

УДК 551.510; 544.016

Химический состав и токсичность аэрозолей горения сибирских биомасс в Большой аэрозольной камере (г. Томск)

А.В. Семенова^{✉1}, Ю.А. Завгородняя¹, М.А. Чичаева¹,
В.С. Козлов², О.Б. Поповичева^{3*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119234, г. Москва, Ленинские горы, 1

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

³НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

Поступила в редакцию 6.12.2021 г.;
после доработки 8.02.2022 г.;
принята к печати 11.04.2022 г.

При анализе экологического воздействия эмиссий горения биомасс на региональном и глобальном уровнях приоритетное значение имеют исследования физико-химических и токсикологических характеристик дымов, данные о которых сильно ограничены для сибирских лесных пожаров. Состав дымовых аэрозолей, формирующихся при горении сибирских биомасс, изучается в ходе экспериментов, проводимых в Большой аэрозольной камере Института оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск). Методами ИК Фурье-спектроскопии, газовой хромато-масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии исследован состав органических соединений, образующихся при сжигании сосны сибирской и лесного опада в режимах тления, открытого горения и в процессе старения дымов. Установлены маркеры, позволяющие определять условия сжигания и тип биомасс: характерные полосы поглощения, соотношения групп карбоксильных и алифатических соединений, диагностические соотношения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Проведены расчет факторов эмиссии ПАУ и оценка уровня канцерогенной опасности смеси ПАУ, содержащихся в составе дымовых аэрозолей.

Ключевые слова: дымовые аэрозоли, сибирские лесные пожары, Большая аэрозольная камера, горение, тление, органические соединения, функциональные группы, полициклические ароматические углеводороды; biomass burning aerosols, Siberian wildfires, Large Aerosol chamber, flaming, smoldering, organic compound, functional group, polycyclic aromatic hydrocarbon.

Введение

Сибирь является одним из наиболее пожароопасных регионов Северной Евразии, а также регионом Восточного полушария, где наблюдается самая высокая скорость потепления за последние десятилетия [1]. Сибирские лесные пожары, в которых ежегодно сгорают миллионы тонн биомассы, оказывают значительное влияние на климатическую систему северных широт [2]. Дымовые эмиссии определяют химический состав аэрозолей на региональном и глобальном уровнях, служат причиной замедления конвективного теплообмена и образования смога [3]. Распространяющиеся на обширные территории шлейфы сибирских пожаров приводят к ухудшению качества воздуха [4].

Эффективным методом для изучения состава органических аэрозолей, основанным на определении функциональных групп, является инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье [5, 6]. Для описания различий в составе аэрозолей разных эмиссий разработан подход функциональных маркеров, определяемых по характерным полосам поглощения в ИК-спектрах [7]. Для урбанизированной среды, где один из основных источников аэрозолей – эмиссии транспортных систем, определены функциональные маркеры дизельных двигателей [6, 7]. С целью уменьшения влияния неконтролируемых природных условий лабораторное моделирование сжигания типичных для Северной Америки и Европы биомасс проводилось в камерах сгорания [8, 9]. В составе частиц, эмитируемых при сжигании древесины, определяются функциональные группы O–H, C=O, –NH₂, C–H и C=C–H, указывающие на наличие спиртов, карбоновых кислот, кетонов, аминов, алифатических и ароматических соединений [10]. При анализе ме-

* Арина Владиславовна Семенова (AVSemyonova@mail.ru); Юлия Анатольевна Завгородняя (zyu99@mail.ru); Марина Александровна Чичаева (machichaeva@gmail.com); Валерий Степанович Козлов (vkozlov@iao.ru); Ольга Борисовна Поповичева (olga.popovicheva@gmail.com).

тодом ИК Фурье-спектроскопии продуктов горения лесного опада, древесины дуба и сосны выделяются полосы поглощения, характерные для моносахаридов (глюкозы, фруктозы, манозы) [8]. Группы O–H, N–H, C–H, C=O, C=C, –NO₂ в углеводах, спиртах, аминах, алканах, ароматических соединениях и нитросоединениях характеризуют эмиссии горения биомасс европейских лесов средней полосы [11]. По наличию групп C=O в эфирах и лактонах определяются механизмы формирования вторичных органических аэрозолей во время длительной эволюции в атмосфере [12].

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в дымах идентифицированы летучие соединения типа терпенов, спиртов, карбоновых кислот, эфиров и алканов, выделяемых сосной, елью сибирской и можжевельником [13]. Основными органическими компонентами аэрозолей горения лесных биомасс являются производные моносахаридов термически разложившейся целлюлозы (левоглюкозан) вместе с алифатическими окисленными соединениями [14]. В качестве маркеров горения древесины хвойных пород выделяются дегидроабетиновая кислота и ретен, образующиеся при горении содержащихся в древесине дитерпеноидов, а также галактозы и маннозы [15]. В составе продуктов горения сосны сибирской и обыкновенной определены сахара, смоляные кислоты (дегидроабетиновая, олеиновая), ароматические и фенольные кислоты [16]. При анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установлены молекулярные маркеры горения биомасс: акриламид и фенольные компоненты (ванилиновая кислота, сирингиловая кислота, сирингальдегид, феруловая кислота, п-кумаровая кислота и кониферилвый альдегид) [17].

Особое значение имеет определение входящих в состав дымовых аэрозолей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), характеризующихся высокой устойчивостью в окружающей среде, мутагенными и канцерогенными свойствами [18]. Отношения концентраций индивидуальных ПАУ, а также соотношение сумм низко- и высокомолекулярных ПАУ различаются в зависимости от типа горючего материала, в связи с чем они могут выступать в качестве диагностических соотношений при определении источника аэрозоля [19–22].

