

## Некоторые особенности газовой выделения из древесины годичных колец хвойных деревьев

Б.Г. Агеев, В.А. Сапожникова\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Результаты наших исследований газосодержания в годичных кольцах спилов деревьев показали, что в стволе сохраняется значительная часть  $\text{CO}_2$ , образуемая при дыхании клеток. Содержание этого  $\text{CO}_2$  в большинстве случаев превышает содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере и образует распределение по годичным кольцам в спиле. Для проведения исследований впервые применен метод лазерного оптико-акустического газоанализа. Рассмотрены некоторые особенности полученных нами хронологий (погодичных распределений) газовых проб.

*Ключевые слова:* годичные кольца, углекислый газ, погодичные распределения; annual rings, carbon dioxide, annual distribution.

### Введение

Выполненные нами ранее исследования газовой выделения и анализ газовых проб из древесины годичных колец спилов хвойных деревьев ряда регионов Западной и Восточной Сибири, Алтая показали, что в стволе сохраняется значительная часть  $\text{CO}_2$ , образуемая при дыхании клеток. Содержание этого  $\text{CO}_2$  в большинстве случаев превышает содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере и образует распределение по годичным кольцам в спиле [1–3].

Для проведения этих исследований мы впервые применили лазерный оптико-акустический (ОА) метод с использованием автоматизированного газоанализатора собственной разработки на базе перестраиваемого  $\text{CO}_2$ -лазера [4]. Результатом исследования газовой пробы, извлеченной под вакуумом из древесины годичного кольца, являлся файл с записью величины ОА-сигналов поглощения пробы на длинах волн излучения лазера. Величина ОА-сигнала, определяемая как отношение амплитуды акустического сигнала микрофона ОА-детектора к мощности лазера, с точностью до постоянного множителя, который рассчитывается в процессе калибровки газоанализатора поверочной смесью  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ , пропорциональна концентрации поглощающей компоненты исследуемой газовой пробы.

Газовые пробы готовились следующим образом. Навески древесины годичных колец помещались в 4 экспозиционные камеры, в которых создавался кратковременный вакуум для выхода из древесины газов, и через 20 мин проводились измерения. Во всех измерениях проба газа из каждой экспозиционной

камеры (давление 6–8 торр) запускалась в вакуумизированную ОА-ячейку, куда добавлялся воздух для создания общего давления 100 торр, при котором достигалась оптимальная чувствительность ОА-детектора. Измерение давления осуществлялось вакууметром модели 1227 (класс точности 0,25). Каждая серия измерений величин поглощения анализируемыми пробами из древесины сопровождалась измерениями величин фонового поглощения воздухом. Информационной являлась величина разности поглощения газовой пробой и воздухом, по которой с помощью калибровочного графика можно определить относительное содержание поглощающей компоненты ( $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) в пробе для каждого кольца.

Измерения проводились на четырех линиях генерации 10-микронной полосы перестраиваемого  $\text{CO}_2$ -лазера:  $P(20, 16, 14)$  (частоты 944,47, 947,96, 949,76  $\text{cm}^{-1}$  соответственно) и  $R(20)$  (976,18  $\text{cm}^{-1}$ ), совпадающих естественным образом с линиями поглощения углекислого газа. Линия  $10P(14)$  совпадает также с линией поглощения этилена, а  $10R(20)$  – с линией поглощения паров  $\text{H}_2\text{O}$ .

В настоящей статье рассмотрены некоторые особенности полученных нами хронологий (погодичных распределений) газовых проб.

### 1. Хронологии величин ОА-сигналов поглощения

Типичный вид погодичного распределения величины ОА-сигналов для одного из исследованных спилов показан на рис. 1.

Из представленной хронологии видно: 1) на всех линиях генерации для величин ОА-сигналов наряду с короткими циклами (~4 лет) отчетливо проявляются три максимума с периодом ~40 лет;

Борис Григорьевич Агеев (ageev@asd.iao.ru); Валерия Александровна Сапожникова (sapo@asd.iao.ru).

