

Дисперсные и морфологические характеристики дымовой аэрозольной эмиссии от пожаров в бореальных лесах Сибири

Ю.Н. Самсонов¹, О.А. Беленко², В.А. Иванов^{3*}

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

²Сибирская государственная геодезическая академия
630108, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10

³Сибирский государственный технологический университет/Институт леса СО РАН
660036, г. Красноярск, Академгородок, Институт леса СО РАН

Поступила в редакцию 15.12.2009 г.

Лесные пожары на территории Сибири происходят ежегодно на площади 10–14 млн га, при этом сгорает 300–500 млн т биомассы. Дымовая эмиссия в атмосферу – неизбежный сопутствующий процесс при горении биомассы. Измерения дымовой эмиссии, выполненные в рамках натурно-модельных пожарных экспериментов на таежной территории Красноярского края в 2000–2009 гг., показали, что в виде дымовых частиц в атмосферу попадает от 0,2 до 1 т аэрозольного вещества с 1 га сгоревшего леса. Это составляет 1–7% от полного количества биомассы, сгорающей при лесном пожаре (15–30 т/га), остальные 93–99% сгоревшего материала выделяются в виде газовых продуктов горения. Измерения дисперсных характеристик дымовой эмиссии, усредненные по 16 натурно-модельным пожарным экспериментам 2007–2009 гг., показали, что (89 ± 8)% аэрозольного вещества находится в частицах с аэродинамическими диаметрами менее 3 мкм, (7 ± 6)% – в частицах 3–5 мкм, остальные 5–10% вещества – в частицах крупнее 7 мкм. Морфологическая структура дымовых частиц указывает на то, что субмикронные частицы образовались по механизму конденсации паров органических веществ непосредственно над зоной горения, с последующей их коагуляцией в частицы микронных размеров. Показано, что элементный состав тонкой фракции дымовой эмиссии, измеренный методом рентгеновской флуоресценции с возбуждением синхронным излучением (РФА СИ), может быть использован для дискриминации источников химических элементов.

Ключевые слова: дымовые аэрозоли, дымовая эмиссия, горение биомассы, лесной пожар, дисперсное распределение, химические микроэлементы; smoke particulates, smoke emission, biomass burning, forest fire, dispersal distribution, chemical trace elements.

Введение

Спутниковые наблюдения показывают [1–3], что пожары ежегодно происходят на площади 10–14 млн га в лесной и лесостепной зонах Сибири, при этом сгорает 300–500 млн т биомассы (вероятно, это является третьим по масштабам природным пожарным явлением после сезонных пожаров в африканских саваннах и тропических лесах). При горении лесной биомассы выделяются как газовые продукты горения, так и аэрозольные дымовые частицы.

Массовая доля аэрозольной эмиссии варьируется в пределах 1–2 до 5–7% от количества сгоревшей биомассы в зависимости от условий горения (собственные и литературные данные), однако ее роль в атмосферном теплообмене является доминирующей. Это связано с тем, что в эмиссии присутствуют тонкодисперсные частицы, в значительной

мере состоящие из элементного углерода (иногда для этого вещества используются термины сажа и black carbon, что не всегда идентично). Такие частицы, находясь во взвешенном состоянии в атмосфере, поглощают и рассеивают солнечный свет, влияют на теплообмен между земной поверхностью, атмосферой и солнечной радиацией и, следовательно, могут воздействовать на региональную погоду и глобальный климат.

Важно отметить, что потенциальное климатическое действие аэрозольной эмиссии (охлаждение) является компенсирующим к воздействию газовых продуктов горения (двуокись углерода, метан), гипотетически приводящих к глобальному потеплению. Поэтому сведения о количестве, химическом и дисперсном составе дымовой эмиссии от крупномасштабных лесных пожаров являются необходимыми для создания и верификации прогностических компьютерных моделей глобального или регионального погодно-климатического тренда. Они важны в исследованиях оптических и химических свойств атмосферы, а также для оценок респираторного качества приземного воздуха.

* Юрий Николаевич Самсонов (samsonov@kinetics.nsc.ru); Олеся Александровна Беленко (belenole@yandex.ru); Валерий Александрович Иванов.

В статье представлены результаты по дисперсным и морфологическим свойствам дымовой эмиссии, полученные в 2007–2009 гг. в рамках комплексных исследований пожаров в таежных лесах Красноярского края, проводимых совместно российскими (Институт леса СО РАН, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Сибирская государственная геодезическая академия), американскими и канадскими специалистами (Лесные службы США и Канады).

Исследования дымовой эмиссии от пожаров в лесах Сибири проводятся около 10 лет, их результаты представлены в публикациях [4–7]. Однако по-прежнему необходимы репрезентативные сведения о мощности и химическом составе газоаэрозольной дымовой эмиссии при различных условиях лесных пожаров. Кроме того, дисперсные и морфологические характеристики дымовых частиц могут дать информацию о феноменологическом и физико-химическом механизмах аэрозолеобразования при разных режимах горения биомассы.

Экспериментальные методы и процедуры

1. Проведение натурно-модельных лесных пожаров и отбор аэрозольных дымовых проб

Пожарные эксперименты 2007–2009 гг. проводились в виде натурно-модельных пожаров на таежной территории в среднем течении р. Ангара. Для каждого эксперимента (около 20 за период работ) на лесной территории формировалась площадка 6 x 12 м (100 x 100 м в трех опытах 2007 г.). Над площадками, на высоте 0,5–1,5 м, устраивалось покрытие из полиэтиленовой пленки, которое сохраняло их сухими в дождливую погоду (лето 2008 г.). Вокруг площадок формировались защитные полосы в виде минерализованных (почвенных) полос, препятствующих выходу огня за пределы площадок (в виде лесных просек вокруг участков 100 x 100 м в 2007 г.).

Предварительно проводились учеты количества и распределения лесных горючих материалов по разным видам: напочвенная подстилка (мхи, лишайники, травы, древесный опад), кустарники, деревья и древесная поросль. Аналогичные учеты проводились после пожарного эксперимента, что позволяло количественно и качественно оценивать воздействие пожара на лесные экосистемы, в том числе определять количество сгоревшей биомассы с единицы площади (1–3 кг/м²). Зажигание проводилось в виде «огневой ленты» по всей длине наветренного края площадки. Скорость продвижения огневого фронта зависела от условий опыта (запас горючего материала на площадке и его сухость, сила приземного ветра) и варьировалась от 0,5 (2007 г.) до 3 м/мин.