Многокомпонентный состав дымовых аэрозолей зависит от режима горения и типа сжигаемой биомассы, а также от целого ряда природных условий, таких как состав почв и влажность. Более того, дымовая эмиссия в атмосферу является результатом процессов, происходящих в смешанной фазе, вклад отдельно фаз открытого горения и тления остается неопределенным. Исследования, проведенные в Большой аэрозольной камере ИОА СО РАН г. Томска, продемонстрировали значительные различия спектров распределения по размерам и значений комплексного показателя преломления частиц дымовых эмиссий сжигания сибирских биомасс в зависимости от температурного режима горения [23, 24]. Показано, что свойства дымов открытого горения (ДОГ) достоверно отличаются от дымов тления (ДТ) более высокой концентрацией

тонкодисперсных частиц сажи [25] и более низким отношением органического к элементному углероду ОС/ЕС [26]. Эти особенности определяют большую поглощающую способность аэрозоля ДОГ в видимой области излучения. Частицы, полученные при сжигании сосны в режиме тления, характеризуются наличием алифатических соединений, карбоновых кислот и ангидридов сахаров, в то время как высокая температура пламенного горения приводит к формированию ароматических соединений и аминов [27]. При старении дымов в атмосфере происходят фотохимические реакции трансформации компонентов аэрозолей, что усложняет оценку последствий воздействия пожаров [12].

Характерное отличие стареющих дымов – присутствие большого количества кислородсодержащих функциональных групп, связанное с окислением летучих органических соединений [26]. Важность полученных результатов указывает на необходимость дальнейшего изучения химического состава дымовых аэрозолей в зависимости от условий сжигания с целью оценки влияния на окружающую среду и здоровье людей.

Настоящая работа продолжает проведенные ранее исследования химического состава дымовых эмиссий при горении древесины и лесного опада в режимах открытого горения и тления в Большой аэрозольной камере. Цель работы – изучение химического состава аэрозолей в продуктах горения биомасс методом ГХ-МС, определение набора характеристических функциональных групп органических соединений на основе ИК Фурье-спектроскопии. Оценка различий в токсичности аэрозолей в зависимости от условий их происхождения проводится на основании особенностей состава ПАУ в дымах сибирских биомасс.

1. Измерения и обработка данных

Эксперименты по сжиганию биомасс проведены в режимах открытого горения и тления при температурах 700 и 400 °С в Большой аэрозольной камере (БАК) ИОА СО РАН. БАК имеет объем 1800 м³ и предназначена для моделирования процессов, протекающих в аэрозольных средах в течение длительного времени. Использовались типичные лесные горючие материалы: образцы древесины сосны сибирской (*Pinus sibirica*) массой 400 г и древесного опада (смесь хвоя сосны и кедра, шишек и веток) массой 200 г. Аэрозоли отбирались аспирационными сборниками на предварительно прокаленные кварцевые фильтры по описанной ранее методике [26]. Отбор образцов «свежих» дымов проводился через 2 ч после возгорания биомассы, в момент достижения равномерного рассеяния дыма по камере. Дымы выдерживались в темной камере, отбор образцов «стареющих» дымов производился через 24 («день 1») и 48 ч («день 2»). Для анализа воспроизводимости свойств дымов эксперименты по сжиганию биомасс повторялись. Количество образцов каждого из условий горения приведено в табл. 1.

Характеристические функциональные группы органических соединений в дымовых аэрозолях

Таблица 1

Количество образцов, отобранных при сжигании сибирских биомасс				
Сосна			Опад	
Свежий	День 1	День 2	Свежий	День 2
Открытое горение				
6	2	2	5	–
Тление				
3	3	2	3	2

определялись методом ИК Фурье-спектроскопии. Спектры образцов снимались на спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в режиме диффузионного рассеяния по методу, описанному в [6]. Проведены атмосферная коррекция, вычитание ИК-спектра чистого фильтра, преобразование Кубелки–Мунка и процедура сглаживания и коррекции базовой линии. Интерпретация полос поглощения проводилась путем сравнения с характеристическими колебаниями функциональных групп, определенных в стандартах органических веществ [7]. Для групп C=O и C–H_{ar,al} рассчитаны отношения интегральных интенсивностей, соответствующих площадям под полосами поглощения, по методу [28].

Для подготовки к анализу методом ГХ-МС выполняли экстракцию фильтров хлороформом с последующей ультразвуковой обработкой и концентрированием до объема 0,05 мл. Пробы анализировали на газовом хроматографе Agilent 7890B с квадрупольным масс-селективным детектором MSD5977B (Agilent Technologies), колонкой DB5-ms 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм и системой обработки данных MassHunter, MSDChem. Идентификацию соединений проводили по масс-спектрам (библиотека NIST Mass Spectral Library, 2.0ver.). Во всех образцах идентифицировали индивидуальные соединения, приводимые в других исследованиях в качестве характерных продуктов горения биомасс [13, 26, 29]. Затем объем проб увеличивали до 0,25 мл ацетонитрилом и определяли содержание индивидуальных ПАУ методом обратнофазной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Agilent 1260 с флуориметрическим детектором, колонкой Zorbax Extend-C18 и системой обработки данных ChemStation, HPChem.

На основании данных о количестве ПАУ, эмитированных при сжигании единицы биомассы, рассчитывались факторы эмиссии (ФЭ)

$$\Phi Э_i = \frac{C_i V}{m}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация индивидуального ПАУ (мг/м³); V – объем камеры (м³); m – масса сжигаемого топлива (кг). На основе значений факторов эмиссии 14 определенных ПАУ проводился расчет токсического эквивалента по бенз(а)пирену (ТЭБП), применяемого для оценки канцерогенной опасности смеси ПАУ по формуле [30]:

$$\Phi Э_{\Sigma \text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^{14} \Phi Э_i \text{ТЭФ}_i, \quad (2)$$

где $\Phi Э_i$ для индивидуального ПАУ определяется по формуле (1); ТЭФ_i – это токсический эквива-

лентный фактор, показывающий степень канцерогенной активности индивидуального ПАУ относительно бенз(а)пирена [31]. ТЭБП смеси всех ПАУ в образце рассчитывался на основании абсолютных концентраций ПАУ по формуле, аналогичной (2).