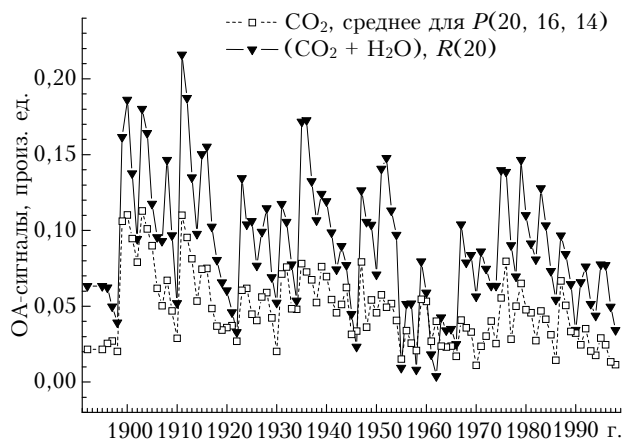


Рис. 1. Погодичное распределение величины ОА-сигналов для спла кедр № 1 (Семиный перевал, Алтай). Изменения выполнены на четырех линиях 10-мкм полосы  $\text{CO}_2$ -лазера

2) изменения величин ОА-сигналов на всех линиях происходят достаточно синхронно; 3) по всей хронологии на линии  $R20$  величины ОА-сигналов заметно выше, чем на трех других линиях, кроме годов, соответствующих минимуму 40-летних циклов. Такой вид хронологий характерен для большинства исследованных спилов. Литературные данные по значениям коэффициентов поглощения на четырех используемых линиях отличаются не более чем на 8% [5], что соответствует погрешности наших измерений  $\pm 5\%$ . Примерно такое соотношение соблюдается и для величин ОА-сигналов на линиях  $P(20, 16, 14)$ , в отличие от линии  $R(20)$ , где, как упомянуто выше, есть линия поглощения паров  $\text{H}_2\text{O}$ . Это позволяет предположить, что газовые пробы из древесины годичных колец содержат, в основном, углекислый газ и водяной пар. Таким образом, хронологии величины ОА-сигналов для  $\text{CO}_2$  и паров  $\text{H}_2\text{O}$  соответствуют, с учетом калибровки, хронологиям концентрации этих газов. Что касается обнаруженных циклов в полученных хронологиях, то существование 4-летних циклов обу-

словлено, вероятнее всего, биологическими ритмами, так как они согласуются с имеющимися у деревьев умеренной зоны 4–5-летними циклами плодоношения [6]. Долгопериодные вариации связаны, видимо, с возникновением неблагоприятных климатических условий: с изменением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере и изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$ , с влиянием повышенной солнечной радиации, изменением продолжительности вегетационного сезона и т.д. [3].

## 2. Хронологии давления газовых проб

Двуокись углерода образуется живыми клетками древесины и сохраняется в стволе, поскольку камбий (слой проводящих тканей между корой и древесиной ствола) относительно непроницаем для диффузии газов [6]. Это в какой-то степени подтверждает проведенный нами тестовый эксперимент. Образец древесины кольца был помещен в герметичную экспозиционную камеру с комнатным воздухом при атмосферном давлении. Образец находился в камере в течение ~6 мес, после чего из камеры забиралась проба воздуха и проводились измерения ОА-сигналов поглощения по описанной выше методике. После столь длительной экспозиции разницы в величине ОА-сигналов от пробы и от воздуха зафиксировано не было. Вследствие этого в последующих измерениях для пробоподготовки мы использовали вакуумную экстракцию газовых проб. При этом было замечено, что давление газовых проб, извлекаемых из древесины годичных колец, также обладает цикличностью. Для примера на рис. 2 приведены соответствующие хронологии для 300-летней лиственницы.

Отчетливо проявляется 4-годовая цикличность газовой выделения, причем в некоторых случаях величина давления пробы «асинхронна» соответствующему значению ОА-сигналов, т.е. концентрации  $\text{CO}_2$  в соответствующей пробе ( $R = -0,19$ ,  $p = 0,002$  для рядов давления пробы и сигнала на  $P(20)$ ).