При предпожарных учетах, а также во время и после проведения экспериментов велись документальные записи, позволяющие сохранить сведения об условиях и характере каждого пожара. Это яв-

ляется преимуществом натурно-модельных экспериментов, позволяющих проводить комплексные исследования лесных пожаров в контролируемых и документируемых условиях. Проведение подобных учетов и контролируемых измерений во время стихийных лесных пожаров практически невозможно.

Во время горения и некоторое время после того, как огневой фронт дошел до края площадки, производился отбор дымовых аэрозолей прокачкой задымленного воздуха через аэрозольные фильтры двух типов: фильтры АФАХА из тонковолокнистого полимерного материала и стекловолоконные фильтры Gelman. Объемные скорости и длительности прокачки составляли 130 л/мин и 3–6 мин для фильтров АФАХА, 30 л/мин и 5–10 мин – для фильтров Gelman. Это позволяло в течение каждого опыта (2–3 ч для участков 100 x 100 м, 30 мин для площадки длиной 12 м) собирать 4–8 проб на стекловолоконные и 6–12 проб на полимерные фильтры. Фильтры заранее просушивались в течение 5–7 дней над слоем свежeproкаленного цеолита до их полной сухости, взвешивались и хранились в пластиковых пакетах.

После завершения пожарных опытов фильтры доставлялись в лабораторию, где вновь выполнялась процедура просушивания и взвешивания. Таким способом определялась масса аэрозольного вещества, собранного на каждом фильтре, по этим данным рассчитывались массовые концентрации дымовой эмиссии в местах отбора проб.

Необходимо отметить, что горение и дымление от лесного пожара всегда протекают неравномерно по площади и неустойчивы по времени и направлению сноса дыма. Поэтому измеренные концентрации сильно варьируют от пробы к пробе, иногда в 3–5 раз. Однако концентрация, усредненная по всем пробам, вполне характеризует эффективность дымообразования.

Фильтродержатели располагались непосредственно над горящей (дымящей) поверхностью на высоте 0,5–1 м, причем потоки дыма имели здесь почти вертикальное восходящее направление. В такой позиции на фильтры попадали только что образовавшиеся «горячие» аэрозоли, еще не подвергнутые вторичным физико-химическим трансформациям (например, насыщению атмосферной влагой) и химическим реакциям в свободной атмосфере (например, с окислами азота и серы). В этом также заключается особенность натурно-модельных пожарных опытов, в которых имеется возможность отбора дымовых аэрозолей с их исходным химическим составом.

2. Методы химического анализа и обобщенный химический состав дымовой эмиссии

Метод рентгеновской флуоресценции с возбуждением синхротронным излучением (РФА СИ) использовался для элементного анализа аэрозолей, собранных на полимерных фильтрах АФАХА. Методом РФА СИ регистрировалось около 20 химических элементов с атомными номерами, начиная с калия и далее по Периодической таблице Менде-

леева (обычно до свинца). Количество на стекловолоконных фильтрах Gelman органических химических веществ измерялось методом реакционной газовой хроматографии на установке, описанной в [5, 8]. Метод основан на термическом испарении (сублимации) и каталитическом окислении органических веществ, собранных на стекловолоконном фильтре, в углекислый газ с его последующей каталитической конверсией в метан, количество которого измерялось высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором. Количество в дымовой пробе элементного углерода определялось на этой же установке при окислении его на первой стадии в углекислый газ кислородом.

Обобщенный химический состав дымовых аэрозолей в пробах, отобранных в экспериментах 2007–2009 гг., в целом соответствует составам, измеренным в предыдущих исследованиях [4–7]. Аэрозольная дымовая эмиссия включает в себя три типа химических веществ: а) вещества минерально-почвенного происхождения в виде химических окислов и солей таких элементов, как кальций, кремний, железо, цинк, алюминий и др., входящих в состав частичек почвы (пыли), поднятых в воздух восходящими потоками горячего дыма; суммарная доля таких веществ составляет 3–15% от полной массы дымовой эмиссии; б) органические вещества, характерные для химического состава горячей растительности (термически разложившаяся целлюлоза, древесные смолы, лигнины); их суммарная доля в большинстве проб составляет 60–80%; в) элементный углерод как результат обугливания в частицах органического растительного материала и конденсированных продуктов его термической деструкции; доля составляет 7–15%.

3. Отбор дымовых проб для определения дисперсных и морфологических свойств

С целью определения дисперсных характеристик эмиссии производилось осаждение дымовых частиц на рабочие ступени инерционных импакторов двух типов: в диапазоне от примерно 50 до 0,1 мкм — на пятиступенчатый каскадный импактор (сконструирован и изготовлен в ИХКГ СО РАН, принцип импакции основан на поворотах воздушно-дымового потока на 90° на каждом каскаде и его ускорении для последующего каскада/ступени); в диапазоне 5–100 мкм — на так называемой ротационный импактор открытого типа.

Технические характеристики каскадного импактора следующие: на первой ступени осаждаются частицы с аэродинамическими диаметрами свыше 33 мкм, на второй — в диапазоне 33–19 мкм, на третьей — 19–7,5 мкм, на четвертой — 7,5–3 мкм. Первые четыре ступени представляют собой стеклянные пластины. Лицевые стороны пластин покрывались тонким липким слоем Апиэзона, просушивались и взвешивались. После опытов пластины вновь просушивались и взвешивались, что позволило определить количество осевшего на них аэрозольного вещества той или иной размерной фракции. Пластины с частицами фотографировались на цифровом микроскопе Axioscope 2 plus.

Для определения дисперсных характеристик сфотографированных частиц применялись компьютерные программные средства MapInfo [9]. Пятая ступень представляет собой два последовательно закрепленных фильтра АФАХА, на которых осаждаются частицы размерами менее 3 мкм. Количество осажденного вещества на фильтрах определялось взвешиванием, элементный химический состав — методом РФА СИ.

