

Б.Г. Агеев, В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев, В.А. Сапожникова

Исследования эмиссии растениями углекислого газа, этилена, метана методами лазерного газоанализа

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 7.06.2007 г.

Представлены результаты синхронного измерения эмиссии биогенных газов листовым аппаратом растений различных древесных пород. Измерения выполнены методами лазерного газоанализа в двух спектральных диапазонах – 1,6 и 10,6 мкм. Показано, что для выбранных объектов исследования (хвоя кедра, сосны и листья рябины) концентрации углекислого газа и этилена в пробах значительно превышают фоновые значения, выделение метана не зафиксировано.

Введение

Особое значение исследование газообмена растений приобрело в последние годы в связи с проблемой глобального изменения климата. Дыхание растений, в частности темновое, наряду с фотосинтезом является главной составляющей газообменного цикла. Основной газ, выделяющийся при этом, – CO_2 , т.е. основной парниковый газ. Недавно появились не известные ранее данные об эмиссии метана (CH_4), второго по значимости парникового газа, растениями различного вида [1]. Объем эмиссии, оцененный авторами, дает основу для переоценки динамики изменения концентрации метана в атмосфере, а также представления о биохимии растений.

Этилен (C_2H_4) является газообразным гормоном растений, он синтезируется в них, регулирует их рост, созревание плодов, характеризует отклик растений на различные стрессовые факторы как природного, так и антропогенного характера.

Для исследования газообмена растений широко применяется метод оптического инфракрасного (ИК) газоанализа как один из наиболее быстрых и точных, используемый в лабораторных опытах и полевых условиях [2]. Среди лазерных газоанализаторов наибольшее распространение получили приборы, использующие газовые лазеры на CO , CO_2 и диодные лазеры, благодаря их возможности детектировать все основные компоненты газообменного цикла растений (CO_2 , C_2H_4 , NH_3 , CH_4 , H_2O).

К настоящему времени на основе диодных и CO_2 -лазеров в лаборатории абсорбционной атмосферной спектроскопии ИОА СО РАН разработаны анализаторы малых газовых компонентов атмосферы [3]. Их высокая концентрационная чувствительность обусловлена использованием оптико-акустических детекторов (ОАД) и многопроходных матричных зеркальных систем. Приборы позволяют проводить измерения как в свободной атмосфере, так и в замкнутом объеме путем напуска внутрь аналитической кюветы различных проб газа или при прокачке газа через

нее. Процедуры измерений и обработки данных компьютеризированы.

В данной статье представлены результаты впервые проведенных синхронных измерений эмиссии CO_2 , C_2H_4 , CH_4 листовым аппаратом хвойных и лиственных деревьев, выполненных методами лазерного газоанализа.

Экспериментальная техника для исследования газообмена растений *Газоанализатор на базе CO_2 -лазера*

Измерение эмиссии растениями углекислого газа и этилена проводилось газоанализатором на базе CO_2 -лазера (рис. 1).

Принцип действия газоанализатора основан на оптико-акустическом (ОА) эффекте, возникающем в результате поглощения газами излучения CO_2 -лазера. Источником излучения является волноводный CO_2 -лазер, возбуждение которого производится от ВЧ-генератора накачки [4]. Перестройка длины волны излучения осуществляется автоматически с помощью дифракционной решетки и моторизованного микровинта с приводом от шагового двигателя. Лазер излучает на 70 линиях генерации молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в спектральном диапазоне 9,2–10,8 мкм. Излучение лазера проходит через ОАД, представляющий собой цилиндрическую ячейку со встроенным в боковую стенку конденсаторным микрофоном. С помощью вакуумного поста происходят откачка и заполнение ячейки исследуемой газовой пробой. Молекулы газа, имеющего линии поглощения на длинах волн излучения CO_2 -лазера, поглощают модулированное излучение лазера, при этом внутри ОАД формируются акустические колебания на частоте модуляции, которые регистрируются микрофоном. Величина измеренного акустического сигнала пропорциональна концентрации молекул поглощающего газа в газовой пробе. Управление перестройкой спектра излучения осуществляется персональным компьютером через специально

