt M., Cassee F., Sandstrom T., Schwarze P.E., Herseht J.I. Wood smoke particles from different combustion phases induce similar pro-inflammatory effects in a co-culture of monocyte and pneumocyte cell lines // *Part. Fibre Toxicol.* 2012. V. 9. P. 45–60. DOI: 10.1186/1743-8977-9-45.
 18. Kozlov V.S., Yausheva E.P., Terpugova S.A., Panchenko M.V., Chernov D.G., Shmargunov V.P. Optical-microphysical properties of smoke haze from Siberian forest fires in summer 2012 // *Int. J. Remote Sens.* 2014. V. 35, N 15. P. 5722–5741.
 19. Hopkins R., Levis K., Desyaterik Y., Wang Z., Tivanski A.V., Arnott W.P., Laskin A., Gilles M.K. Correlation between optic, chemical and physical properties of biomass burn aerosols // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. L18806. DOI: 10.1029/2007GL030502.
 20. Kozlov V.S., Panchenko M.V., Tumakov A.G. Influence of regimes of burning hydrocarbon fuels on the optical properties of smoke aerosols // *Atmos. Ocean. Opt.* 1993. V. 6, N 10. P. 733–738.
 21. Kozlov V.S., Panchenko M.V. Investigation of optical characteristics and particle-size distribution of wood-smoke aerosols // *Combust., Explos. Shock Waves.* 1996. V. 32, N 5. P. 577–588.
 22. Popovicheva O.B., Kozlov V.S., Engling G., Diapouli E., Persiantseva N.M., Timofeev M.A., Fan T.-S., Saraga D., Eleftheriadis K. Small-scale study of Siberian biomass burning: I. Smoke microstructure // *Aerosol Air Qual. Res.* 2015. V. 15. P. 117–128. DOI: 10.4209/aaqr.2014.09.0206.
 23. Rakhimov R.F., Kozlov V.S., Shmargunov V.P. Time dynamics of the complex refractive index and particle microstructure according to data of spectronephelometer measurements in mixed composition smokes // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 1. P. 51–61.
 24. Rakhimov R.F., Makienko E.V. Some methodic additions to the solution of the inverse problem for the reconstruction of the parameters of the disperse structure of mixed smokes // *Atmos. Ocean. Opt.* 2010. V. 23, N 4. P. 259–265.
 25. Popovicheva O.B., Kireeva E.D., Shonija N.K., Vojtisek-Lom M., Schwarz J. FTIR analysis of surface functionalities on particulate matter produced by off-road diesel engines operating on diesel and biofuel // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22, N 6. P. 4534–4544.
 26. Zhang Z.S., Engling G., Chan C.Y., Yang Y.H., Lin M., Shi S., He J., Li Y.D., Wang X.M. Determination of isoprene-derived secondary organic aerosol tracers (2-methyltetrols) by HPAEC-PAD: Results from size-resolved aerosols in a tropical rainforest // *Atmos. Environ.* 2013. V. 70. P. 468–476. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.020.
 27. Orasche J., Schnelle-Kreis J., Schoen C., Hartmann H., Ruppert H., Arteaga-Salas J.M., Zimmermann R. Comparison of Emissions from Wood Combustion. Part 2: Impact of Combustion Conditions on Emission Factors and Characteristics of Particle-Bound Organic Species and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Related Toxicological Potential // *Energy Fuels.* 2013. V. 27, N 3. P. 1482–1491.

O.B. Popovicheva, V.S. Kozlov, R.F. Rakhimov, V.P. Shmargunov, E.D. Kireeva, N.M. Persiantseva, M.A. Timofeev, G. Engling, K. Eleftheriadis, L. Diapouli, M.V. Panchenko, R. Zimmermann, J. Schnelle-Kreis. **Optical-microphysical and physical-chemical characteristics of Siberian biomass burning: small-scale fires in an aerosol chamber.**

Impact of combustion phases of typical Siberian biomass on optical, microphysical, and physical-chemical properties of smoke aerosols were investigated in small-scale fires at the Large Aerosol Chamber (LAC). The comprehensive analysis has revealed the influence of combustion temperature on formation and time evolution of pine and debris emission characteristics. Size distributions and complex refractive indices in the ranges of ultrafine, fine, and coarse particles were determined from polar spectronephelometer measurements of the angular aerosol scattering. In smoldering phases, smoke is found to be weakly absorbing while mixed fires also emit strongly absorbing soot particles produced in open flaming phases. Characteristics of aerosol microstructure such as morphology and composition were analyzed. Group Soot and Organics were identified as micromarkers of Siberian biomass burning in open flaming and smoldering phases, respectively. Carbon fraction (organic and elemental carbon), chemical compounds, and water-soluble ionic fraction exhibit the strong dependence on the combustion phase. Anhydrosugar (levoglucosan) was determined in smoldering fires as the stable molecular marker of Siberian pine burning. A number of chemical compounds were found to act as specific markers of soft wood. At smoke aging in a chamber the condensation of organic and inorganic species leads to transformation of the aerosol surface chemistry and formation of the particle group rich by potassium. Thus, the complexity and changeability of chemical composition and microstructure of atmospheric aerosol pollution during Siberian wildfires were realized.