

УДК 543.51.54.027

## Изотопная масс-спектрометрия: применение и значимость в исследованиях объектов окружающей среды

Ю.В. Волков<sup>1</sup>, Д.А. Калашникова<sup>1</sup>, О.В. Коновалова<sup>1</sup>,  
А.Н. Маркелова<sup>1</sup>, Г.В. Симонова<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 20.10.2021 г.

Дан краткий обзор тенденций развития изотопной масс-спектрометрии и ее применений в исследовании объектов окружающей среды в ИМКЭС СО РАН. Показана перспективность использования стабильных изотопов для оценки региональных климатических изменений, моделирования прогнозных оценок атмосферных осадков и источников их поступления, палеоклиматических исследований, решения задач экологического мониторинга атмосферного воздуха, а также оценки экологического состояния районов кормодобычи пчел и определения качества медовой продукции.

**Ключевые слова:** изотопная масс-спектрометрия,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , объекты окружающей среды; isotope mass spectrometry,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , environmental objects.

### Введение

В настоящее время изотопная масс-спектрометрия используется при решении различных задач в области наук о Земле, так как распределение изотопов связано с глобальными геохимическими циклами, природными процессами, а также зависит от антропогенных факторов. Вариации содержания стабильных изотопов очень информативны, они могут служить ценными индикаторами того, как сегодня и в прошлом взаимодействовали объекты окружающей среды при климатических и экологических изменениях в экосистемах.

Цель настоящей работы – проиллюстрировать основные результаты исследований изотопов легких элементов (O, H, N, C) в объектах окружающей среды и показать аспекты использования изотопов в палеоклиматических исследованиях, экологических исследованиях при современных вариациях климата, а также для выявления фальсификации продуктов пчеловодства. Исследования изотопного состава легких элементов проводились в ИМКЭС СО РАН с использованием изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific), элементного анализатора Flash 2000 и системы GasBench II. Приборы предоставлены центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН.

\* Юрий Викторович Волков (yvvolkov@mail.ru); Дарья Андреевна Калашникова (terezaprak@mail.ru); Ольга Викторовна Коновалова (vetrova.o.v@mail.ru); Анна Николаевна Маркелова (annanikmark@rambler.ru); Галина Владимировна Симонова (galina\_simonova@inbox.ru).

### Стабильные изотопы в палеоклиматических и современных климатических исследованиях

Для палеоклиматических, современных и прогнозируемых климатических и гидрологических изменений в качестве надежных маркеров используются соотношения изотопов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и  $^2\text{H}/^1\text{H}$  в ледовых ядрах, сталактитах, кольцах древесины, в метеорных, грунтовых и подземных водах [1].

### Изотопные характеристики ( $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta\text{D}$ ) метеорных вод

Исследования изотопного состава метеорных вод и снежного покрова г. Томска начали проводить в ИМКЭС СО РАН с 2017 г. Отбор атмосферных осадков осуществляется на базе геофизической обсерватории ИМКЭС СО РАН. Результаты исследований в 2017–2020 гг. показали широкий диапазон вариаций изотопного состава: величина  $\delta^{18}\text{O}$  варьируется от  $-35$  до  $-1,2\text{‰}$  (среднее значение  $-17,2 \pm 0,9\text{‰}$ ), а величина  $\delta\text{D}$  – от  $-260$  до  $-5\text{‰}$  (среднее значение  $-116,6 \pm 10\text{‰}$ ). Впервые построены локальные линии метеорных вод (ЛЛМВ), описывающие среднегодовую взаимосвязь соотношений изотопов водорода и кислорода в природных метеорных водах (рис. 1, цв. вкладка).

В сезоны с умеренным режимом выпадения атмосферных осадков прослеживается температурный

эффект (влияние температуры на величины изотопного состава водорода и кислорода), что подтверждают положительные корреляции между температурой атмосферного воздуха и величинами  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$ . Угловой коэффициент ЛЛМВ в 2018 и 2019 гг. близок к 8, что означает отсутствие изотопного криогенного или испарительного фракционирования при формировании осадков. Угловой коэффициент ЛЛМВ в 2017 и 2020 гг. меньше 8, что указывает на эффект испарительного фракционирования, что подтверждается среднегодовой температурой за 2017 и 2020 гг., которая была на  $\sim 2^\circ\text{C}$  выше, чем в 2018 и 2019 гг.