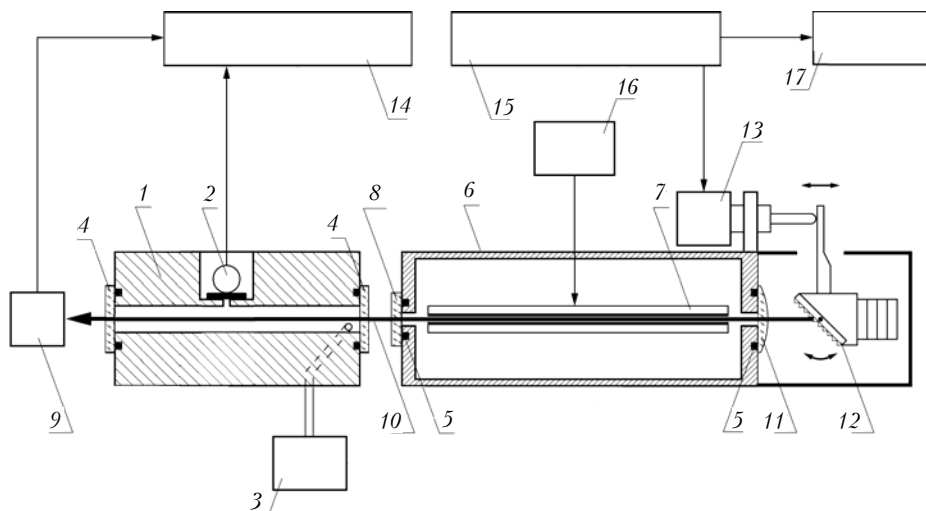


Рис. 1. Блок-схема лазерного опто-акустического газоанализатора: 1 – опто-акустический детектор; 2 – микрофон; 3 – вакуумный пост; 4 – проходное окно; 5 – уплотнение; 6 – корпус излучателя волноводного СО₂-лазера; 7 – волновод; 8 – выходное зеркало лазера; 9 – фотодетектор; 10 – выходное излучение лазера; 11 – согласующая линза; 12 – узел перестройки длины волны излучения с дифракционной решеткой; 13 – шаговый привод узла перестройки; 14 – блок регистрации; 15 – блок управления; 16 – ВЧ-генератор накачки лазера; 17 – компьютер

разработанный блок управления. Информация о величине ОА-сигнала фиксируется блоком регистрации.

Лазерный анализатор метана

Используемый детектор метана представляет собой модернизированную версию разработанного в ИОФАН газоанализатора на основе Фабри–Перо диодного лазера (ДЛ) ближнего ИК-диапазона и многопроходной аналитической кюветы [5] (рис. 2).

Лазер излучает в двух противоположных направлениях. Основное излучение поступает в аналитическую многопроходную оптическую кювету, на выходе которой расположен фотоприемник. Исследуемая проба воздуха непрерывно прокачивается через аналитическую кювету. Излучение лазера в другом направлении проходит через реперную кювету, заполненную смесью метана с азотом определенной концентрации, и попадает на другой фотоприемник.

