

УДК 541.182+544.772.42

Анализ влияния УФ-облучения на состав и абсорбирующие свойства углеродсодержащих частиц по данным измерений дымов от сжигания древесины сосны в Большой аэрозольной камере

С.А. Попова¹, В.С. Козлов², В.И. Макаров¹, И.Б. Коновалов^{3*}

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

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

³Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

В Большой аэрозольной камере ИОА СО РАН проведены эксперименты по моделированию дымового аэрозоля, образующегося в результате сжигания древесины сосны при разных соотношениях тлеющего и пламенного режимов горения. Выявлена изменчивость химического состава смешанных дымов на стадии их образования и в течение 2-суточного старения в условиях УФ-облучения и темнового старения. Рассмотрена зависимость массовых концентраций светопоглощающих углеродсодержащих частиц от параметра смещения тлеющего и пламенного режимов горения.

Ключевые слова: дымовая эмиссия, углеродсодержащие частицы, Большая аэрозольная камера, старение аэрозоля, УФ-облучение; smoke emission, carbon-containing particles, Big Aerosol Chamber, aerosol aging, UV irradiation.

Введение

Горение биомассы – крупнейший источник мелкодисперсного углеродсодержащего аэрозоля в атмосфере, который оказывает как прямое, так и не прямое воздействие на радиационный баланс атмосферы и является основной причиной экстремальных эпизодов загрязнения воздуха [1–3]. Основной светопоглощающий компонент частиц дымового аэрозоля в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн – это черный углерод [4]. Однако существенный вклад в поглощение света в ближнем УФ- (300–400 нм) и видимом диапазонах может вносить также органическое вещество, условно называемое «коричневым углеродом» (BrC) [5–7]. Поглощение, определяемое BrC, чрезвычайно изменчиво как из-за вариаций состава первичного аэрозоля [8], так и вследствие разрушения или образования BrC в процессе последующей атмосферной эволюции [9, 10]. С целью изучения поглощающих свойств дымового аэрозоля и их изменений под воздействием атмосферных процессов в Институте оптики атмосферы СО РАН в Большой аэрозольной камере (БАК) в 2020 г. было

проведено 12 экспериментов по моделированию дымового аэрозоля при сжигании сосны с последующим измерением состава образованных дымов под воздействием УФ-облучения и в условиях темнового старения.

В настоящей работе проанализированы данные, полученные в ходе этих экспериментов, с целью изучения особенностей соотношений массовой концентрации аэрозоля (PM) и его углеродсодержащих компонент – органического (OC) и элементного (EC) углерода, а также спектров поглощения метанольных экстрактов дымовых аэрозолей на длинах волн 300–400 нм на стадии образования дыма, при УФ-облучении и в условиях темнового старения.

Материалы и методы

Древесина сосны сжигалась в БАК объемом 1800 м³ в режимах пламенного и тлеющего горения. Кубики горючего материала помещались в две муфельные печи, в одной из которых температура горения составляла 700 °С (открытое пламенное горение), в другой – 400 °С (тлеющее горение). Для моделирования смешанных дымов обе печи использовались одновременно. Параметр Mix, определяющий долю пламенного горения, находился по навеске материала M_n и рассчитывался по формуле $Mix = M_{n \text{ горение}} / (M_{n \text{ тление}} + M_{n \text{ горение}})$. В ходе экспериментов,

* Светлана Анатольевна Попова (popova@kinetics.nsc.ru); Валерий Степанович Козлов (vkozlov@iao.ru); Валерий Иванович Макаров (makarov@kinetics.nsc.ru); Игорь Борисович Коновалов (konov@ipfran.ru).

проведенных в БАК, были изучены пиролизный дым ($Mix = 0\%$, тлеющее горение) и смешанные дымы с преобладанием тлеющей фазы горения ($Mix = 10$ и 20%) и открытого пламенного горения ($Mix = 60\%$). Массы материала составляли 30, 60 и 90 г. Образцы дымового аэрозоля отбирались на ацетилцеллюлозные фильтры (АФА-ХА-20) и стекловолокнистые фильтры Whatman с объемной скоростью прокачки воздуха 16 л/мин.