### **Изотопные характеристики ( $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ ) торфа**

Вариации изотопного состава углерода и азота органического вещества торфа использовались для палеорекоkonструкций климатических условий при изучении двух торфяных разрезов на грядово-мочажинном комплексе олиготрофного болота Бакчарское (стационар «Васюганье» ИМКЭС СО РАН): торфяная залежь мочажины мощностью 290 см и гряда с торфяной залежью в 230 см. Несмотря на близость расположения исследуемых торфяных разрезов, полученные величины  $\delta^{13}\text{C}$  существенно различаются, что связано с разными гидрологическими режимами формирования торфяных залежей. Вариации величины  $\delta^{15}\text{N}$  имели четко выраженное профильное распределение в исследуемых торфяных разрезах и отразили изменение ботанического состава торфа, а также степени его разложения и гумификации [2].

### **Изотопные характеристики целлюлозы годовичных колец деревьев**

Результаты анализа изотопных характеристик  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$  целлюлозы годовичных колец деревьев показали, что на юге Западно-Сибирской равнины в изотопных древесно-кольцевых рядах преобладают сигналы, связанные с изменением изотопного состава кислорода и водорода в метеорных водах и углерода в атмосферном  $\text{CO}_2$  [3]. Анализ  $\delta^{13}\text{C}$ -древесно-кольцевых рядов *Larix sibirica* (лиственницы сибирской) и *Pinus sylvestris* (сосны обыкновенной) в южной тайге Обь-Томского междуречья выявил снижение величины  $\delta^{13}\text{C}$  в целлюлозе, обусловленное поступлением в атмосферу антропогенного  $\text{CO}_2$  с более легким изотопным составом углерода, со скоростью выше глобальной на  $0,16\text{--}0,2\text{‰}/10$  лет. Обнаружено влияние локальных процессов на многолетние изменения величины  $\delta^{13}\text{C}$  целлюлозы *Pinus sylvestris*. Оно проявлялось в постепенном увеличении величины  $\delta^{13}\text{C}$  до 1978 г. и последующем снижении, связанном с изменением уровня грунтово-болотных вод в результате работы Томского подземного водозабора. В ИМКЭС СО РАН создана база данных величин  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  целлюлозы годовичных колец деревьев южной и средней тайги Западно-Сибирской равнины за 1964–2016 гг. [4].

## **Стабильные изотопы в экологических исследованиях как маркеры загрязнения атмосферы пирогенным углеродом и азотсодержащими соединениями**

Изотопный состав углерода используется для лучшего понимания вклада различных источников пирогенного углерода в атмосферный аэрозоль, включая сжигание биомассы, биотоплива или ископаемого топлива.

### **Изотопные характеристики ( $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ ) водонерастворимых фракций атмосферных взвесей**

В проведенных исследованиях значимыми маркерами загрязнения атмосферы пирогенным углеродом стали отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в образцах атмосферных взвесей, осевших на снежный покров (рис. 2, цв. вкладка), и в образцах аэрозоля, отобранного в Томске и в арктических экспедициях.

Результаты анализа изотопного состава общего углерода в водонерастворимых фракциях атмосферных взвесей г. Томска представлены на рис. 3 (цв. вкладка). Диапазон вариаций величины  $\delta^{13}\text{C}$  составляет от  $-30,4$  до  $-22\text{‰}$ . Для определения источника происхождения пирогенного углерода были проведены лабораторные эксперименты с использованием различных видов топлива и определением изотопного состава полученных сажевых частиц [5]. Выделение из водонерастворимых фракций атмосферных взвесей черного (элементного) углерода выявило, что наиболее легкий изотопный состав ( $-28,2\text{‰}$ ) зафиксирован у образцов П16 (пл. Южная), что объясняется большим автомобильным трафиком. Наиболее обогащены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  образцы П11 ( $-23,9\text{‰}$ ), основные источники пирогенного углерода в этом пункте отбора – угольная сажа и шлаковая пыль (рядом находится золоотвал г. Томска). Подобное значение ( $-23,5\text{‰}$ ) выявлено для пункта П12 (ул. Бакунина на Воскресенской горе), где преобладает частный сектор с индивидуальными системами отопления.