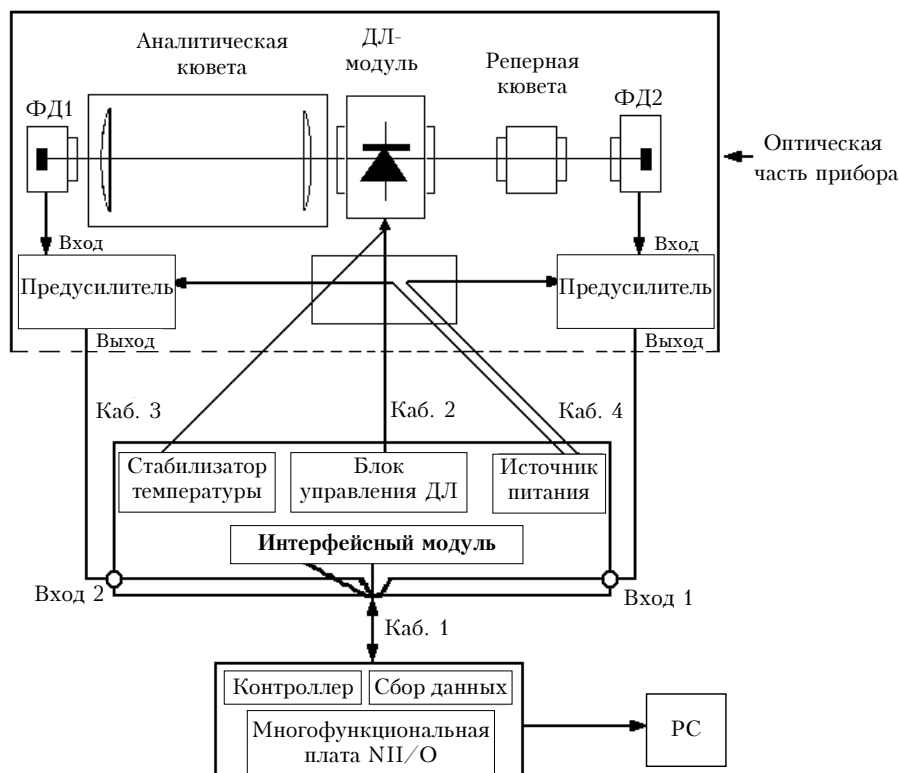


Рис. 2. Блок-схема лазерного детектора метана

Метод определения концентрации метана основан на вычислении корреляционной функции формы сигналов (спектров поглощения смеси метан – азот и воздушной пробы) в обоих каналах.

Подготовка образцов и газовых проб

Исследование эмиссии газов выполнено для режима темнового дыхания растений. Измерения проведены в период февраль–май 2007 г. В качестве исследуемых образцов использовался листовой аппарат (листва и хвоя) древесных растений (кедр, сосна, рябина). Деревья выбирались в лесном массиве в районе Академгородка г. Томска. При отрицательных внешних температурах отобранные ветки выдерживались при комнатной температуре в течение 1 ч. Отделенные от веток свежие образцы (навески ~ 100 г) помещались в экспозиционные камеры объемом 0,003 м³. Листовой аппарат деревьев является разновозрастным, что может проявляться в различии дыхательной активности. В этой связи образцы готовились с пропорциональным участием хвои (или листьев) разного возраста [6]. Для исключения фотосинтеза камеры с образцами затенялись. Забор воздуха из камер и его газоанализ производились после 24-часовой экспозиции.

Калибровка газоанализаторов на CO₂ и CH₄ проводилась поверочными газовыми смесями высокой чистоты (99,95%) CO₂–N₂ и CH₄–N₂ («ПГС-сервис», г. Заречный Свердловской обл.). В начале измерений объемы аналитической кюветы анализатора метана и ячейки ОАД продувались чистым азотом (для определения нуля) и комнатным воздухом, затем производился забор пробы из экспозиционных камер и далее объемы вновь продувались чистым азотом.

Анализ газовых проб проводился на линиях 10P10–10P22 (10,492–10,603 мкм) излучения CO₂-лазера и в области 1,645–1,666 мкм излучения диодного лазера.

Результаты измерений и обсуждения

Характерные результаты, полученные при исследовании хвои кедра, представлены на рис. 3, 4.

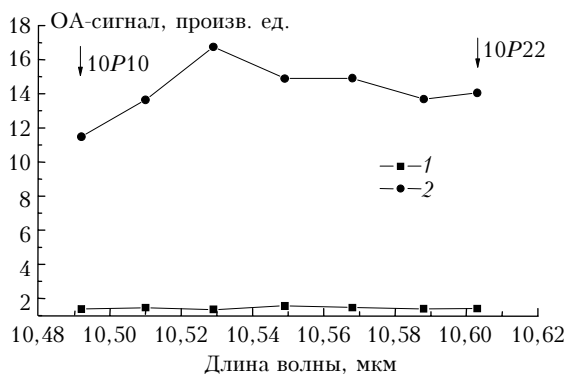


Рис. 3. Поглощение газовых проб в области излучения CO₂-лазера (P-ветвь полосы 10 мкм): 1 – комнатный воздух; 2 – эмиссия хвои кедра

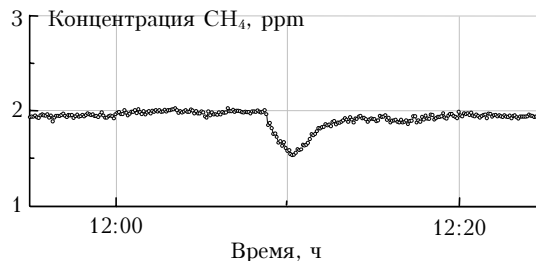


Рис. 4. Отношение смеси метана при продувке кюветы метанометра пробой воздуха из камеры с хвоей кедра

На рис. 3 показана диаграмма одной из реализаций измерения поглощения полученной газовой пробы на линиях генерации CO₂-лазера.