Ротационный импактор представляет собой металлический стержень с длинами плеч 20 см. Центр стержня закреплен на оси электромотора, вращающейся с частотой около 3000 об/мин. На разных расстояниях от оси (от 5 до 20 см) на стержне закреплены узкие (3–4 мм), но весьма длинные (25–30 мм) стеклянные пластины, покрытые слоем Апиэзона. Вращающиеся пластинки вводились в дым на 15–30 с, здесь происходила импакция дымовых частиц на пластины (50%-я эффективность импакции оценивается в 5–7 мкм для наиболее скоростных, 20 см от оси, пластин; примерно 10–15 мкм для более близких пластин). Процедура фотографирования и дисперсного анализа осажденных частиц аналогична вышеупомянутой. Во время пожарных экспериментов также использовался оптический (фотоэлектрический) счетчик аэрозольных частиц ПКЗВ 906 (Россия) для измерения дисперсных характеристик тонких фракций дымовой эмиссии в диапазоне 0,3–10 мкм. Чтобы отсасывать частицы непосредственно из высокотемпературной зоны горения с помощью металлической трубки, поток горячего дыма из трубки смешивался с избытком холодного воздуха, охлажденная таким образом смесь поступала в счетчик.

Экспериментальные результаты и обсуждение

1. Распределение дымовой аэрозольной эмиссии по дисперсным фракциям

Дисперсные характеристики, химический состав и морфологическая структура дымовых частиц представляют особый интерес. Наибольшей способностью к рассеянию солнечного света обладают частицы субмикронных размеров, наибольшим поглощением обладают частицы, состоящие из обугленных материалов (элементный углерод, сажа). Во-вторых, длительность витания в атмосфере аэрозольных частиц сильно зависит от их размеров. Субмикронные и околомикронные, 1–5 мкм, частицы формально могли бы жить там месяцами (в реальной атмосфере частицы живут 10–15 дней, поскольку они «вымываются» дождевыми осадками), однако частицы размером 30–50 мкм осели бы на землю в течение нескольких часов (дымовой шлейф при наземном пожаре поднимается на высоту 0,3–0,8 км, наши наблюдения; при крупномасштабных интенсивных лесных пожарах дым поднимается на 3–5 км [10]).

На рис. 1 в гистограммном виде показано распределение по дисперсным фракциям полной массы

дымовой эмиссии, отдельно собранной на пять ступеней каскадного импактора.

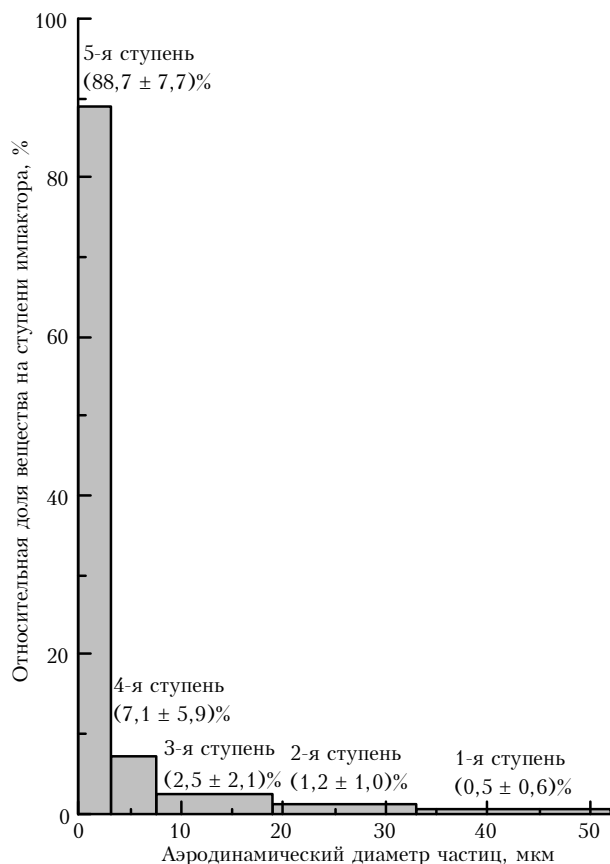


Рис. 1. Массовое распределение дымовой аэрозольной эмиссии по дисперсным фракциям, измеренное инерционным пятикаскадным импактором

Распределение получено при усреднении данных от 31 импакторного измерения фракционного состава эмиссии в 16 натурно-модельных пожарах, проведенных как на небольших площадках 6×12 м, так и на весьма крупных участках 100×100 м (2007 г.). Средние доли дисперсных фракций и их стандартные отклонения таковы: 1-я ступень (частицы крупнее 33 мкм по аэродинамическому диаметру) – $(0,5 \pm 0,6)\%$; 2-я ступень (интервал 33–19 мкм) – $(1,2 \pm 1,0)\%$; 3-я ступень (19–7,5 мкм) – $(2,5 \pm 2,1)\%$; 4-я ступень (7,5–3 мкм) – $(7,1 \pm 5,9)\%$; 5-я ступень (менее 3 мкм) – $(88,7 \pm 7,7)\%$. Как видим, основная масса дымовой аэрозольной эмиссии ($\approx 96\%$) заключена в сравнительно тонких частицах (менее 7,5 мкм; как показано ниже, менее 3–5 мкм). Суммарная доля грубодисперсных частиц крупнее 7,5 мкм относительно мала – около 5%.

Однако необходимо сделать уточнение, касающееся методики инерционной импакции грубых аэрозолей. Во-первых, известно, что крупные частицы (диаметром 20–50 мкм и больше), переносимые в дымовом потоке, очень трудно «вернуть и втянуть» в импактор и затем довести до 1-й ступени без потерь на входном отверстии импактора и стенках подводящих каналов [11, 12]. Во-вторых,

речь идет об объектах, возникших вследствие выгорания органического материала из первичной растительной крупинки. После (почти) полного выгорания органики образуется пепловая частица, состоящая из остаточного углеродного материала (обугленная целлюлоза?) и остаточного минерального вещества (K_2CO_3 , $CaCO_3$?). Пепловая частица обычно имеет тонкую пластинчатую форму, она механически непрочная. При попадании частицы в быстрый и резко изменяющийся по направлению воздушный поток в каналах импактора или же при столкновении с пластиной импактора она может разрушиться, давая осколки, способные долететь до последующих ступеней.