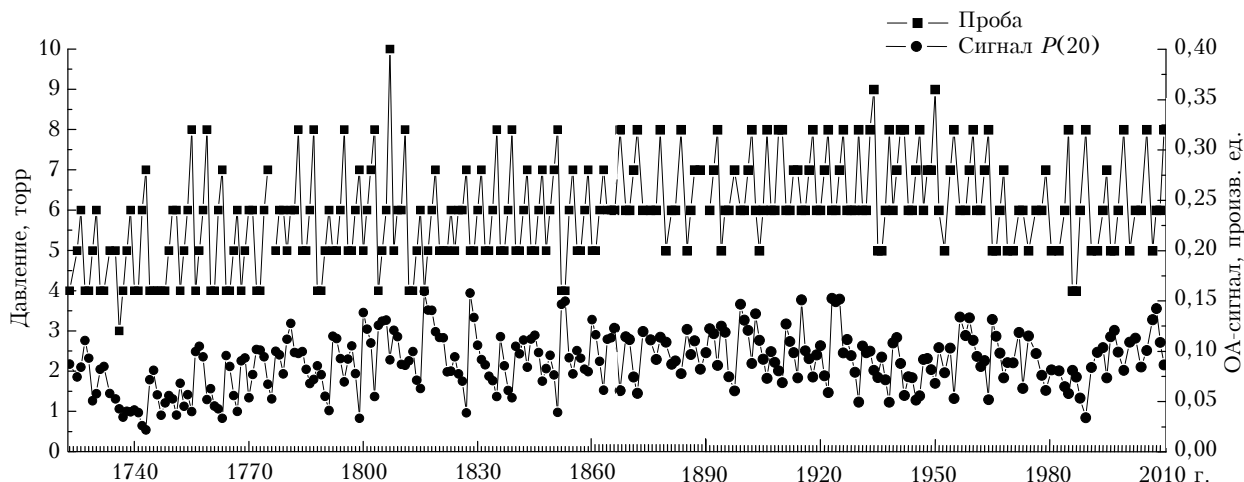


Рис. 2. Погодичное распределение давления газовых проб из годичных колец и величины ОА-сигналов для спла лиственницы (Томская область)

Аналогичная картина в той или иной степени наблюдается для других спилов. На рис. 3 приведено сравнение хронологий давления газовых проб для спилов трех видов деревьев, взятых из разных мест.

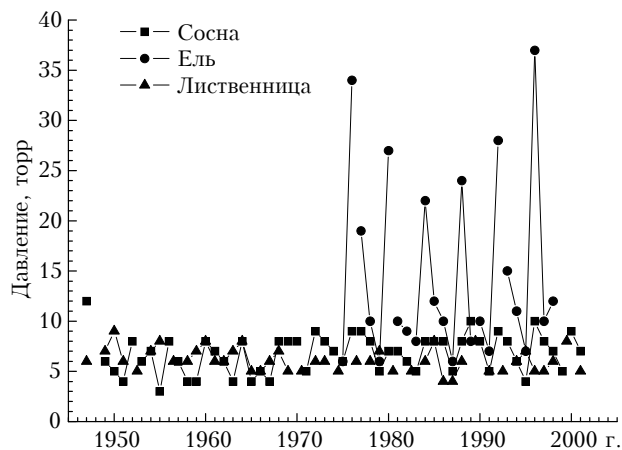


Рис. 3. Хронология давления газовых проб из древесины годичных колец спилов трех видов деревьев: сосна (Байкал), ель (Алтай), лиственница (Томская область)

Видно, что все хронологии имеют циклический характер с периодом  $\sim 4$  года. Наиболее отчетливо это проявляется для спила ели, из которого газо-выделение для большинства лет существенно выше, чем из спилов сосны и лиственницы, в то время как из них газо-выделение практически одинаково.

В таблице приведены коэффициенты корреляции  $R$  между представленными хронологиями.

Хронология	$R$	$p$
Ель (Семинский перевал) – сосна (Байкал)	0,62	0,001
Сосна (Байкал) – лиственница (300 лет)	-0,14	0,42
Ель (Семинский перевал) – лиственница (300 лет)	-0,07	0,82

Можно предположить, что обнаруженное циклическое распределение давления газовых проб из древесины годичных колец также является носите-

лем некоторой информации о жизнедеятельности данного вида дерева в тех или иных условиях окружающей среды. Для подтверждения этого необходимы более детальные исследования.