Здесь же показано предварительно зарегистрированное поглощение комнатного воздуха, находящегося в камере до помещения в нее образцов. Из сравнения диаграмм видно, что темновое дыхание хвои при условиях проведения эксперимента кроме эмиссии углекислого газа сопровождается эмиссией этилена, который имеет характерный пик поглощения на линии 10P(14) (10,529 мкм). Проведенная калибровка ОАД позволила оценить концентрации компонентов исследуемой газовой пробы: ~ 1 ppm для C₂H₄ и 40 000 ppm для CO₂. Фоновые концентрации этих газов в атмосфере составляют 0,02 ppm для C₂H₄ и 350 ppm для CO₂ [7]. На рис. 5 приведен этот же участок спектра, рассчитанный программой LPM [7] для воздуха с присутствием CO₂ и C₂H₄ при концентрациях, соответствующих измеренным величинам.

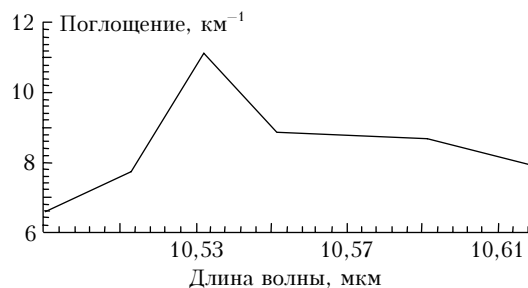


Рис. 5. Расчетный спектр поглощения воздушной пробы в области излучения CO₂-лазера с концентрацией CO₂ ~ 40 000 ppm, C₂H₄ ~ 1 ppm

Сравнение спектров дает хорошее качественное согласие, что подтверждает измеренный в эксперименте состав газовой пробы. При исследовании пробы лазерным метанометром, так же как и в предварительных измерениях [8], обнаружено отчетливое уменьшение отношения содержания в смеси метана (см. рис. 4). Так как в настоящее время в литературе отсутствуют данные о линиях поглощения этилена, попадающих в область перестройки используемого диодного лазера, в [8] было сделано предположение качественного характера о влиянии выделяемого этилена. Проведение синхронных измерений экспериментально подтверждает это предположение.

Аналогичные измерения, проведенные для сосны, также выявили в эмиссии растениями наличие CO₂ и C₂H₄, но в значительно меньшем количестве:

~ 23 000 ppm и ~ 0,33 ppm соответственно. На рис. 6–8 приведены экспериментальные и расчетные данные.

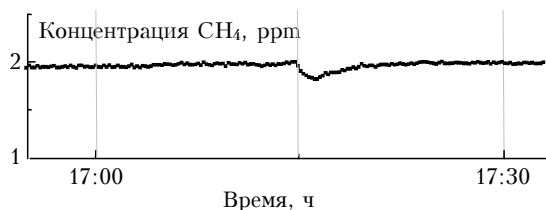


Рис. 6. Отношение смеси метана при продувке кюветы метанометра пробой воздуха из камеры с хвоей сосны

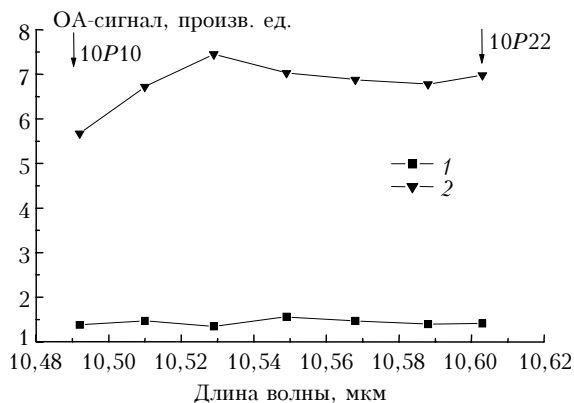


Рис. 7. Поглощение газовых проб в области излучения CO₂-лазера (P-ветвь полосы 10 мкм): 1 – комнатный воздух; 2 – эмиссия хвойной сосны

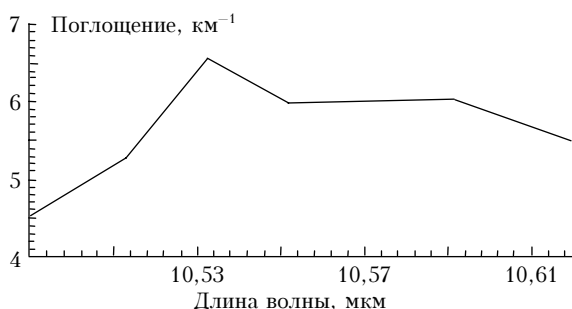


Рис. 8. Расчетный спектр поглощения воздушной пробы в области излучения CO₂-лазера с концентрацией CO₂ ~ 23 000 ppm, C₂H₄ ~ 0,3 ppm