2. Анализ экспериментальных данных

2.1. Функциональные маркеры режимов сжигания

Методом ИК Фурье-спектроскопии исследованы характеристические функциональные группы органических соединений дымовых аэрозолей. Для отнесения функциональных групп к соответствующим классам соединений проведен качественный анализ методом ГХ-МС. На рис. 1 приведены ИК-спектры,

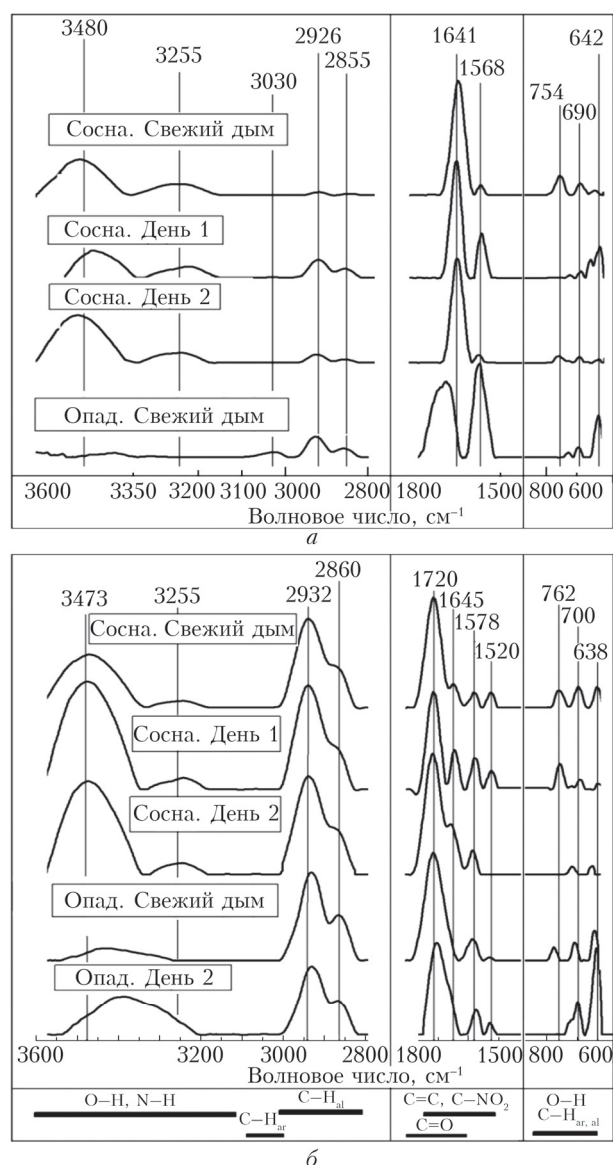


Рис. 1. ИК-спектры дымов горения в режиме открытого горения (а) и тления (б); указаны волновые числа максимумов полос поглощения и диапазоны полос поглощения функциональных групп

усредненные в повторяемых экспериментах по сжиганию сосны сибирской и лесного опада в режимах открытого горения и тления. Спектры, полученные при повторении экспериментов в одних и тех же условиях, показали совпадение в положении максимумов полос поглощения и незначительную разницу в интегральных интенсивностях, что свидетельствует о высокой воспроизводимости химического состава при лабораторном моделировании сжигания биомасс.

Для ИК-спектров ДОГ характерен набор полос поглощения групп C=C и C-NO₂ (1568 см⁻¹), C=O (1641 см⁻¹) и двух полос C-H_{ал} (2855 и 2926 см⁻¹). Для ДТ характерно наличие трех полос поглощения групп C=C, C-NO₂ и C=O (1520, 1578, 1645 см⁻¹), C=O (1710 см⁻¹) и двух полос C-H_{ал} (2860 и 2932 см⁻¹). Спектры ДОГ отличаются от ДТ меньшим количеством полос поглощения в области 1500–1800 см⁻¹, а также существенно менее интенсивными полосами поглощения C-H_{ал}, O-H и N-H (2800–3000 см⁻¹).

2.2. Функциональные маркеры типа сжигаемой биомассы и возраста дымов

Спектры дымов сосны и опада, сжигаемых в одном и том же режиме, отличаются. Для ДОГ различия спектров опада заключаются в большей интенсивности полос в диапазоне 1500–1800 см⁻¹, наличии полосы поглощения 3030–3100 см⁻¹, а также в почти полном отсутствии полос в диапазоне 3100–3600 см⁻¹. Для ДТ наблюдаются менее существенные различия, определяемые типом сжигаемой биомассы: наличие плохо разделимых пиков в диапазонах 1650–1800 и 3200–3600 см⁻¹.

При старении дымов отмечаются изменения в их спектрах. Для ДОГ сосны уменьшается интенсивность полос в диапазоне 690–800 см⁻¹ и увеличивается в диапазоне 2850–2950 см⁻¹. Для ДТ наблюдается уменьшение интенсивности полос в диапазоне 690–800 см⁻¹ и увеличение в диапазоне 3200–3600 см⁻¹. Описанные особенности спектров свидетельствуют о том, что главным условием различия в составе дымовых эмиссий является температурный режим горения.

На рис. 2 представлено усредненное в повторяемых экспериментах по сжиганию сосны и опада отношение интегральных интенсивностей полос карбонильных C=O и C-H_{ал} групп алифатических соединений (C=O/C-H_{ал}) для каждого из условий горения. Отличием спектров ДОГ от ДТ является существенно более высокое количественное содержание C=O групп по сравнению с C-H_{ал}. В режиме открытого горения значительно различаются по соотношению C=O/C-H_{ал} дымы сосны и опада (почти в 4 раза), что не наблюдается при тлении. Во всех случаях снижение соотношения C=O/C-H_{ал} при старении аэрозоля не существенно. Дымы горения характеризуются более высокой изменчивостью за два дня, чем дымы тления.