### 3. Дополнительные газовые компоненты

Как отмечалось выше, газовые пробы, выделенные из древесины годичных колец, содержат  $\text{CO}_2$  и пары  $\text{H}_2\text{O}$ , концентрация которых для разных спилов различных деревьев варьируется, но для каждого отдельного спила, как правило, концентрация паров в пробе выше, чем концентрация  $\text{CO}_2$  (см. рис. 1). Это характерно для большинства из примерно 20 исследованных спилов. Тем не менее для двух спилов это соотношение не сохраняется. Для примера на рис. 4 показана хронология величины ОА-сигналов для спила сосны № 13.

В хронологии сосны № 13 при наличии 4-летних циклов имеются существенно разные особенности до и после 1945 г. Здесь надо отметить, что от центра спила до этого года древесина была больше просмолена, имела более темный цвет, более выраженный запах смолы. До 1945 г. изменения величины ОА-сигналов на линиях  $P(20)$ ,  $P(16)$ ,  $P(14)$  значительно больше, чем после. Для линии  $R(20)$  такого различия не наблюдается. Кроме того, на этом временном отрезке величины ОА-сигналов на линии  $P(20)$  стабильно примерно в 1,5 раза ниже, чем на линиях  $P(16)$  и  $P(14)$ , и в некоторых случаях примерно в 1,5 раза выше, чем на линии  $R(20)$ . Такие соотношения величин ОА-сигналов не соответствуют соотношению коэффициентов поглощения  $\text{CO}_2$  на этих линиях. Для более детального анализа было проведено измерение спектрального хода величины ОА-сигналов для газовых проб из древесины колец до 1945 г. и после. Результаты представлены на рис. 5 и 6. Для наглядности на рисунках приведены полиномиальная аппроксимация экспериментальных точек  $P$ -ветви и расчетный спектр поглощения  $\text{CO}_2$  (в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ).

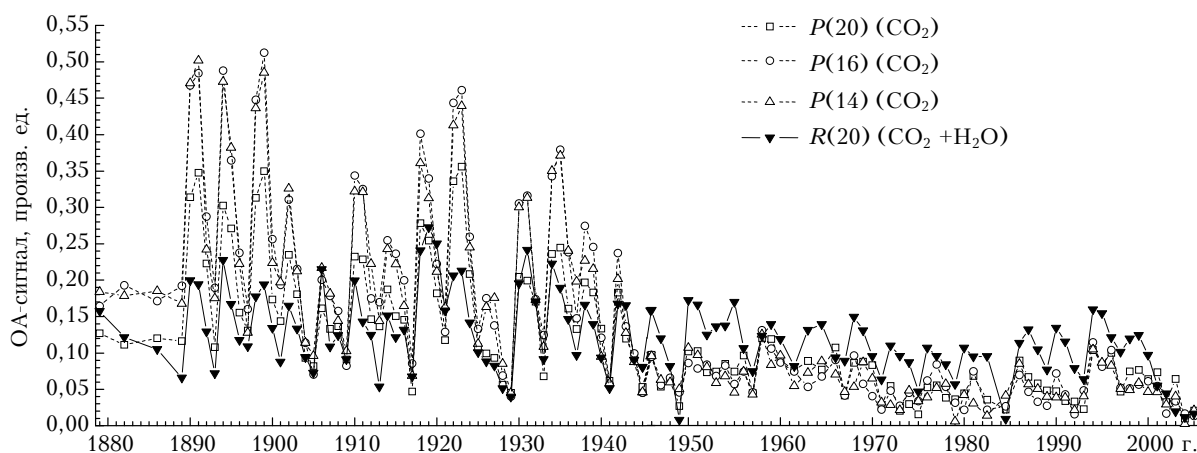


Рис. 4. Погодичное распределение величины ОА-сигналов для спила сосны № 13 (Томская область). Измерения выполнены на четырех линиях 10-мкм полосы  $\text{CO}_2$ -лазера