Для сравнения с хвойными было исследовано темновое дыхание молодых листьев рябины. Результаты показали, что в выделенных газовых пробах количество CO₂ и C₂H₄ примерно такое же, как в образцах сосны: ~ 22 000 ppm и ~ 0,26 ppm соответственно. Так же, как и в предыдущих случаях, выделение метана листьями не обнаружено.

Заключение

Проведенные синхронные измерения компонентов темнового дыхания листового аппарата хвой-

ных и лиственных деревьев показали, что в газовых пробах присутствуют углекислый газ и этилен в количествах, значительно превосходящих фоновые значения. Повышенное (относительно фона) содержание углекислого газа в лесных массивах, особенно под пологом леса, не является редким явлением [9]. Что касается этилена, то ранее его эмиссия на уровне единиц ppm наблюдалась при стрессовых воздействиях на растения (см., например, [10]).

В нашем случае более интенсивная эмиссия этилена происходила в нормальных условиях аэрации. Это может свидетельствовать о многообразии процессов жизнедеятельности различных растений. Как и в [8], нами не обнаружено эмиссии метана исследуемыми группами растений, несмотря на то что данные измерения включали весенний период, когда активизируются процессы метаболизма. Возможно, результаты [1] являются видоспецифичной характеристикой исследованных растений. Для проверки этого необходимы исследования со специально подготовленными образцами растений или интеркалибровочные измерения различными методами на одних и тех же образцах растительной биоты.

1. Kepler F., Hamilton J.T.G., Braz M., Rockman T. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions // *Nature (Gr. Brit.)*. 2006. V. 439. P. 187–191.
2. *Инфракрасные газоанализаторы в изучении газообмена растений* / Под ред. А.А. Ничипоровича. М.: Наука, 1990. 140 с.
3. Ageev B.G., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Vasilyev V.A., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V. Laser gas-analyzers for studying kinetics of gas-exchange between vegetation biosystems and atmosphere // *Proc. SPIE*. 2006. V. 6522. 65221Q.
4. Шерстов И.В., Бычков К.В., Васильев В.А., Карпузииков А.И., Спицын В.В., Черников С.Б. Двухканальная CO₂ лазерная система для гетеродинамического лидара // *Оптика атмосф. и океана*. 2005. Т. 18. № 3. С. 270–276.
5. Детектор метана. ИОФ РАН. Техническое описание.
6. Катрушенко И.В., Старостина К.Ф. Полог лесного сообщества как фотосинтезирующая система // *Газообмен растений в посевах и природных фитоценозах: Тез. докл. раб. совещ. Ком. Научный центр УрО РАН. Сыктывкар, 1992. С. 29.*
7. 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 // *Computers in Phys.* 1995. V. 9. N 6. P. 649–656.
8. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Измерения эмиссии метана растениями в аэробных условиях лазерным метанометром // *Оптика атмосф. и океана*. 2006. Т. 19. № 5. С. 399–403.
9. *Углекислотный газообмен хвойных Предбайкалья* / А.С. Щербатюк, Л.В. Русакова, Г.Г. Суворова, Л.С. Янькова. Новосибирск: Наука, 1991. 135 с.
10. Harren F.J.M., Bijnen F.G.G., Reuss J., Voese-nek L.A.C.J., Blom C.W.P.M. Sensitive Intracavity Photoacoustic Measurements with a CO₂ Waveguide Laser // *Appl. Phys. B*. 1990. V. 50. N 2. P. 137–144.

B.G. Ageev, V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev, V.A. Sapozhnikova. **Studies of emission by plants of CO₂, ethylene, and methane by gas-analysis methods.**

Results of synchronous measurements of emission of biogenic gases by leaf apparatus of different trees are presented. The measurements were conducted by methods of gas-analysis in two spectral ranges: 1.6 and 10.6 μm. It is shown that for the chosen objects of investigation (coniferous needles and ripple leaves) the CO₂ concentration and ethylene in samples significantly exceeds the background values; the methane emission was not recorded.