Оба случая имеют место в наших условиях, так что истинное распределение должно быть несколько иным: чуть больше вещества на 1-й, 2-й и, частично, на 3-й ступенях (вероятно, 5–10% суммарно), но чуть меньше на 4-й и 5-й ступенях. То, что в пожарной эмиссии присутствует значительное количество грубодисперсного вещества, можно видеть на пластинках ротационного импактора. Этот прибор, в отличие от импактора с щелевыми каналами, производит захват частиц на открыто вращающиеся пластинки, помещенные непосредственно в дым.

На пластинках видно (фото не представлены, они имеются в [4–6]), что в эмиссии имеется множество частиц разных морфологических структур размером 20–100 мкм. Однако из всех данных следует, что массовая доля малых частиц, 3–5 мкм и меньше, всегда является преобладающей. В частности, измерения оптическим счетчиком тонких фракций дымовой эмиссии, соответствующих 4-й и 5-й ступеням, показали (рис. 2), что среднечисленные размеры дымовых частиц, при разных условиях горения биомассы, обычно находятся в диапазоне 0,3–0,7 мкм (медианно-массовые размеры d_m в пределах 1–2 мкм).

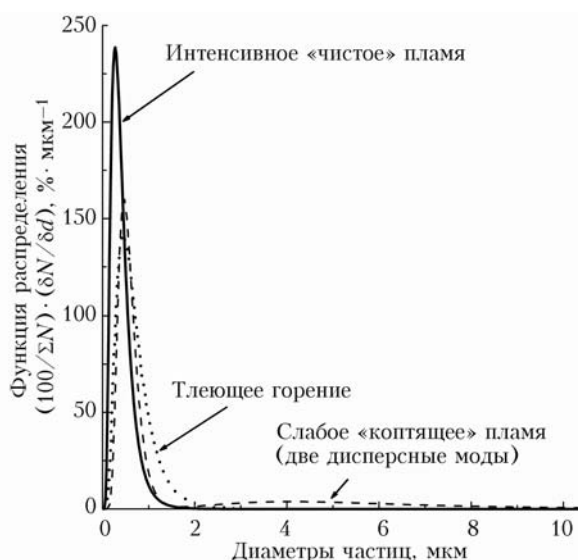


Рис. 2. Функции логнормального распределения относительных счетных концентраций тонкодисперсных фракций дымовой эмиссии при разных режимах горения биомассы

Стандартное геометрическое отклонение σ_g для логнормального распределения частиц по размерам обычно равнялось 1,6–1,7, так что 92–98% массы дымового вещества заключены в частицах менее 3–5 мкм ($\leq d_m \sigma_g^2$), что соответствует импакторным данным. Весьма близкие логнормальные распределения тонких фракций дымовых аэрозолей найдены при горении лесов в Северной Америке ([13, 14], эти данные приведены в [15]).

2. Феноменологические механизмы образования дымовой эмиссии и их связь с дисперсным составом и морфологическими свойствами

Есть три одновременно протекающих процесса образования дымовой аэрозольной эмиссии при лесном пожаре.

1) С горящего растительного покрова (мох, лишайник, травы, древесный и хвойный опад, кустарники) в атмосферу выносятся почвенные (пылевые) пылинки, подхваченные восходящими потоками горячего воздуха. Такие пылевые частицы накапливаются на поверхности растений (в трещинах коры, на опавшей хвое, в моховом слое) задолго до пожара, в течение многих лет. Их источником могут служить дальний атмосферный перенос пылевых загрязнений (например, с аридных территорий) либо региональные процессы (пыльные бури, сезонная вспашка земли, горнорудные и дорожно-строительные работы). При горении происходит высокотемпературный прогрев почвенных (пылевых) крупинок, в результате которого они могут дезинтегрироваться на мелкие частички. Вместе с газовыми продуктами горения эти частички увлекаются в атмосферу. Химический состав таких частиц можно условно называть минерально-почвенным, поскольку он отражает минеральный состав почв в местах происхождения частиц (удаленные аридные территории, местные почвы).

Можно полагать, что минерально-почвенная компонента дымовой эмиссии будет включать в себя окись кремния (кварцевые песчинки), окиси железа и алюминия, природные силикаты, сульфаты и карбонаты кальция, другие типы химических окислов и солей. Размеры частичек должны быть весьма большими, от нескольких микрон (дезинтегрированные глинистые материалы, но мелкие кварцевые частички могут быть субмикронными [11]) до десятков микрон (крупные кварцевые песчинки). В этой связи оцененная выше массовая доля грубых частиц (суммарно 5–10% на 1-й, 2-й и частично на 3-й ступенях, 7,5 мкм и более, см. рис. 1) хорошо соотносится с количеством минерально-почвенных веществ (3–15%), измеренным методом РФА СИ.

2) Образование дымовой эмиссии связано с горением крупинок растительных материалов в зоне пламенного горения биомассы. Крупинки постоянно поступают в пламя вследствие термомеханического разрушения горячей биомассы: механические напряжения и растрескивание нагретой древесины,

перегрев и «вскипание» влаги и смоловых веществ внутри растительного материала. Органический материал выгорает частично или полностью, крупинки уменьшаются в размерах и выносятся горячими потоками за пределы пламени. Здесь частицы остывают, формируя дымовую эмиссию.

При гипотезировании о размерах частиц надо учитывать, что даже при полном сгорании органического материала в крупинке (превращение органики в газовые продукты) она не исчезает полностью. Дело в том, что в биохимический состав растений всегда входит небольшое количество (0,1% суммарно) «жизненных» элементов, таких как калий, кальций и другие.