Схема экспериментов имитировала 2-суточное старение дымов и включала следующие стадии: 1) дымообразование (свежий дым, отбор проб через 2 ч после поджига материала); 2) первое УФ-облучение (УФ1, продолжительность 3–4 ч); 3) темновая стадия в первые сутки старения дыма (ТС1, 12–14 ч); 4) второе УФ-облучение (УФ2, 6–8 ч); 5) темновое старение (ТС2, 12–14 ч, конец вторых суток). Для создания освещения, имитирующего солнечное излучение в УФ- и видимом диапазоне длин волн, по всему периметру камеры были установлены ксеноновые лампы высокого давления с воздушным охлаждением [11].

Определение РМ в пиролизном и смешанных дымах проводилось гравиметрическим методом с использованием фильтров АФА-ХА-20 на аналитических весах TE 123S (Sartorius). Концентрации ОС и ЕС определялись методом реакционной газовой хроматографии. Суть методики состоит в том, что при нагревании пробы до $700\text{ }^\circ\text{C}$ органические вещества испаряются с поверхности стекловолокнистого фильтра и в потоке аргона переносятся на поверхность катализатора ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$), где окисляются до двуокиси углерода CO_2 . После чего анализируемый газ проходит хроматографическую колонку, заполненную активированным углем, поступает в метанатор, предварительно смешиваясь с потоком водорода, конвертируется в метан CH_4 и регистрируется пламенно-ионизационным детектором. Определение ЕС происходит аналогичным образом, за исключением нагревания образца при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в окислительной среде (кислород/аргон) [12].

Спектры поглощения метанольных экстрактов измерялись спектрофотометром УФ- и видимого диапазонов Shimadzu UV2041-PC на длинах волн 200–800 нм с интервалом 0,5 нм. Коэффициенты поглощения света на определенной длине волны λ ($\text{Abs}_\lambda, \text{m}^{-1}$) рассчитывались в зависимости от измеренной оптической плотности A_λ согласно уравнению [13]:

$$\text{Abs}_\lambda = (A_\lambda - A_{700}) (V_1/V_a L) \ln(10), \quad (1)$$

где A_{700} – среднее значение оптической плотности на $\lambda = 695\text{--}705$ нм, которое используется в качестве фонового значения; V_1 и V_a – объемы растворителя (метанола) и прокаченного воздуха соответственно; L – длина оптического пути (толщина слоя светопоглощающего раствора). Чтобы исключить влияние неорганических компонентов (например, нитратов), как правило, для расчета Abs используются средние значения оптической плотности в диапазоне $\lambda = 360\text{--}370$ нм [14]. На основе измерений

Abs_λ и массовой концентрации ОС на фильтре (M , мкг С/м^3) рассчитывалась массовая эффективность поглощения ($\text{MAE}_\lambda, \text{м}^2/\text{г С}$) [15]:

$$\text{MAE}_\lambda = \text{Abs}_\lambda/M. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена динамика концентраций ОС и ЕС в дымовом аэрозоле в процессе 2-суточного старения дымов при разных режимах горения ($Mix = 0, 10, 20$ и 60%). На графиках показаны средние значения параметров ОС/РМ и ЕС/РМ, рассчитанных по результатам нескольких экспериментов, за исключением данных экспериментов со смешанными дымами ($Mix = 20$ и 60%), которые проводились один раз. При рассмотрении изменчивости ОС/РМ на стадии дымообразования и в условиях 2-суточного старения дымов показано, что при УФ-облучении в дымовом аэрозоле наблюдался рост содержания органических соединений. Увеличение концентрации ОС характерно как для пиролизных, так и для смешанных дымов и зависит от параметра смешения тлеющего и пламенного режимов горения (рис. 1, а). По сравнению с начальной стадией горения, а именно с фазой дымообразования, при пиролизе концентрация ОС при УФ1 увеличена на 18%, в смешанных дымах ($Mix = 10$ и 20%) – на 12 и 4%. Известно, что при длительном нахождении в дымовом шлейфе газообразные продукты