Среднее значение величины  $\delta^{15}\text{N}$  водонерастворимых фракций аэрозольных частиц г. Томска составило  $3,8\text{‰}$ . Самый легкий изотопный состав у образца аэрозольных частиц, отобранных в пос. Зональный (ПЗ, рис. 2). Среднее значение  $\delta^{15}\text{N}$  в образцах из центра города –  $6,3\text{‰}$ . Оно соизмеримо со значениями изотопного состава азотсодержащих аэрозольных частиц, выделяемых при работе электростанций и систем индивидуального отопления, работающих на угле и древесине [6].

### **Изотопные характеристики ( $\delta^{13}\text{C}$ ) атмосферного аэрозоля**

Интересным результатом стало обнаружение следов пирогенного углерода в атмосферном аэрозоле,

отобранном в ходе морских арктических экспедиций (2018–2020 гг.), проведенных совместно с ИОА СО РАН, ФГБУ «ААНИИ», ИХКГ СО РАН в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН II и проекта РФФИ № 21-77-2005. Анализ изотопного состава углерода атмосферных аэрозолей, отобранных в морских экспедициях, показал вариации величины  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах 2,4‰. Атмосферный углеродсодержащий аэрозоль Северной Атлантики по маршруту следования 71-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2018 г.) оказался смесью продуктов горения различных веществ. Влияние природного источника загрязнения атмосферы пирогенным углеродом (лесные пожары Канады) зафиксировано в этом рейсе у южного берега Гренландии [7]. В морских экспедициях по маршруту 80-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2020 г.) и на дрейфующей научно-исследовательской станции «Северный полюс – 2019» основными источниками антропогенных аэрозольных загрязнений воздуха стали продукты нефтепереработки.

С 2018 г. по настоящее время ведутся работы по исследованию изотопного состава углерода атмосферного аэрозоля на стационарных полярных станциях, расположенных на арх. Северная Земля («Ледовая база «Мыс Баранова», о-в Большевик) и Шпицберген (г. Баренцбург) [8]. Сравнительный анализ изотопного состава углерода на архипелагах выявил, что в весенне-летний период наблюдается утяжеление изотопного состава углерода аэрозоля на обоих архипелагах по сравнению с зимой. Однако и в зимний период изотопный состав углерода в Баренцбурге в сравнении с ледовой станцией «Мыс Баранова» обогащен тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ , что объясняется более развитой промышленной инфраструктурой и наличием угольного месторождения в Баренцбурге. Летом угольная пыль является доминирующим источником атмосферного аэрозоля, на что указывает наименьшее стандартное отклонение от среднего значения  $\delta^{13}\text{C} = -26,1 \pm 0,4\%$ . Среднее значение величины  $\delta^{13}\text{C}$  аэрозолей за весенне-летний период в 2018, 2019 и 2020 гг. на ледовой станции «Мыс Баранова» составило  $-27,4 \pm 0,4\%$ ,  $-26,8 \pm 0,9\%$  и  $-28,1 \pm 0,8\%$  соответственно. Утяжеление изотопного состава в 2019 г. объясняется забросом сажевого аэрозоля, источником которого стали лесные пожары на территории Красноярского края и Республики Саха, что подтвердили анализ обратных траекторий движения воздушных масс (модель HYSPLIT) и карта пожаров (<http://fires.ru>).

### Стабильные изотопы легких элементов (C, N и O) в продуктах пчеловодства

Первые попытки применения биогенных стабильных изотопов для установления подлинности пищевых продуктов были предприняты в начале 1970-х гг., а с начала XXI в. они использовались

для проверки географического происхождения пищевых продуктов, так как стабильные изотопы в составе пищи выступают в качестве средства регистрации условий окружающей среды в зоне происхождения продуктов питания [9].