Предположим, что размер исходной растительной крупинки был 100 мкм. Вследствие кубической зависимости массы частицы от ее размера, после полного сгорания органики останется частица размером 10 мкм, состоящая из минерального вещества типа $K_2CO_3/CaCO_3$. Вряд ли можно полагать, что исходные крупинки будут иметь размеры меньше 50–100 мкм. Поэтому дымовые частицы, после полного или частичного выгорания органики, будут иметь размеры 5–10 мкм и более. Химический состав частиц должен, во-первых, характеризоваться повышенным содержанием калия и кальция. Во-вторых, в их состав могут входить несгоревшие органические вещества в виде термически разложившейся целлюлозы (природный полимер целлюлоза — основа растительной биомассы) и других компонентов биомассы. Кроме того, при сильном нагреве частицы может произойти частичное или полное обугливание (карбонизация) целлюлозы в элементный углерод (сажа). Из рис. 1 можно сделать вывод, что по данному механизму формируется 2–5% пожарных аэрозолей (2-я, 3-я, частично 4-я ступени, 5–7 мкм и более).

3) Формирование дымовой эмиссии связано с тем, что из прогретого растительного материала испаряется (сублимируется) большое количество паров органических веществ, входящих в древесный состав (смолы, лигнины, деструктурированная целлюлоза). Именно эти горючие пары образуют зону пламенного горения. Большая часть паров сгорает, но какая-то часть остается несгоревшей (например, на периферии зоны горения), пары попадают в более холодную зону над пламенем и конденсируются в частички субмикронных размеров. Здесь же протекают процессы коагуляции, формируя более крупные частицы.

По физико-химическим причинам можно полагать, что в условиях горения биомассы невозможно формирование крупных частиц (несколько микрон — десятки микрон) за счет конденсации и коагуляции. Поэтому следует ожидать, что по данному механизму будут образовываться в основном субмикронные и околосубмикронные дымовые частицы. Их химический состав должен отражать состав веществ, испаряющихся (сублимирующихся) из растительного материала. Кроме того, при термическом разрушении растительных клеток в зону конденсации и коагуляции попадают молекулы

биоактивных неорганических элементов, например K_2CO_3 . Эти молекулы также инкорпорируются в суб- и околосмикронные дымовые аэрозоли. Из рис. 1 следует, что основная масса (90–95%) дымовых аэрозолей формируется по конденсационно-коагуляционному механизму (5-я и частично 4-я ступени) – менее 7,5 мкм (см. рис. 1) и менее 3–5 мкм (см. рис. 2).

Имеются фотографии частиц, осажженных на разных ступенях каскадного импактора, но в статье они представлены только для 4-й ступени. На 1-й ступени сепарируются грубодисперсные частицы размерами в десятки микрон, их морфологические свойства соответствуют как минеральным частицам (светлые объекты с резкими гранями, вероятно кварцевые частицы), так и пепловым объектам (темные бесформенные частицы). На 2-й и 3-й ступенях собираются более тонкие объекты, в том числе составные агломераты из твердых и твердо-полужидких частиц (минеральные и «недогоревшие» растительные частички).

Можно полагать, что агломерация происходит не только в пожарном дыме, но и при осаждении частиц на импакторных пластинах. Это означает, что доля агломератов в «свободном» пожарном дыме не столь велика, как это следует из фотографий 2-й и 3-й ступеней. Наибольший интерес представляют частицы, собранные на 4-й ступени (3–7,5 мкм).

Из рис. 3 видно, что осажженные частицы представляют собой желто-коричневый слой полужидких смолистых частиц, растекшихся и слившихся друг с другом (на этом фото также видны «проскочившие» через предыдущие ступени черные осколки пепловых частиц).

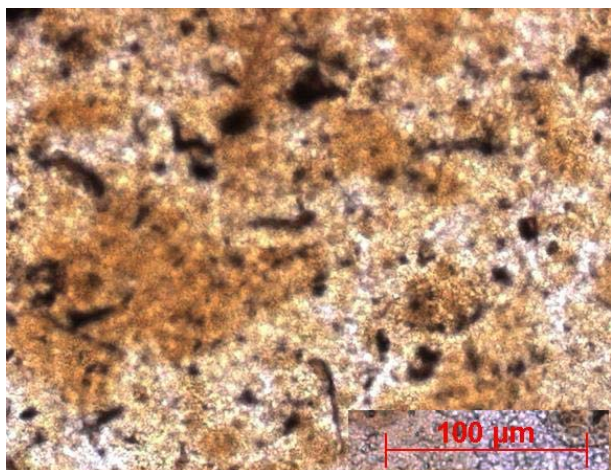


Рис. 3. Смоловый осадок дымовых аэрозольных частиц на 4-й пластине импактора (диапазон импакции 3–7,5 мкм)

Тот факт, что частицы являются полужидкими (они были горячими и жидкими в момент их осаждения из горячего дыма), указывает, что первичный механизм их образования был конденсационный. То, что довольно много вещества сформировалось в виде весьма крупных 3–5-мкм объектов, означает, что они возникли при коагуляционном росте первичных субмикронных частиц. То, что

трех-, пятимикронные частицы в момент отбора были жидкими, подтверждает рис. 4, где показаны частицы, осевшие на 4-й ступени, но концентрация и время отбора аэрозолей были в несколько раз меньше, чем на рис. 3. Видны индивидуальные частицы круглой формы, что явно свидетельствует об их жидкой структуре. Однако наблюдаем парадокс. Визуально диаметры многих частиц на рис. 4 составляют 20–30 мкм. По физико-химическим причинам невозможно представить, что в условиях лесного горения могут формироваться столь крупные частицы по механизму конденсации и коагуляции.

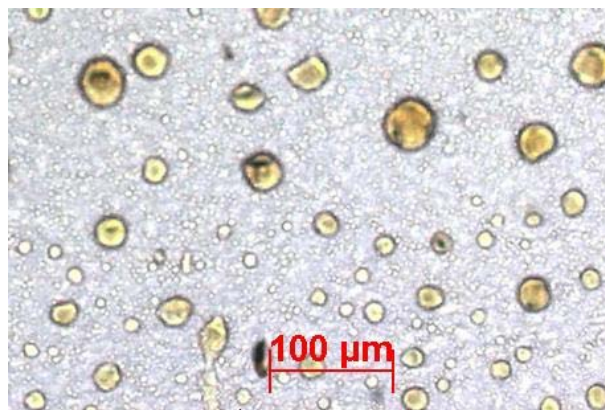


Рис. 4. Индивидуальные смоловые дымовые частицы на 4-й пластине импактора (меньшая концентрация дыма и меньшее время отбора пробы)

Парадокс объясняется методической особенностью отбора дымовых проб на пластины импактора. Они были покрыты слоем Апиезона, который представляет собой вязкое высокомолекулярное вещество. Во время прокатки горячего дыма этот слой был горячим и (полу)жидким. При осаждении горячей жидкой смоловой частицы она может либо «раствориться» в жидком апиезоновом слое и визуально увеличиться в поперечных размерах, либо просто «растечься» по поверхности слоя в случае взаимной нерастворимости смолового вещества и Апиезона (этот случай аналогичен растеканию капли бензина по водной поверхности).