В качестве источников содержащихся в атмосфере аэрозолей могут выступать не только пожары,

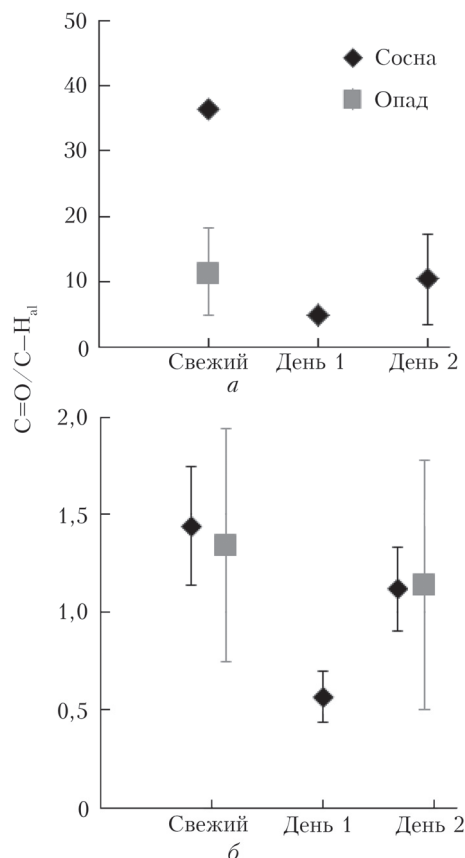


Рис. 2. Отношение интенсивностей полос поглощения карбонильных групп к алифатическим (C=O/C-H_{ал}) для свежих и стареющих («день 1» и «день 2») дымов сосны и опада открытого горения (а) и тления (б); планками показаны стандартные отклонения

но и эмиссии дизельных двигателей транспортных систем [6, 7]. В связи с этим необходимо установление маркеров, позволяющих отличить аэрозоли, образовавшиеся при горении биомасс, от аэрозолей транспортных эмиссий.

Сравнение полученных спектров дымов горения биомасс со спектрами эмиссий дизельных двигателей транспортных машин и кораблей, приведенными в других исследованиях [6, 7], позволяет сделать вывод об их различиях. Для горения биомасс характерны более интенсивные полосы поглощения в диапазоне 1600–1800 см⁻¹, что связано с более высоким содержанием групп C=O, а также меньшей интенсивностью полос поглощения в диапазоне 600–800 см⁻¹, в котором в случае дизельных эмиссий присутствуют полосы поглощения неорганических компонентов. В случае ДОГ биомасс различия проявляются также в существенно меньших интенсивностях полос поглощения групп C-H_{ал} по отношению к группам C=O.

2.3. Химический состав аэрозолей

В табл. 2 представлены функциональные группы дымовых аэрозолей и соответствующие классы соединений, определенные методом ГХ-МС, приведены индивидуальные вещества, присутствующие

Таблица 2

Соответствие функциональных групп, наблюдаемых на ИК-спектрах, классам соединений, определенным методом ГХ-МС

Функциональная группа	Класс соединений
C=O, C-H _{al} , O-H	первичные сахара (глюкоза, фруктоза, трегалоза, маноза, галактоза)
C=O, C-H _{al} , O-H	ангидриды сахаров
C-H _{al} , O-H	альдитолы (арабитол, глицерин, манитол)
C=O, C-H _{al}	алифатические кислоты (валериановая, олеиновая, пеларгоновая, миристиновая)
C=O, C-H _{ar} , C-H _{ar}	ароматические кислоты (дегидроабетиновая, бензойная, ванилиновая, сиреневая, фолиевая) незамещенные и замещенные полиароматические соединения (ПАУ, ретен)
C-H _{al}	алканы
C=C, C-H _{al}	терпены
C=O, C-H _{al}	кетоны, альдегиды
C=O, C-H _{al}	эфир
C-H _{al} , O-H	спирты
O-H	фенолы
N-H	амины
C=O, N-H	амиды

в составе дымовых аэрозолей всех исследованных режимов горения и выделенные ранее [26, 27] в качестве характерных продуктов горения биомасс.

Совместный анализ данных ИК Фурье-спектроскопии и ГХ-МС позволяет сделать вывод, что для всех условий сжигания биомасс характерно наличие групп O-H (590–720 см⁻¹, 3100–3600 см⁻¹) первичных сахаров, ангидридов сахаров, альдитолов, алифатических спиртов и фенолов; групп C-H_{ar} ароматических соединений; метильных и метиленовых групп C-H_{al} алифатических соединений (610–680 см⁻¹, 700–750 см⁻¹, 2850–2950 см⁻¹); групп C=C

(1500–1800 см⁻¹) терпенов и ароматических соединений; групп C-NO₂ (1500–1800 см⁻¹) нитросоединений; карбонильных групп C=O (1600–1800 см⁻¹) карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, сахаров, эфиров и амидов; аминогрупп N-H (3100–3600 см⁻¹) аминов и амидов.

2.4. Содержание ПАУ

В табл. 3 приведены суммарные концентрации 14 ПАУ (ΣПАУ): нафталина (NAP), флуорена (FLU), аценафтена (ACE), фенантрена (PHE), антрацена (ANT), флуорантена (FLA), пирена (PYR), бенз(а)антрацена (BaA), хризена (CHR), бенз(б)флуорантена (BbF), бенз(к)флуорантена (BkF), бенз(а)пирена (BaP), дибенз(а, h)антрацена (DbA), бенз(г, h, i)перилена (BPER) в ДОГ и ДТ.