Исследования, проведенные в рамках проекта РФФИ № 19-34-90016, показали перспективность использования отношения стабильных изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  меда в качестве маркеров его географического происхождения. Для Сибирского региона значения величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  обеднены тяжелыми изотопами  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  по сравнению с образцами из Черноморского региона и Приморья (рис. 4, а, цв. вкладка). С целью выявления поддельного меда, фальсифицируемого сахарами, был проведен сравнительный анализ изотопного состава углерода в образцах натурального меда и в выделенном из него протеине. Если разница величин  $\delta^{13}\text{C}$  между медом и протеином составляет более чем 1‰, то принято считать такой мед фальсифицированным [10]. Из 77 проанализированных образцов меда 7 оказались поддельными (рис. 4, б).

Интересные результаты получены при анализе изотопного состава азота пыльцевой обножки медоносных пчел. Для пяти образцов Томского района было зафиксировано более высокое значение величины  $\delta^{15}\text{N}$  при низкой  $\delta^{13}\text{N}$  (рис. 4, в). На основании этого факта было исключено предположение о влиянии локальных климатических факторов. Более высокое содержание  $^{15}\text{N}$  в образцах также может быть связано либо с присутствием азотсодержащих соединений в почве, либо с содержанием в кормовой базе пчел в основном растений-медоносцев с высоким содержанием  $^{15}\text{N}$  (например, рапс). Был проведен пыльцевой анализ, который выявил, что в двух образцах преобладают пыльцевые зерна рапса. В остальных образцах пыльцевые зерна рапса не обнаружены, значит, обогащение тяжелым изотопом  $^{15}\text{N}$  может быть связано с почвенными условиями и наличием азотсодержащих соединений в почве.

### Заключение

Стабильные изотопы легких элементов являются идеальным параметром как для климатологов, так и для экологов. Результаты исследований показали перспективность использования стабильных изотопов для идентификации источников поступления пирогенного углерода в задачах экологического мониторинга атмосферного воздуха. Результаты впервые проведенных исследований изотопного состава метеорных вод в г. Томске будут применяться для оценки региональных климатических изменений, моделирования прогнозных оценок атмосферных осадков и источников их поступления в связи с усилением экстремальных погодных, климатических, водных и других экологических рисков. Показана перспективность использования стабильных изотопов углерода как маркеров определения географического происхождения медовой продукции, а значение изотопного состава азота пыльцевой обножки медоносных пчел представляет собой инфор-

мативный маркер экологического состояния районов кормодобычи пчел для выявления наличия в окружающей среде азотсодержащих соединений. Исследования изотопного состава углерода медовой продукции позволили доказать фальсификацию меда даже тогда, когда фальсифицированная продукция по своим химическим и физическим свойствам оказывается идентичной оригинальному продукту.

Дальнейшие работы будут направлены на разработку методик газохроматографического анализа совмещенного с изотопным анализом для изучения изотопного состава индивидуальных соединений в исследуемых образцах.

1. *Dansgaard W.* Stable isotopes in precipitation // *Tellus*. 1964. V. 16. P. 436–468.
2. *Головацкая Е.А., Веретенникова Е.Э., Ветрова О.В., Симонова Г.В.* Изменчивость изотопов углерода и азота в торфяных почвах олиготрофного болота (Западная Сибирь) // IV Всерос. науч. конф. «Динамика современных экосистем в голоцене». М.: Изд-во научных изданий КМК, 2016. С. 59–61.
3. *Маркелова А.Н., Симонова Г.В., Калашникова Д.А., Волков Ю.В.* Особенности многолетних вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  в целлюлозе годовичных колец деревьев в сомкнутых древостоях Обь-томского междуречья // Избранные труды международной конференции и школы молодых ученых по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды ENVIROMIS-2020. Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2020. С. 224–227.
4. *База данных изотопных соотношений  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  в целлюлозе годовичных колец древесины: Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2019620644.* Россия. Калашникова Д.А., Волков Ю.В.