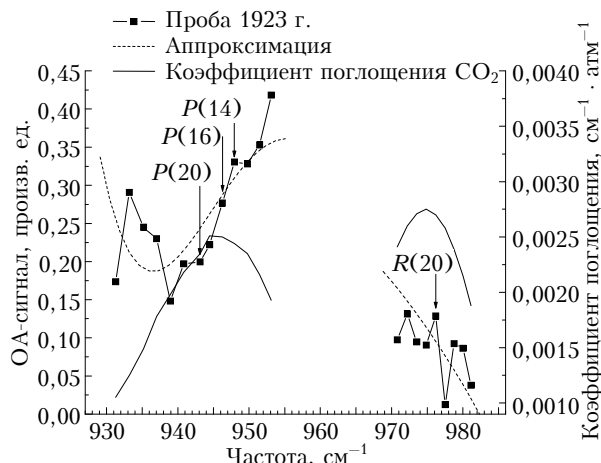


Рис. 5. Спектральное распределение величины ОА-сигналов от газовой пробы из древесины годичного кольца 1923 г. спила сосны № 13 и спектр поглощения  $\text{CO}_2$  ( $P$ - и  $R$ -ветви, полоса 10 мкм)

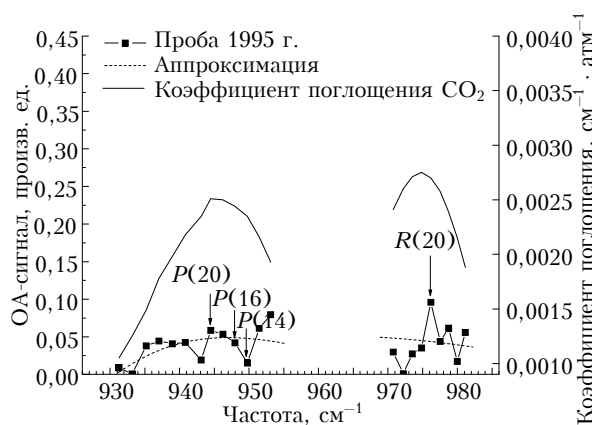


Рис. 6. Спектральное распределение величины ОА-сигналов от газовой пробы из древесины годичного кольца 1995 г. спила сосны № 13 и спектр поглощения  $\text{CO}_2$  ( $P$ - и  $R$ -ветви, полоса 10 мкм)

Видно, что для пробы 1923 г. соотношение величин ОА-сигналов для линий  $P$ - и  $R$ -ветвей полосы 10 мкм совершенно не соответствует соотношению коэффициентов поглощения, тогда как для пробы 1995 г. это соответствие вполне удовлетворительное. Кроме того, сравнение аппроксимации спектрального хода величин ОА-сигналов пробы 1923 г. для линий  $P$ -ветви со спектром коэффициента поглощения  $\text{CO}_2$  в этой области также показывает их существенное несовпадение, в отличие от пробы 1995 г. Приведенные факты могут характеризовать то, что в газовых пробах из древесины колец до 1945 г. присутствуют некие дополнительные поглощающие компоненты. Одним из таких компонентов может быть изопрен или его производные — терпены. К веществам группы изопреноидов относятся эфирные масла и смолы [6]. Деревья могут выделять изопрен в объемах, способных влиять на химию атмосферы [7]. В связи с этим в последнее время активно исследуется эмиссия изопрена из различных растений при использовании различных физико-химических методов, в том числе метода ОА-спектроскопии [8, 9].

На рис. 7 приведены спектральное распределение ОА-сигналов от газовой пробы из древесины годичного кольца 1923 г. (сильно просмоленная часть спила) и спектр поглощения паров изопрена.

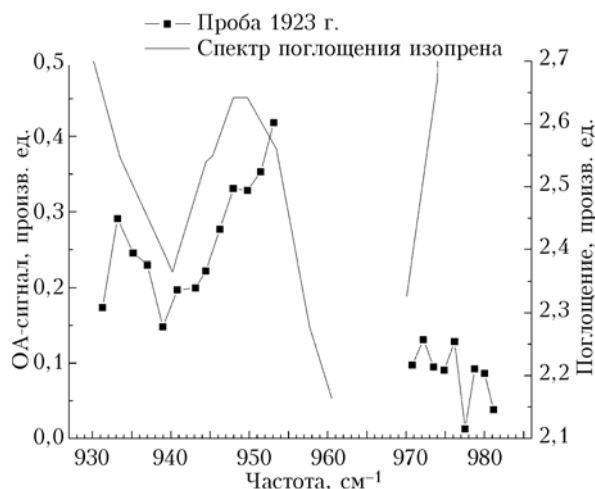


Рис. 7. Спектральное распределение величины ОА-сигналов от газовой пробы из древесины годичного кольца 1923 г. и спектр поглощения изопрена