Отмечаются существенно более низкие суммарные концентрации ПАУ в ДОГ по сравнению с ДТ: в 6 раз ниже для свежих дымов сосны и в 2,5 раза для свежих дымов опада. Различия, определяемые типом биомассы, также существенны, при этом более выражены при режиме тления: ΣПАУ в свежих дымах сосны превышает значения в дымах опада в 6,5 и 2,5 раза в режимах тления и горения соответственно. При старении дымов происходит снижение суммарных концентраций ПАУ: для дымов открытого горения и тления сосны в течение двух дней в 5,5 и 6,5 раз соответственно.

ФЭ характеризуют процесс горения, вследствие чего они определяются для свежих дымов. ФЭ для суммы 14 ПАУ (ФЭ_{ΣПАУ}) при горении и тлении сосны и опада приведены в табл. 3. Для свежих ДОГ сосны ФЭ_{ΣПАУ} = 4,0 мг/кг, опада – 3,2 мг/кг. В режиме тления эмиссия ПАУ в несколько раз выше: ФЭ_{ΣПАУ} = 16,7 и 7,2 мг/кг для дымов сосны и опада соответственно. В других исследованиях приведены данные, согласно которым при горении сосны фактор суммарной эмиссии 14 ПАУ в твердой фазе составил 1,25 мг/кг [9], при горении иголок сосны – 0,29 мг/кг [32], при горении различных видов ели – от 0,51 до 25,19 мг/кг [9, 32].

Таблица 3

Показатели токсичности и диагностические соотношения ПАУ для дымов открытого горения и тления

Параметр	Открытое горение				Тление				
	Сосна			Опад	Сосна			Опад	
	свежий	день 1	день 2		свежий	день 1	день 2	свежий	день 2
ΣПАУ, мкг/м ³	0,89	0,33	0,16	0,35	3,71	0,41	0,07	0,80	0,04
ТЭБП (ΣПАУ), мкг/м ³	0,15	0,04	0,02	0,06	0,87	0,06	0,01	0,10	0,01
ФЭ (BaA), мг/кг	0,42			0,40	0,79			0,80	
ФЭ (CHR)	0,34			0,30	0,26			0,55	
ФЭ (BbF)	0,86			0,27	0,98			0,66	
ФЭ (BkF)	0,30			0,23	0,56			0,44	
ФЭ (BaP)	0,44			0,25	2,73			0,45	
ФЭ (DbA)	0,06			0,16	0,91			0,22	
ФЭ _{ΣПАУ} , мг/кг	4,0			3,2	16,7			7,2	
ТЭБП (ФЭ _{ΣПАУ}), мг/кг	0,67			0,51	3,93			0,88	
(BbF + BkF)/BaP	2,6	4,0	5,0	2,0	0,6	2,2	2,5	2,4	3,2
(BbF + BkF)/BPER	1,8	1,6	1,9	1,6	4,1	8,9	5,6	8,8	2,9
BaP/BPER	0,7	0,4	0,4	0,8	7,2	4,0	2,3	3,6	1,8

Относительное содержание каждого из 14 индивидуальных ПАУ показано на рис. 3.

Наиболее яркие различия между режимами проявляются при отсутствии в ДОГ нафталина, флуорена и аценафтена в низком относительном содержании в них антрацена и в более высоком процентном содержании высокомолекулярных ПАУ (BPER, BkF и BbF). Дымы горения сосны отличаются от дымов опада более высоким процентным содержанием бенз(а)пирена и более низким — пирена.

Особое значение с точки зрения канцерогенной опасности имеют BaP, BaA, DbA, BbF, BkF и CHR, по классификации ЕРА относящиеся к группе потенциальных канцерогенов [18]. ФЭ шести потенци-

ально канцерогенных индивидуальных ПАУ приведены в табл. 3. В случае открытого горения сосны наблюдается наибольшая эмиссия BbF, а при тлении — BaP. В обоих режимах сжигания опада наибольшее значение ФЭ определено для BaA. Наименьшие ФЭ при всех условиях горения, кроме тления сосны, наблюдаются для Ba, hA, при тлении сосны — для CRH.

ДОГ отличаются от ДТ более высоким относительным содержанием 4-, 5- и 6-ядерных ПАУ (95% для дымов сосны и 92% для дымов опада) (рис. 4). Для дымов тления сосны и опада это значение составляет 31% и 63% соответственно. Отличия, определяемые типом сжигаемой биомассы, менее

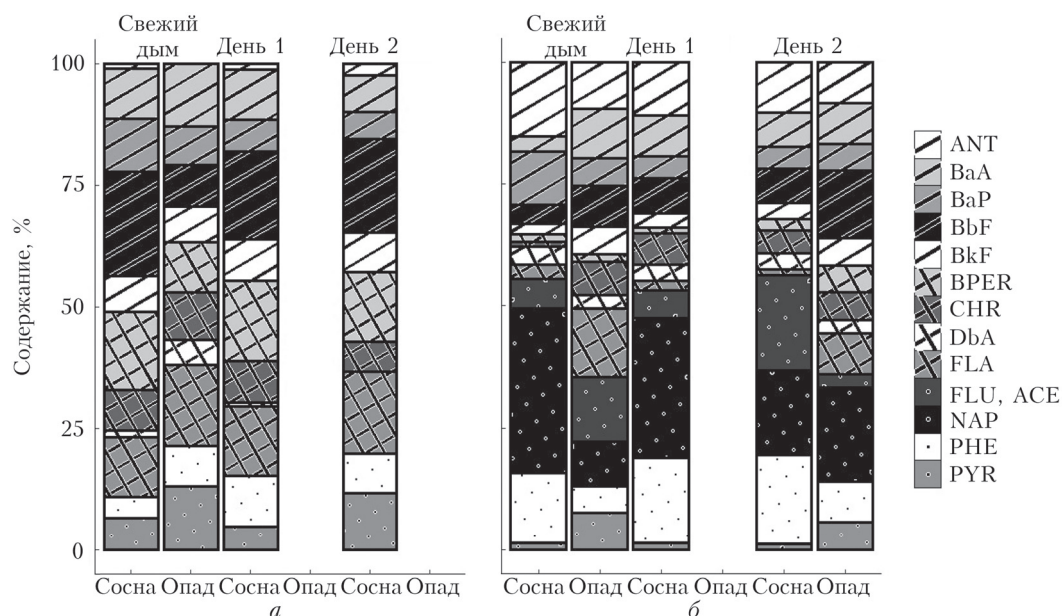


Рис. 3. Относительное содержание индивидуальных ПАУ (в % от ΣПАУ) в дымах открытого горения (а) и тления (б)