Таким образом, круглые формы и морфологические особенности изображений указывают на конденсационно-коагуляционное происхождение, но изображения не могут быть использованы для определения истинных размеров частиц. Для этого следует ориентироваться на диапазон импакции 4-й ступени (3–7,5 мкм) и на измерения среднесчетных и медианно-массовых размеров тонких дисперсных фракций (см. рис. 2, 92–98% вещества в частицах менее 3–5 мкм).

Осадок дымовых аэрозолей на 5-й ступени (фильтр АФАХА) всегда по массе превышает все остальные ступени, вместе взятые. По техническим свойствам 5-й ступени на ней осаждаются суб- и околосмикронные (менее 3 мкм) частицы. Визуально осадок выглядит как слой вещества черного (серого) или коричневого (желтого) цвета, часто маслянистый. Черноту придают частицы с большим

количеством обугленного материала (элементный углерод, сажа, black carbon), коричневые оттенки и маслянистость придают частицы, образованные из масляно-смоловых паров при их конденсации и коагуляции. Коагуляция может протекать при парных столкновениях двух жидких смоловых частиц (желто-коричневого цвета), жидкой и твердой (черная) частиц или двух твердых частиц, придавая дымовому осадку разнообразные цветовые оттенки и морфологические свойства. Коагуляция твердых частичек – менее эффективный процесс (после контакта твердые частички могут вновь отойти друг от друга), чем коагуляция жидких частиц (они необратимо сливаются друг с другом). Поэтому рост смоловых частиц будет более быстрым, чем твердо-твердых агломератов, так что заметная доля смолового вещества будет сосредоточена в околомикронной (1–5 мкм) дисперсной фракции. Хотя это объясняет факт формирования смоловых осадков на 4-й ступени, однако указать детальные причины различий в эффективности слипания жидких частиц (коалесценция) и твердых частиц (агломерация) сейчас невозможно, тем более что речь идет о конвективной коагуляции дымовых частиц крайне неправильных форм и неопределенного химического и фазового состава [12, 16].

В исследованиях лесных пожаров иногда отмечалось, что количества и морфологические свойства дымовой эмиссии зависят от режимов горения биомассы. Меньшее количество дыма (1–2% от сгоревшей биомассы, наши данные) образуется при интенсивном пламенном горении, при тлеющем режиме дымовая эмиссия заметно выше (5–7%) и морфологически отличается от предыдущего случая. При реальных или крупных натурномодельных пожарах (200 × 200 м, 100 × 100 м) такие корреляции трудно различимы, поскольку за время отбора дымовой пробы (несколько минут) на фильтр периодически попадают дымовые потоки из зон пламенного и тлеющего горения биомассы.

В опытах 2008–2009 гг., когда горение осуществлялось на небольших площадках 6 × 12 м, была возможность выбирать для них однотипные горючие материалы (лишайник + древесный опад; кустарничковое покрытие (багульник) + древесный опад). Это способствовало более однородному горению и дымлению горящей биомассы. В этих опытах удалось с большей репрезентативностью подтвердить, что интенсивное и высокое пламенное горение дает меньший выход дымовых аэрозолей. Количество смолистого вещества на 4-й ступени импактора в этом случае было малым, осажденные частицы морфологически выглядели как обугленные твердые объекты, в том числе в виде агрегатов из нескольких частиц. Аэрозольный фильтр АФАХА (5-я ступень) содержал дымовое вещество почти исключительно в виде черного (серого) сухого осадка. Измерения оптическим счетчиком дисперсных характеристик частиц в зоне сильного пламенного горения показали, что среднесчетные размеры частиц, ≈ 0,36–0,55 мкм, были заметно меньше, чем при слабом горении (0,5–1 мкм).

Еще заметнее тот факт, что при сильном горении практически отсутствовали частицы крупнее 3 мкм, но было много субмикронных частиц менее 0,3–0,4 мкм (см. рис. 2). Эти результаты имеют объяснение, связанное с тем, что в интенсивной и обширной пламенной зоне глубина выгорания паров древесных смол (масел) была почти полная (вероятно, более 98–99%). За пределы зоны выходило мало несгоревших паров, что снижало конденсационно-коагуляционное формирование суб- и околомикронных частиц. Тлеющий режим горения, а также слабое пламенное горение биомассы (особенно хвои и коры деревьев) дает большое количество околомикронных смоловых частиц и не полностью сгоревших растительных частичек. Это проявляется как в импакторных измерениях (увеличение массы осадков на 5, 4 и 3-й ступенях), так и в измерениях оптическим счетчиком среднесчетных и медианно-массовых размеров частиц (см. рис. 2, существенный сдвиг средних размеров в большую сторону, возникновение двухмодовых распределений частиц по размерам, в том числе при тлеющем горении).

Отметим феноменологический факт, что горение мощного слоя сухого лишайника всегда происходило в интенсивном пламенном режиме, с высотой пламени около 1 м. Лишайник практически не содержит в себе смолистых веществ, поэтому он горит «чистым» пламенем (почти без копоти). Такое горение почти не формировало смоловых аэрозолей на 4-й ступени импактора и давало относительно небольшой сухой осадок серо-черного цвета на 5-й ступени. Поскольку лишайник составляет значительную долю лесных горючих материалов, то considerable вклад его дымовой эмиссии в оптические и химические свойства приземной атмосферы не столь значителен, как от эмиссии при сгорании хвойных материалов и лесных кустарничков (многие виды кустарничков, багульник, содержат в себе маслянистые вещества). Вероятно, что горение сухих трав, в том числе при пожарах в африканских саваннах, также дает меньший вклад в формирование субмикронных и околомикронных аэрозолей.