Данные по спектру изопрена взяты из [10] и пересчитаны к условиям нашего эксперимента. Похожий вид спектров на рис. 7 в области 935–955  $\text{cm}^{-1}$  может в какой-то степени свидетельствовать о наличии в исследуемой газовой пробе какого-либо изопреноида.

## Заключение

Ранее было показано, что в погодичном распределении  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) по кольцам спилов присутствует климатический сигнал [1, 3]. Приведенные в настоящей статье результаты исследований показывают, что газоразделение из древесины годичных колец обладает целой совокупностью особенностей. Их совместный учет при анализе данных по погодичному распределению газоразделения позволит уточнить влияние изменения параметров окружающей среды на процессы жизнедеятельности хвойных деревьев, что, в свою очередь, может повысить информативность газоанализа для задач дендроклиматологии.

Авторы выражают благодарность директору Томского музея леса Н.П. Байдину за предоставленный для исследований спил 300-летней лиственницы.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований СО РАН, проект № VIII.80.1.3.

1. Ageev B.G., Zotikova A.P., Padalko N.L., Ponomarev Yu.N., Savchuk D.A., Sapozhnikova V.A., Chernikov E.V. Вариации содержания воды,  $\text{CO}_2$  и изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$  в годичных кольцах кедров сибирского // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 4, № 2. С. 149–154.
2. Ageev B.G., Ponomarev Yu.N., Sapozhnikova V.A. Laser Photoacoustic Method for Disc Tree-Ring Gas Analysis // World Environ. 2012. V. 2, N 2. P. 4–10.
3. Ageev B.G., Груздев А.Н., Матяиенко Г.В., Савчук Д.А., Сапожникова В.А., Пономарев Ю.Н. Вариации и тренды

- содержания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в кольцах спиллов хвойных деревьев // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 11. С. 1007–1013.
4. Агеев Б.Г., Невсвайло В.Д., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Измерение эмиссии CO<sub>2</sub> древесной годовой колец сосны // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 4, № 9. С. 766–767.
  5. Zuev V.V., Mitsel' A.A., Kataev M.Yu., Ptashnik I.V., Firsov K.M. Simulation of gas analysis of the atmosphere by long path method: Computer Code LPM // Comput. Phys. 1995. V. 9, N 6. P. 649–656.
  6. Крамер П.Д., Козловский Т.Т. Физиология древесных растений. М.: Лесная промышленность, 1983. 464 с.
  7. Sharkey T.D., Wiberley A.E., Donohue A.R. Isoprene Emission from Plants: Why and How // Ann. Botany. 2008. V. 101, iss. 1. P. 5–18.
  8. Miklos A., Bicanic D., de Bont J. On the CO laser photoacoustic absorption spectrum of isoprene – a reactive biogenic forest emitant // Infrared Phys. 1993. V. 34, iss. 6. P. 635–640.
  9. Dahnke H., Kahl J., Schüler G., Boland W., Urban W., Kühnemann F. On-line monitoring of biogenic isoprene emissions using photoacoustic spectroscopy // Appl. Phys. B. 2000. V. 70, iss. 2. P. 275–280.
  10. Schrader B. Raman-, infrared atlas of organic compounds. 2 ed. Weinheim: VCH-Verl.-Ges., 1989. 1118 p.

***B.G. Ageev, V.A. Sapozhnikova. Some features of gassing from annual rings of conifers.***

Results of our investigations of gas content in rings of tree discs have shown that a significant part of CO<sub>2</sub> generated under cell respiration remains in tree stems. Content of this CO<sub>2</sub> exceeds the atmospheric CO<sub>2</sub> content in most cases and forms the annual distribution over a disc. For these investigations, for the first time we use the method of laser photoacoustic gas-analysis. In this work, some features of the obtained chronologies (year-to-year distributions) of gas probes are discussed.