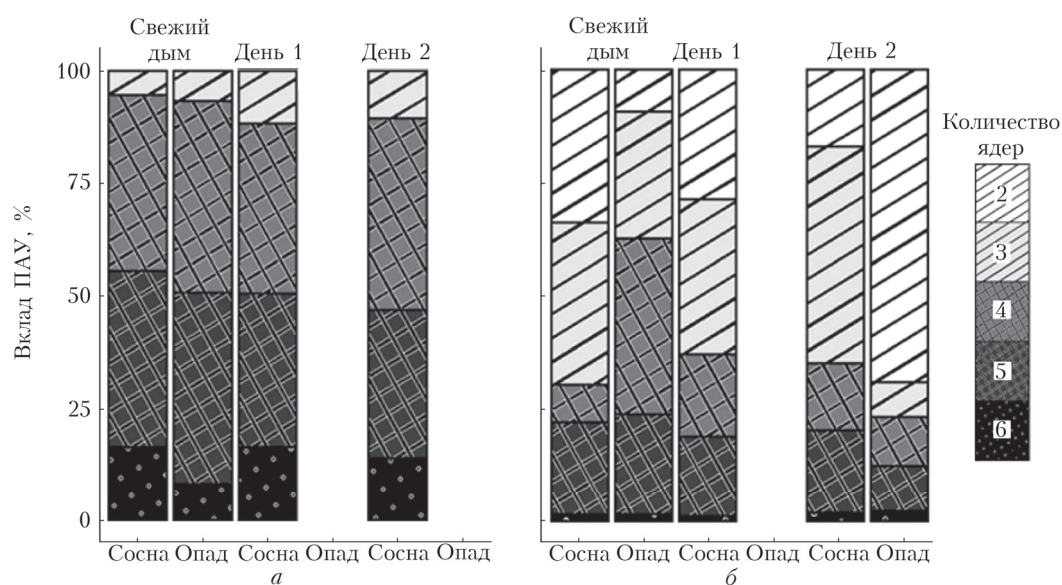


Рис. 4. Процентный вклад ПАУ с разным количеством ядер в общее содержание 14 ПАУ в дымах открытого горения (а) и тления (б)

существенны, чем определяемые режимом горения. Свежие дымы тления сосны отличаются от дымов опада в 4 раза большим относительным содержанием 2-ядерных ПАУ и в 5 раз меньшим содержанием 4-ядерных ПАУ. Дымы второго дня тления сосны отличаются от дымов опада в 4 раза меньшим относительным содержанием 2-ядерных ПАУ и в 6 раз большим содержанием 3-ядерных ПАУ. В целом при старении наблюдается уменьшение относительного содержания в дымах высокомолекулярных ПАУ.

2.5. Диагностические соотношения ПАУ

В исследованиях [19, 33] приведены соотношения ПАУ, характерные для источников эмиссий горения биомасс и дизельного топлива. Для выявления маркеров конкретных условий горения биомасс на основании абсолютных концентраций индивидуальных ПАУ в дымах были рассчитаны диагностические отношения для разных режимов и типов биомасс. Отношения, полученные для 3- и 4-ядерных изомеров, не продемонстрировали связи с температурой и сжигаемой биомассой и слабо изменялись при старении дымов. Наличие выраженной зависимости от условий горения было установлено для отношений 5- и 6-ядерных ПАУ в составе дымов, которые могут быть использованы в качестве маркерных (см. табл. 3). При этом маркеров определенного типа сжигаемой биомассы выявить не удалось.

Для всех дымов режима тления характерно более низкое содержание бенз(g, h, i)перилена по сравнению с дымами открытого горения. Вследствие этого значения отношений $(BbF + BkF)/BPER$ и $BaP/BPER$ для дымов режима тления в 2–5 раз выше, чем для дымов горения. Независимо от возраста дымов $(BbF + BkF)/BPER > 2$ для дымов тления (в диапазоне 2,9–8,9) и < 2 для дымов горения (в диапазоне 1,6–1,9); $BaP/BPER > 1$ и < 1 в режимах тления и горения соответственно. Таким образом, отношения $(BbF + BkF)/BPER$ и $BaP/BPER$ выделяются в качестве надежного маркера температурного режима горения.

При увеличении возраста дымов снижается относительное содержание в составе ПАУ бенз(a)пирена, при этом вклад суммы изомеров бензфлуорантена остается практически постоянным. Это выражается в увеличении для всех дымов отношения $(BbF + BkF)/BaP$ в процессе старения, в связи с чем оно может быть использовано в качестве маркера возраста дымов так же, как и отношение $BaP/BPER$, которое при старении дыма снижается в 2–3 раза.

2.6. Токсичность дымовых эмиссий

Предельно допустимая концентрация (ПДК) ПАУ в воздухе установлена для BaP , для оценки степени токсичности смеси всех ПАУ рассчитывается токсический эквивалент относительно BaP . В табл. 3 представлены токсические эквиваленты

факторов эмиссии смеси ПАУ по бенз(a)пирену, рассчитанные для свежих ДОГ и ДТ. Свежие ДОГ характеризуются в несколько раз меньшим значением токсического эквивалента по сравнению со свежими ДТ (в 6 раз для древесины сосны и в 2 раза для опада). Для дымов, образовавшихся при сжигании сосны, ТЭБП превышают значения, полученные для дымов опада (в 1,3 и 4,5 раза для режимов открытого горения и тления). Самые высокие значения ТЭБП свежих дымов получены для режима тления сосны (3,93 мг/кг), самые низкие – при открытом горении опада (0,51 мг/кг). Для сравнения: приведенные в [32] значения токсического эквивалента смеси 16 ПАУ, содержащихся в аэрозольных эмиссиях при сжигании сосновой хвои, составили $3,3 \pm 0,5$ мг/кг.