Элементный состав дымовой эмиссии и его связь с механизмом аэрозолеобразования

В таблице приведены данные по «неорганическим» химическим элементам, содержащимся в субмикронных и околомикронных частицах, собранных на 5-й ступени каскадного импактора.

Эти частицы образовались из паров органических веществ в процессе конденсационного и коагуляционного роста. Как указывалось выше, в эти частицы могут также попадать неорганические элементы, которые появляются при термическом разрушении горящих растительных тканей. Можно полагать, что элементы с биологическими функциями, такие как калий и кальций, должны присутствовать в тонких частицах в относительно больших

Относительное содержание (микро)элементов в тонкодисперсных дымовых аэрозолях и их вероятное происхождение

Способ отбора дымовых аэрозолей	Химические (микро)элементы в дымовых аэрозолях, отн. ед.																			
	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Pb
5-я ступень ПКИ	100	34	0,6	0	0,06	1,8	1,4	0	0	0,82	1,5	0,006	0,042	0,28	0,044	0,03	0,013	0	0	0,012
Прямой отбор	100	139	5,7	0,6	0,30	10,4	9,6	0,03	0,05	0,11	0,8	0,024	0,011	0,11	0,063	0,16	0,041	0,001	0,008	0,055
5-я ступень/ прямой отбор	1	0,24	0,11	0	0,20	0,17	0,15	0	0	7,5	1,9	0,25	3,8	2,6	0,70	0,21	0,32	0	0	0,22
Основной источник элемента	P	P+P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примечание. П – почва, P – горящие растения.

количествах, чем элементы, характерные для минерально-почвенного состава (железо, титан, свинец). Содержание элементов в таблице усреднено по нескольким пожарным опытам, при этом проведено их нормирование на среднее содержание в тех же пробах калия (нормированная концентрация калия условно принята за 100 ед.).

Помимо данных для дымовых частиц, собранных на 5-й ступени импактора, в таблице приведены данные по концентрациям тех же элементов в пробах, собранных непосредственной прокачкой дыма через фильтры АФАХА («прямой отбор»). На эти фильтры попадали не только конденсационно-коагуляционные частицы, но и более грубые, в том числе минерально-почвенного происхождения. Попарно сравнивая эти данные, можно делать количественные выводы о преимущественном источнике того или иного элемента – либо из сгоревших растительных клеток или же из почвенных частиц. Если парное отношение элемента равно или превышает 1, то элемент попадает в дымовую эмиссию преимущественно из сгоревших растительных тканей; если отношение меньше единицы – источником служат минерально-почвенные частицы.

Из таблицы следует, что цинк Zn, медь Cu, мышьяк As, бром Br и, несомненно, калий K попадают в пожарную эмиссию из сгорающей растительности. Что касается кальция Ca, то здесь ситуация двойственная. Кальций известен как биологически функциональный элемент, он должен бы проявляться в тонких частицах в повышенных количествах. С другой стороны, этот элемент (в виде карбонатов и сульфатов) является одним из самых распространенных веществ в земной коре. Он входит в типичный состав почвы и пыли, поэтому проявляется в грубодисперсной дымовой эмиссии наряду с тонкими дымовыми аэрозолями.

Содержание марганца Mn и молибдена Mo в тонких аэрозолях оказалось очень низким относительно прямого отбора дымовой эмиссии. Этот результат оказался довольно неожиданным, поскольку эти элементы считаются биологически функциональными, и следовало бы ожидать их

значительных количеств именно в тонких частицах. Более того, часто используемый метод «фактора обогащения» с нормированием элементов на железо или алюминий ([17, 18]) указывал на растительное происхождение этих элементов даже в «прямых» пробах [4–7]. Представляется, что «тонкодисперсный» фактор (см. таблицу) дает более обоснованный вывод о происхождении того или иного элемента в конкретных пробах, поскольку в субмикронную фракцию вряд ли могут попадать минерально-почвенные частички. В [19, 20] утверждается, что калий и бром практически полностью инкорпорируются в субмикронную фракцию дымовой эмиссии, что соответствует нашим данным. Что касается цинка, то, по данным цитируемых работ, он более чем на 90% происходит из почвенных частиц. Однако из наших данных следует (см. таблицу): он примерно на 60% происходит из горячей биомассы, что соответствует сведениям от его биологической функциональности.

Заключение

1. Получены репрезентативные данные по дисперсному и морфологическому составу дымовой аэрозольной эмиссии от пожаров в бореальных лесах Сибири при разных условиях и режимах горения биомассы. В частности, показано, что 90–95% дымового вещества находится в виде субмикронных и околомикронных (1–5 мкм) частиц, оказывающих наибольшее воздействие на оптические и химические свойства приземной атмосферы. Эти данные позволяют количественно дифференцировать механизмы образования разных дисперсных и морфологических фракций дымовой эмиссии.

2. При горении лесных материалов, типичных для хвойных лесов Сибири, дымовые аэрозоли образуются в основном по конденсационно-коагуляционному механизму. В частности, это проявляется в том, что в дымовой эмиссии формируется значительное количество (5–10% по массе) полужидких 3–5-мкм частиц, состоящих из органических веществ, входящих в химический состав горячей биомассы (древесные смолы, лигнины, термически

разложившаяся целлюлоза). При горении биомассы, содержащей в себе малое количество смоловых веществ (сухой лишайник, сухая трава), образуется уменьшенное количество околомикронной дымовой эмиссии, вероятно из-за меньшей эффективности коагуляционного слипания твердых частичек, по сравнению с (полу)жидкими смоловыми частицами.

3. Элементный химический состав тонкодисперсной фракции может использоваться для дискриминации минерально-почвенного или растительного происхождения того или иного элемента в дымовой эмиссии.

Работа выполнялась при поддержке грантов ISTC 3695 и РФФИ № 08-05-00083.