- Маркелова А.Н., Симонова Г.В. Заявл. 11.04.2019; Оpubл. 19.04.2019. Бюл. № 4.
5. *Kalashnikova D.A., Markelova A.N., Melkov V.N., Simonova G.V.* Isotope composition of the pyrogenic carbon of various origins // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24, № 4. С. 467–471.
  6. *Markelova A.N., Volkov Y.V., Simonova G.V., Kalashnikova D.A.* Stable isotope ratio analysis for assessing of anthropogenic air pollution in Tomsk // *Proc. of the 17th Intern. Multidisciplinary Scientific Geocnf. SGEM 2017, Bulgaria, June 2017*. V. 17, is. 41. P. 567–574.
  7. *Сакерин С.М., Зенкова П.Н., Кабанов Д.М., Калашникова Д.А., Лисицын А.П., Макаров В.И., Полькин В.В., Попова С.А., Симонова Г.В., Чанкина О.В., Шевченко В.П.* Результаты исследований физико-химических характеристик атмосферного аэрозоля в 71-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» // *Оптика атмосф. и океана*. 2020. Т. 33, № 5. С. 358–367; *Sakerin S.M., Zenkova P.N., Kabanov D.M., Kalashnikova D.A., Lisitzin A.P., Makarov V.I., Polkin V.V., Popova S.A., Simonova G.V., Chankina O.V., Shevchenko V.P.* Results of studying physicochemical characteristics of atmospheric aerosol in the 71st cruise of RV Akademik Mstislav Keldysh // *Atmos. Ocean. Opt.* 2020. V. 33, N 5. P. 470–479.
  8. *Simonova G., Kalashnikova D., Turchinovich Yu., Makshas A.* The atmospheric aerosol carbon isotope composition studies at the Svalbard and the Severnaya Zemlya archipelagos // *Proc. SPIE*. 2020. V. 11560. 115605A. DOI: 10.1117/12.2575963.
  9. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Тейносфера, 2013. 632 с.
  10. *Калашникова Д.А., Симонова Г.В.* Отношения стабильных изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  в образцах подмора медоносных пчел и в продуктах их жизнедеятельности // *Журн. аналитической химии*. 2021. Т. 76, № 4. С. 359–368.

*Yu.V. Volkov, D.A. Kalashnikova, O.V. Konovalova, A.N. Markelova, G.V. Simonova.* **Isotope mass spectrometry: Application and significance in environmental studies.**

The trends in the development and applications of isotope mass spectrometry in the environmental studies carried out at Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, are briefly reviewed. The use of stable isotopes is shown to be promising in assessment of regional climate changes, simulation of predictive estimates of atmospheric precipitation and sources of their input, paleoclimatic studies, ecological monitoring of atmospheric air, and estimation of the ecological state of bee foraging areas and quality control of honey products.

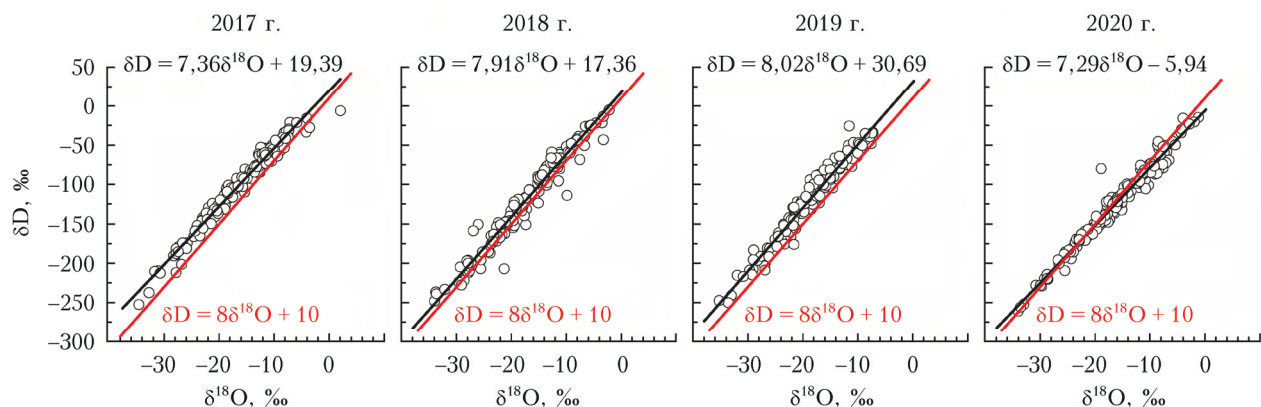


Рис. 1. Диаграммы изотопного состава величин  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  атмосферных осадков Томска для 2017–2020 гг.: черная прямая – ЛЛМВ; красная прямая – ГЛМВ (глобальная линия метеорных вод)