Наблюдается значительное снижение токсичности дымов в процессе их старения, что обусловлено уменьшением в них концентрации ПАУ. ТЭБП ДОГ сосны на второй день снижается на 90%, ДТ сосны и опада – на 99 и 95% соответственно.

Заключение

Химический состав аэрозолей, образующихся при горении сибирских биомасс, существенно варьируется в зависимости от типа биомассы, режима горения и возраста дымов. Наибольший вклад в различие состава продуктов горения вносит режим горения. Особенности ИК-спектров аэрозолей горения проявляются в различном наборе и интенсивности полос поглощения функциональных групп. ИК-спектры дымов открытого горения отличаются от дымов тления меньшим количеством полос поглощения групп $C=C$ терпенов и ароматических соединений, групп $C-NO_2$ нитросоединений, а также существенно менее интенсивными полосами поглощения групп $C-H_{al}$ алифатических соединений, спиртовых групп $O-H$ первичных сахаров, ангидридов сахаров, альдитолов, алифатических спиртов, фенолов и аминогрупп $N-H$ аминов и амидов. Отличием спектров дымов открытого горения от дымов тления является существенно более высокое количественное содержание групп $C=O$ относительно $C-H_{al}$. Различия, определяемые типом сжигаемой биомассы, более выражены для дымов открытого горения, чем для тления.

Дымы открытого горения отличаются от дымов тления существенно более низким (в 3–6 раз) суммарным содержанием ПАУ. Различия, определяемые типом биомассы, более выражены при режиме тления. Сумма 14 ПАУ в дымах сосны выше, чем в дымах опада, в 6,5 и 2,5 раза режимов тления и горения. При старении дымов в течение двух дней происходит значительное снижение в них суммарных концентраций ПАУ, особенно выраженного для режима тления.

Фактор эмиссии суммы канцерогенных ПАУ для дымов тления многократно превышает фактор эмиссии для дымов открытого горения и выше при горении древесины сосны по сравнению с опадом.

Среди потенциально канцерогенных ПАУ наибольшие факторы эмиссии при горении сибирских биомасс наблюдаются для бенз(а)антрацена, бенз(б)-флуорантена и бенз(а)пирена. Присутствие нафталина, а также флуорена и аценафтена характерно только для дымов тления, что позволяет отнести эти соединения к маркерам тления растительных биомасс (сосны и опада). Дымы открытого горения отличаются от дымов тления более высоким относительным содержанием 5- и 6-ядерных ПАУ – бенз(g, h, i)перилена, бенз(k)флуорантена и бенз(b)-флуорантена. Отношения (BbF + BkF)/BPER и BaP/BPER могут быть выделены в качестве маркеров температурного режима горения. В процессе старения всех дымов наблюдается увеличение (BbF + BkF)/BaP и снижение BaP/BPER, в связи с чем они могут быть использованы в качестве маркеров возраста дымов. Значения токсического эквивалента смеси ПАУ по бенз(а)пирену свидетельствуют о существенно более высокой степени канцерогенной опасности дымов тления по сравнению с дымами открытого горения, а также дымов от сжигания древесины сосны по сравнению с дымами от сжигания опада хвойных деревьев. При старении дымов в течение двух дней наблюдается снижение ТЭБП на 90–99%.

Благодарность. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории оптики аэрозоля ИОА СО РАН Е.П. Яушевой и В.П. Шмаргунову за помощь в проведении отбора проб.

Финансирование. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Атмосфера» при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-661). Анализ проб и интерпретация проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-55-12001) и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Список литературы

1. Tomshin O., Solov'ev V. Spatio-temporal patterns of wildfires in Siberia during 2001–2020 // *Geocarto Int.* 2021. P. 1–19.
2. Lavoue D., Liouise C., Cachier H., Stocks B.J., Goldammer J.G. Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2000. V. 105, N D22. P. 26871–26890.
3. Conard S.G., Ivanova G.A. Wildfire in Russian boreal forests – Potential impacts of fire regime characteristics on emissions and global carbon balance estimates // *Environ. Pollut.* 1997. V. 98, N. 3. P. 305–313.
4. Agarwal S., Aggarwal S.G., Okuzawa K., Kawamura K. Size distributions 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 Asian polluted aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 13. P. 5839–5858.
5. Russell L.M., Bahadur R., Ziemann P.J. Identifying organic aerosol sources by comparing functional group composition in chamber and atmospheric particles // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2011. V. 108, N 9. P. 3516–3521.
6. 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.
7. Popovicheva O., Ivanov A., Vojtisek M. Functional factors of biomass burning contribution to spring aerosol composition in a megacity: Combined FTIR-PCA analyses // *Atmos.* 2020. V. 11, N 4. P. 319–339.
8. Lammers K., Arbuckle-Keil G., Dighton J. FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41, N 2. P. 340–347.
9. Iinuma Y., Bruggemann E., Gnauk T., Muller K., Andrae M.O., Helas G., Parmar R., Herrmann H. Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2007. V. 112, N D08209.
10. Takahama S., Schwartz R.E., Russell L.M., Macdonald A.M., Sharma S., Leitch W.R. Organic functional groups in aerosol particles from burning and non-burning forest emissions at a high-elevation mountain site // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11, N 13. P. 6367–6386.
11. Поповичева О.Б., Кустлер М., Киреева Е.Д., Персианцева Н.М., Тимофеева М.А., Шонияс Н.К., Копейкин В.М. Состав и микроструктура аэрозоля задымленной атмосферы г. Москвы в условиях экстремальных пожаров августа 2010 г. // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2017. Т. 53, № 1. С. 56–65.
12. Sengupta D., Samburova V., Bhattarai C., Watts A.C., Moosmüller H., Khlystov A.Y. Polar semivolatile organic compounds in biomass-burning emissions and their chemical transformations during aging in an oxidation flow reactor // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20, N 13. P. 8227–8250.
13. Сенашова В.А., Анискина А.А., Пляшечник М.А., Костякова Т.В. Компонентный состав летучих соединений хвойных в условиях Средней Сибири // *Химия растительного сырья.* 2014. № 1. P. 77–85.
14. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1999. V. 6, N 3. P. 159–169.
15. Oros D.R., Simoneit B.R.T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers // *Appl. Geochem.* 2001. V. 16, N 13. P. 1513–1544.
16. Попова С.А., Макаров В.И. Химический состав продуктов тлеющего горения древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), багульника болотного (*Ledum palustre*) и лишайника (*Cladonia* sp.) // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 6. P. 488–492.
17. Zangrando R., Barbaro E., Zennaro P., Rossi S., Kehrwald N.M., Gabrieli J., Gambaro A. Molecular markers of biomass burning in Arctic aerosols // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47, N 15. P. 8565–8574.
18. Rengarajan T., Rajendran P., Nandakumar N., Lokeshkumar B., Rajendran P., Nishigaki I. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer // *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2015. V. 5, N 3. P. 182–189.
19. Wiriya W., Chantara S., Sillapapiromsuk S., Lin N.H. Emission profiles of PM10-bound polycyclic aromatic