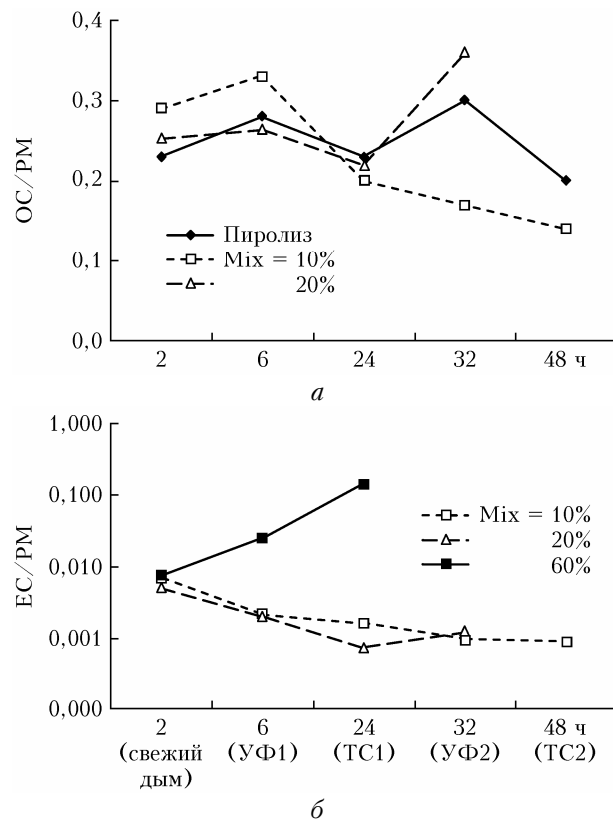


Рис. 1. Динамика ОС/РМ (а) и ЕС/РМ (б) в пиролизном и смешанных дымах

горения в составе первичной дымовой эмиссии под действием солнечного УФ-облучения могут окисляться гидроксильными радикалами, озоном и окислами азота, что приводит к уменьшению их летучести и последующему образованию вторичного органического аэрозоля [16, 17]. Влияние УФ-облучения на концентрацию ЕС в дымах не прослеживается (рис. 1, б). Увеличение ЕС/PM в смешанном дыме (Mix = 60%) в первые сутки старения может быть связано с накоплением сажевых частиц за счет преобладания пламенного горения.

На рис. 2 представлены спектры поглощения экстрактов проб аэрозолей в метаноле на стадии дымообразования на $\lambda = 300\text{--}600$ нм. Наблюдается зависимость изменчивости коэффициентов поглощения от типа смешанного дыма. В отличие от дыма с преобладанием пламенного горения (Mix = 60%) интенсивность поглощения света органическим аэрозолем для пиролизного и смешанного (Mix = 10%) дымов резко снижается от коротковолновой области спектра до длинных волн. Этот факт объясняется более низким содержанием ОС в аэрозоле в смешанном дыме (Mix = 60%).

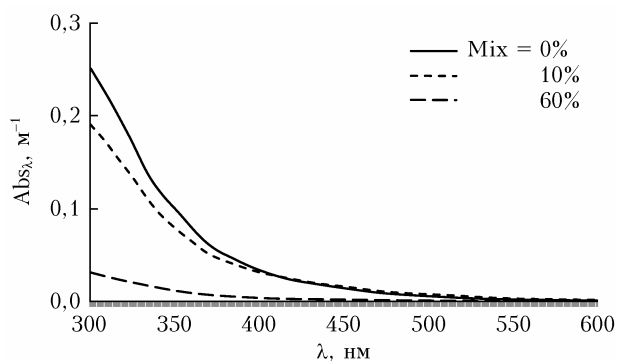


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов проб дымовых аэрозолей в метаноле (значения Abs_{λ} скорректированы на массовую концентрацию ОС в образце)