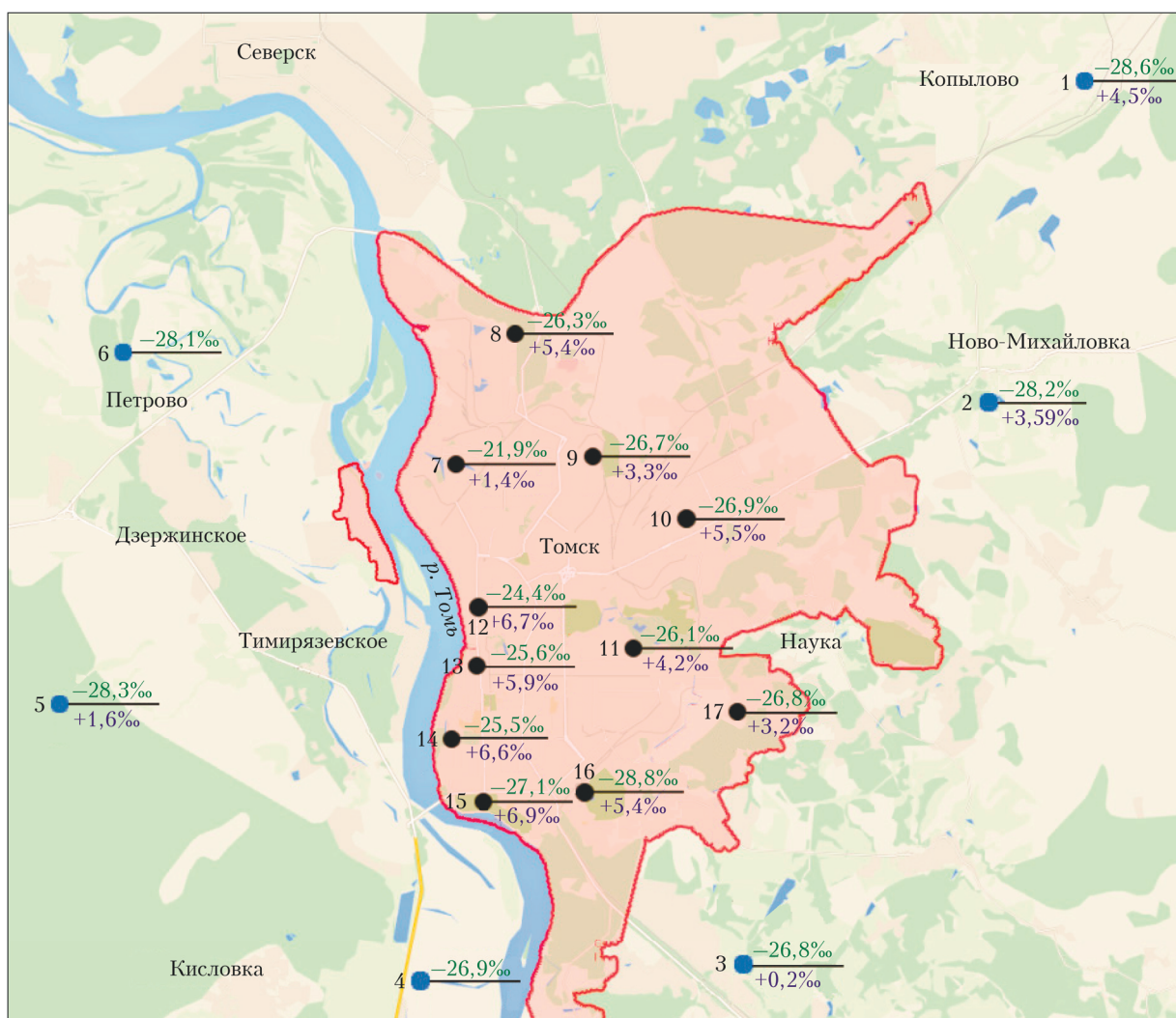


Рис. 2. Карта пунктов отбора проб (П1–П17) снежного покрова в Томске и его окрестностях с указанием изотопного состава углерода (в числителе) и азота (в знаменателе) за 2016 г.