- hydrocarbons from biomass burning determined in chamber for assessment of air pollutants from open burning // *Aerosol Air Qual. Res.* 2016. V. 16, N 11. P. 2716–2727.
20. *Dvorska A., Lammel G., Klanova J.* Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45, N 2. P. 420–427.
 21. *Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Terres T.A., Hofmann T.* Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // *Chemosphere.* 2008. V. 72. P. 1594–1601
 22. *Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall // *Environ. Pollut.* 2008. V. 153. P. 594–601.
 23. *Рахимов Р.Ф., Макиенко Э.В.* Некоторые методические дополнения к решению обратной задачи для восстановления параметров дисперсной структуры дымов смешанного состава // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 3. С. 183–189; *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.
 24. *Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Шмаргунов В.П.* О временной динамике комплексного показателя преломления и микроструктуры частиц по данным спектрофелометрических измерений в смешанных дымах // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 10. С. 887–897; *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.
 25. *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.
 26. *Kalogridis A.C., Popovicheva O.B., Engling G., Diapouli E., Kawamura K., Tachibana E., Eleftheriadis K.* Smoke aerosol chemistry and aging of Siberian biomass burning emissions in a large aerosol chamber // *Atmos. Environ.* 2018. V. 185. P. 15–28.
 27. *Поповичева О.Б., Козлов В.С., Рахимов Р.Ф., Шмаргунов В.П., Киреева Е.Д., Персианцева Н.М., Панченко М.В., Zimmermann R., Schnelle-Kreis J.* Оптико-микрофизические и физико-химические характеристики дымов горения сибирских биомасс: эксперименты в аэрозольной камере // *Оптика атмосф. и океана.* 2016. Т. 29, № 4. С. 323–331; *Popovicheva O.B., Kozlov V.S., Rakhimov R.F., Shmargunov V.P., Kireeva E.D., Persiantseva N.M., Timofeev M.A., Engling G., Eleftheriadis K., Diapouli E., Panchenko M.V., Zimmermann R., Schnelle-Kreis J.* Optical-microphysical and physical-chemical characteristics of Siberian biomass burning: Experiments in aerosol chamber // *Atmos. Ocean. Opt.* 2016. V. 29, N 5. P. 492–500.
 28. *Cain J.P., Gassman P.L., Wang H., Laskin A.* MicroFTIR study of soot chemical composition—evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces // *Phys. Chem.* 2010. V. 12, N 20. P. 5206–5218.
 29. *Thepnuan D., Chantara S., Lee C.T., Lin N.H., Tsai Y.I.* Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of PM_{2.5} and component sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 658. P. 708–722.
 30. *Froehner S., Maceno M., Machado K.S., Grube M.* Health risk assessment of inhabitants exposed to PAHs particulate matter in air // *J. Environ. Sci. Health. A.* 2011. V. 46, N 8. P. 817–823.
 31. *U.S. EPA.* Development of a Relative Potency Factor (Rpf) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures (External Review Draft, Suspended). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-08/012A, 2010. 622 p. URL: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NC&dirEntryId=194584 (last access: 6.11.2021).
 32. *Samburova V., Connolly J., Gyawali M., Yatavelli R.L., Watts A.C., Chakrabarty R.K., Khlystov A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in biomass-burning emissions and their contribution to light absorption and aerosol toxicity // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 568. P. 391–401.
 33. *Tobiszewski M., Namiesnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environ. Pollut.* 2012. V. 162. P. 110–119.

A.V. Semenova, Yu.A. Zavgorodnyaya, M.A. Chichaeva, V.S. Kozlov, O.B. Popovicheva. **Chemical composition and toxicity of Siberian biomass burning in the Large Aerosol Chamber.**

Physicochemical and toxicological properties of biomass burning are of a big importance for assessment of wildfire impact on environment. However, the data on Siberian wildfires are much limited. The composition of Siberian biomass burning is studied in the Large Aerosol Chamber (LAC) of Institute Atmospheric Optics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Tomsk). Here, we present FTIR spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, and liquid chromatography experimental data on composition of organic compounds in Siberian pine and forest debris smoke produced at smoldering and flaming phases and due to aging. Markers which allow identifying the combustion conditions and biomass type are established, namely, characteristic absorption bands, ratios of carboxyl and aliphatic functionalities, diagnostic ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Emission factors and carcinogenic risk for smoke PAH are assessed.