Рис. 3 иллюстрирует динамику массовой эффективности поглощения ОС в течение 2-суточного старения пиролизного и смешанных дымов. Экспериментальные данные показывают, что MAE_{365} для смешанного дыма (Mix = 60%) меняется слабо и не имеет существенной зависимости от старения ни при УФ-облучении, ни в условиях темнового старения. Значительные изменения поглощения света при фотохимическом старении наблюдаются в аэрозолях пиролизного и смешанного (Mix = 10%) дымов. Из рис. 3 видно, что максимум эффективности поглощения ОС для пиролизного дыма наблюдается к концу первых суток эксперимента, т.е. после 14 ч темнового старения. Минимумы поглощения света органическим аэрозолем наблюдаются при УФ-облучении как в первые, так и во вторые сутки старения. Причем в период УФ1 значения MAE_{365} , по сравнению с величинами этого параметра на стадии дымообразования, снижаются на 35% для пиролизного и 10% для смешанного (Mix = 10%) дымов. По данным [18], снижение массовой эффективности поглощения, возможно, происходит за счет

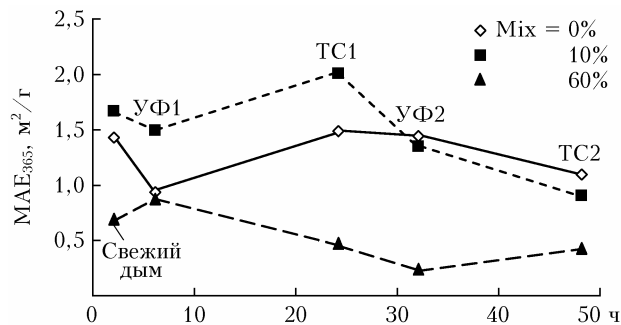


Рис. 3. Динамика массовой эффективности поглощения на $\lambda = 365$ нм в пиролизном и смешанных дымах

обесцвечивания хромофоров (группы атомов в молекуле, обеспечивающие цвет химического вещества) солнечным светом в УФ-диапазоне. Рост MAE_{365} в темновых условиях первых суток может быть вызван либо окислением первичного органического аэрозоля, либо вторичным аэрозолем, полученным окислением первичных фенольных соединений. Снижение поглощающей способности на вторые сутки, по-видимому, связано с понижением общей концентрации аэрозоля.

Заключение

Эксперименты по моделированию дымового аэрозоля, образующегося при сжигании лесных горючих материалов, проведенные в БАК, дают возможность оценить влияние УФ-облучения на химический состав углеродсодержащих частиц и массовую эффективность поглощения света. При сравнении концентраций органического аэрозоля на начальной стадии горения, т.е. в период образования «свежего дыма», и в условиях его 2-суточного старения показано, что облучение дымовой эмиссии приводит к незначительному росту концентраций органических соединений. Возможно, это связано с изменениями в химическом составе аэрозоля, происходящими в ходе фотохимических процессов. Динамика изменений MAE_{365} проявляется в пиролизном и смешанном (Mix = 10%) дымах и, возможно, регулируется следующим механизмом: образованием хромофоров и их обесцвечиванием солнечным светом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 19-77-20109).

1. Andreae M.O., Merlet P.M. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning // Glob. Biogeochem. Cycl. 2001. V. 15, N 4. P. 955–966.
2. Hamilton D.S., Hantson S., Scott C.E., Kaplan J.O., Pringle K.J., Nieradzki L.P., Rap A., Folberth G.A., Spracklen D.V., Carslaw K.S. Reassessment of pre-industrial fire emissions strongly affects anthropogenic aerosol forcing // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 3182.
3. Konovalov I.B., Beekmann M., Kuznetsova I.N., Yurova A., Zvyagintsev A.M. Atmospheric impacts of the 2010 Russian wildfires: Integrating modelling and measurements of an extreme air pollution episode in the Moscow region // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 10031–10056.

4. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Bernsten T., De Angelo B.J., Flanner M.G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., Kinne S., Kondo Y., Quinn P.K., Sarofim M.C., Schultz M.G., Schulz M., Venkataraman C., Zhang H., Zhang S., Bellouin N., Guttikunda S.K., Hopke P.K., Jacobson M.Z., Kaiser J.W., Klimont Z., Lohmann U., Schwarz J.P., Shindell D., Storerlmo T., Warren S.G., Zender C.S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment // *J. Geophys. Res.* 2013. V. 118. P. 5380–5552.
5. Andreae M.O., Gelencser A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. P. 3131–3148.
6. Bond T.C., Bergstrom R.W. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review // *Aerosol Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 27–67.
7. Laskin A., Laskin J., Nizkorodov S.A. Chemistry of atmospheric brown carbon // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 4335–4382.
8. Pokhrel R.P., Beamesderfer E.R., Wagner N.L., Langridge J.M., Lack D.A., Jayarathne T., Stone E.A., Stockwell C.E., Yokelson R.J., Murphy S.M. Relative importance of black carbon, brown carbon, and absorption enhancement from clear coatings in biomass burning emissions // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 5063–5078.
9. Forrister H., Liu J., Scheuer E., Dibb J., Ziemba L., Thornhill K.L., Anderson B., Diskin G., Perring A.E., Schwarz J.P., Campuzano-Jost P., Day D.A., Palm B.B., Jimenez J.L., Nenes A., Weber R.J. Evolution of brown carbon in wildfire plumes // *Geophys. Res. Lett.* 2015. V. 42. P. 4623–4630.
10. Konovalov I.B., Golovushkin N.A., Beekmann M., Andreae M.O. Insights into the aging of biomass burning aerosol from satellite observations and 3D atmospheric modeling: Evolution of the aerosol optical properties in Siberian wildfire plumes // *Atmos. Chem. Phys.* 2021. V. 21. P. 357–392.
11. Kozlov V.S., Konovalov I.B., Uzhegov V.N., Chernov D.G., Pol'kin Vas.V., Zenkova P.N., Yausheva E.P., Shmargunov V.P., Dubtsov S.N. Dynamics of optical-microphysical characteristics of smokes from Siberian wildfires in the Big Aerosol Chamber at the stages of smoke generation and ageing // *Proc. SPIE.* 2020. P. 1156046.
12. Makarov V.I., Koutsenogii K.P., Koutsenogii P.K. Daily and seasonal changes of organic and inorganic carbon content in atmospheric aerosol Novosibirsk region // *J. Aerosol Sci.* 1999. V. 30. P. S255–S256.
13. Hecobian A., Zhang X., Zheng M., Frank N., Edger-ton E.S., Weber R.J. Water Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 5965–5977.
14. Lukacs H., Gelencser A., Hammer S., Puzbaum H., Pio C., Legrand M., Kasper-Giebl A., Handler M., Limbeck A., Simpson D., Preunkert S. Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D23S18.
15. Huang R.-J., Yang L., Cao J.-J., Chen Y., Chen Q., Li Y., Duan J., Zhu C., Dai W., Wang K., Lin C., Ni H., Corbin J.C., Wu Y., Zhang R., Tie X., Hoffmann T., O'Dowd C., Dusek U. Brown carbon aerosol in urban Xi'an, Northwest China: The composition and light absorption properties // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 6825–6833.
16. Robinson A.L., Donahue N.M., Shrivastava M.K., Weitkamp E.A., Sage A.M., Grieshop A.P., Lane T.E., Pierce J.R., Pandis S.N. Rethinking organic aerosols: Semi-volatile emissions and photochemical aging // *Science.* 2007. V. 315. P. 1259–1262.
17. Makarov V.I., Popova S.A., Dubtsov S.N., Plokhotni-chenko M.E. Laboratory studies of the smoke emission chemical composition and its transformation under UV irradiation upon smoldering combustion of forest fuels // *Abstracts of the 9th Int. Seminar on Flame Structure.* Novosibirsk, 2017. P. 67.
18. Zhong M., Jang M. Dynamic light absorption of biomass burning organic carbon photochemically aged under natural sunlight // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 1517–1525.

S.A. Popova, V.S. Kozlov, V.I. Makarov, I.B. Konovalov. Analysis of the UV irradiation effect on the composition and absorption properties of carbon-containing particles according to measurements of smoke from combustion of pine wood in the Big Aerosol Chamber.

In a Large aerosol chamber of the IAO SB RAS, experiments were carried out to simulate the smoke aerosol formed as a result of burning pine wood, with different ratios of smoldering and flame combustion modes. The variability of the chemical composition of mixed smokes at the stage of their formation and during 2-day aging under UV irradiation and dark aging was revealed. The dependence of the mass concentrations of light-absorbing carbon-containing particles on the mixing parameter of smoldering and flame combustion modes is considered.