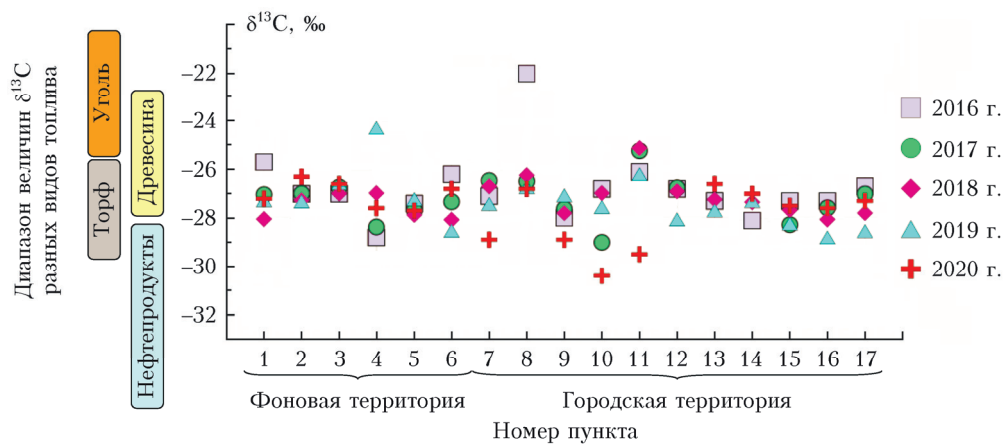


Рис. 3. Вариации величины  $\delta^{13}\text{C}$  водонерастворимых фракций атмосферных взвесей

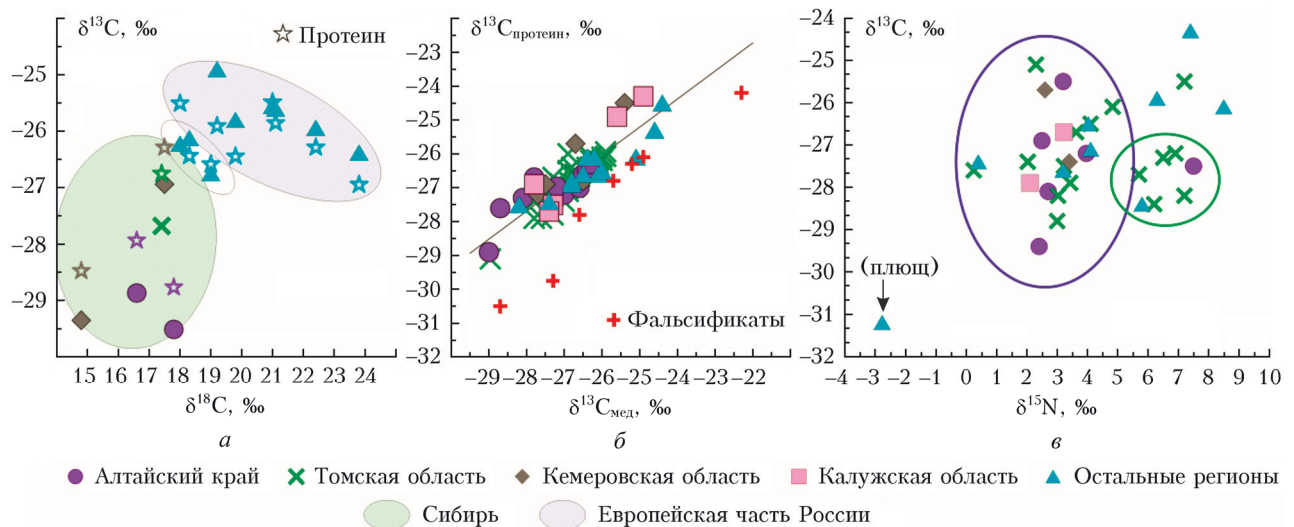


Рис. 4. Зависимость: *a* – изотопного состава углерода меда и протеина от изотопного состава кислорода; *b* – изотопного состава углерода протеина от изотопного состава меда; *v* – изотопного состава углерода от изотопного состава азота пыльцевой обножки