1. Conard S.G., Ivanova G.A. Wildfires in Russian boreal forest: Potential impacts of fire regime characteristics on emission and global carbon balance estimates // *Environ. Pollut.* 1997. V. 98. P. 305–313.
2. Cahoon D.R., Stocks B.J., Levine J.S., Cofer W.R., Pierson J.M. Satellite analysis of the severe 1987 forest fires in northern China and southeastern Siberia // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 18627–18638.
3. Kasischke E.S., Bergen K., Fennimore R., Sotelo F., Stephens G., Janetos A., Shugart H.H. Satellite imagery dives a clear picture of Russia's boreal forest fires // *EOS-Transactions American Geophysical Union.* 1999. V. 80. P. 141–147.
4. Самсонов Ю.Н., Попова С.А., Беленко О.А., Чанкина О.В. Химический состав и дисперсные характеристики дымовой аэрозольной эмиссии от пожаров в бореальных лесах Сибири // *Оптика атмосф. и океана.* 2008. Т. 21. № 6. С. 523–531.
5. Самсонов Ю.Н., Куценогий К.П., Макаров В.И., Иванов А.В., Иванов В.А. Аэрозольная эмиссия при лесных пожарах в бореальных лесах Сибири // *Аэрозоли Сибири (ред. К.П. Куценогий).* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. С. 282–298.
6. Samsonov Yu.N., Koutzenogii K.P., Makarov V.I., Ivanov A.V., Ivanov V.A., McRae D.J., Conard S.G., Baker S.P., Ivanova G.A. Particulate emission from fires in central Siberian Scots pine forest // *Can. J. Forest Res.* 2005. V. 35. P. 2207–2217.
7. Куценогий К.П., Самсонов Ю.Н., Чуркина Т.В., Иванов А.В., Иванов В.А. Содержание микроэлементов в аэрозольной эмиссии при пожарах в бореальных лесах Центральной Сибири // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16. № 5–6. С. 461–465.
8. Makarov V.I., Samsonov Y.N., Korolev V.V., Koutzenogii K.P. Measurements of the contents of organic and inorganic carbons, 3,4-benzo(a)pyrene, and dibutyl phthalate in atmospheric aerosols in Western Siberia // *Nucleation and Atmospheric Aerosols 1996* (Eds. M. Kulmala and P.E. Wagner). Oxford: Pergamon, 1996. P. 714–717.
9. Головки В.В., Куценогий К.П., Киров Е.И., Трубина Л.К., Гук А.П. Использование фотограмметрии для определения характеристик пыли // *Оптика атмосф. и океана.* 2000. Т. 13. № 9. С. 882–885.
10. Goldammer J. The Bor Forest Island Fire Experiment // *Biomass Burning and Global Change* (Ed. J.S. Levine). Cambridge: MIT Press, 1996. V. 2. P. 848–873.
11. Baron P., Willeke K. (Eds). *Aerosol Measurements: Principles, Techniques, and Applications* (Chapter 10). N.Y.: Wiley, 2001. 1160 p.
12. Фукс Н.А. *Механика аэрозолей* (Гл. 4). М.: АН СССР, 1955. 349 с.
13. Radke L.F., Hegg D.A., Lyons J.H., Brock C.A., Hobbs P.V., Weiss R., Rasmussen R. Airborne measurements on smokes from biomass burning // *Aerosols and Climate* (Eds. P.V. Hobbs, M.P. McCormick). Hampton VA: Deepak Publishing, 1988. P. 411–422.
14. Radke L.F., Hegg D.A., Hobbs P.V., Nance J.D., Lyons J.H., Laursen K.K., Weiss R.E., Riggan P.J., Ward D.E. Particulate and trace gas emissions from large biomass fire in North America // *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biosphere Implications* (Ed. J.S. Levine). Cambridge: MIT Press, 1991. P. 209–224.
15. Cofer W.R., Koutzenogii K.P., Kokorin A., Ezcurra A. Biomass Burning and the Atmosphere // *Sediment Record of Biomass Burning and Global Change. Series I. Global Environment Change.* V. 51 (Eds. J.S. Clark, H. Cachier, J.G. Goldammer, B. Stocks). Berlin; N.Y.: Springer, 1997. P. 189–206.
16. Friedlander S.K. *Smoke, Dust, and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics* (Sec. Edn.). Oxford; N.Y.: Oxford University Press, 2000. 432 p.
17. Rahn K. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols: crust-air fractionation // *Atmos. Environ.* 1976. V. 10. P. 597–601.
18. Mason B. *Principles of Geochemistry.* N.Y.: Wiley, 1966. 329 p.
19. Echalar F., Gaudichet A., Cachier H., Artaxo P. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 22. P. 3039–3042.
20. Gaudichet A., Echalar F., Chatenet B., Quisefit J.P., Malingre G., Cachier H., Buat-Menard P., Artaxo P., Maenhautb W. Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 22. P. 19–39.

Yu.N. Samsonov, O.A. Belenko, V.A. Ivanov. Dispersal and morphological characteristics of the smoke aerosol emission from fires in boreal forests of Siberia.

Siberian boreal forest fires burn at 10–14 million hectares annually. Burning of forest biomass results in the emission into the atmosphere of large amounts (300–500 million tons annually) of both gaseous combustion products and solid/liquid smoke particulates. Direct measurements of smoke emissions conducted in several natural fire experiments at a taiga territory of Krasnoyarsk region in 2000–2009 show that a total amount of particulate emission from the fire is estimated to be 0.2–1 t/ha. These values represent 1–7% of the total biomass consumed during a typical forest fire in Siberia (15–30 t/ha); the rest of 93–99% of the burned biomass are the gaseous combustion products. The data on the dispersal characteristics of particulate smokes, averaged over 16 natural fire experiments in 2007–2009, show that (89 ± 8)% of the total particulate matter are in the particles with aerodynamical diameters of less than 3 μm, (7 ± 6)% are in the particles of 3–5 μm, the rest 5–10% – in the particulates larger than 7 μm. Morphological structures of the smoke particulates indicate that the primary submicron particles are formed due to condensation of the unconsumed organic vapors over a combustion zone, followed by their coagulation into particles of 1–3 μm. A trace-element composition of the fine dispersal fraction is demonstrated to be used for discrimination between the sources of these elements.