

В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев

## Измерения эмиссии метана растениями в аэробных условиях лазерным метанометром

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 2.03.2006 г.

Представлены результаты измерений эмиссии метана сорванными листьями оранжерейных растений и кедровой хвои, которые выполнены с помощью лазерного детектора метана на основе перестраиваемого по длине волны 1,65 мкм диодного лазера. Оценка эмиссии проводилась сравнением содержания метана в комнатном воздухе с содержанием его в воздухе замкнутого инкубационного объема с сорванными листьями. Время накопления варьировалось от 10 до 300 ч.

Показано, что при измерениях эмиссии метана зеленой массой спектроскопическими методами следует учитывать влияние выделяемого поврежденными растениями этилена, который имеет линии поглощения рядом с линиями поглощения метана, что ранее не принималось во внимание при измерениях концентраций метана. Скорость эмиссии метана зеленой массой значительно ниже значений  $(1,6-8,7) \cdot 10^{-12}$  кг/(г·ч), опубликованных другими исследователями.

### Введение

Метан — наиболее важный представитель органических веществ в атмосфере [1], его концентрация существенно превышает концентрацию других органических соединений. В последние годы количество метана в атмосфере возрастает со скоростью примерно 1% в год и его увеличение способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в ИК-области спектра. Вклад метана в создание парникового эффекта составляет примерно 30% от величины, принятой для углекислого газа. Содержание метана в атмосфере, как и других газов, определяется соотношением интенсивности его источников и стоков. До января 2006 г. к основным природным источникам метана относили заболоченные территории (55–150 Мт/год), термитов (20 Мт/год), лесные пожары (40 Мт/год), Мировой океан и пресные водоемы (15–35 Мт/год), а также газогидраты.

В 2005 г. Франкенберг с соавт. [2] представили результаты мониторинга метана со спутника, которые показали аномально высокое содержание метана в тропических районах над вечнозелеными лесами в период с августа по ноябрь 2003 г. Содержание метана определялось методом дифференциального поглощения сканирующим абсорбционным спектрометром в диапазоне 6000–6134 см<sup>-1</sup>. Масштаб аномалии указывает на наличие дополнительного источника метана, который не учитывается в используемых авторами моделях. И в январе 2006 г. Франк Кеплер и его коллеги опубликовали результаты [3], свидетельствующие о выделении метана самими зелеными растениями.

Измерения эмиссии метана и изотопного отношения стабильных изотопов <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C сорванными листьями проводились в [3] по следующей методике:

«...Свежие листья (1–6 г) помещались в закрытые стеклянные объемы (44 мл). Объемы были очищены воздухом без метана в течение 1 ч до эксперимента. После содержания в темноте в течение 16 ч при 30 и 40 °С проводился анализ метана с помощью масс-спектрометра с постоянным потоком (CF-IRMS). Листовая масса сушилась в течение 24 ч при 105 °С для пересчета на 1 г сухой массы. Эксперимент с солнечной радиацией проводился при помещении стеклянного объема в прямые солнечные лучи на 1 ч между 10 и 15 ч в Гейдельберге...». Скорость эмиссии метана, измеренная по описанной выше методике, для различных видов растений варьирует от  $0,2 \cdot 10^{-9}$  до  $10 \cdot 10^{-9}$  г метана на 1 г сухого веса зеленой массы за 1 ч (г/(г·ч)) при температуре 30 °С (целые живые растения выделяют по крайней мере на 2 порядка больше). Эти результаты позволили авторам оценить выделение метана растительной массой Земли от 60 до 240 Мт/год, что является основой для серьезной переоценки не только динамики изменения концентрации в атмосфере одного из ключевых парниковых газов (метана), но и представления о биохимии растений.

В настоящей статье представлены первые результаты измерений эмиссии метана сорванными листьями некоторых оранжерейных растений и кедровой хвои другим независимым методом — методом одной лазерной спектроскопии.

### Лазерный анализатор метана и оценка влияния эмиссии метана на отношение смеси в замкнутом объеме

Измерения эмиссии метана сорванными листьями проводились накоплением метана в инкубационном

объеме ( $0,005 \text{ м}^3$ ) с последующим измерением объемного отношения смеси метана в воздухе лазерным детектором метана. Используемый детектор метана представляет собой модернизированную версию разработанного в ИОФ РАН газоанализатора на основе диодного лазера (ДЛ) ближнего ИК-диапазона и многопроходной аналитической кюветы [4, 5]. Блок-схема лазерного детектора приведена на рис. 1.

В качестве источника излучения в газоанализаторе используется ДЛ на основе состава GaInPAs. Рабочая температура  $0 - +50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Частота излучения лазера изменением тока и температуры перестраивается в диапазоне  $6000 - 6080 \text{ см}^{-1}$  ( $1,645 - 1,666 \text{ мкм}$ ), в котором имеются линии поглощения метана. Настройка диапазона частоты излучения лазера производится изменением температуры ДЛ. Для этой цели ДЛ смонтирован на элементе Пельтье. Для измерения температуры ДЛ в приборе используется термодатчик (термистор), расположенный вблизи лазера. Долговременная стабильность температуры ДЛ составляет  $10^{-2}$  град.

Диодный лазер работает в импульсно-периодическом режиме с периодом  $4,5 \text{ мс}$  и длительностью импульса  $4 \text{ мс}$ . Импульсы тока, питающие лазер, имеют трапецевидную форму. Это дает возможность осу-

ществить развертку частоты излучения ДЛ в диапазоне около  $1 \text{ см}^{-1}$  за время одного импульса и зарегистрировать спектр пропускания отдельной линии поглощения анализируемого газа. ДЛ излучает в двух противоположных направлениях. Основное излучение лазера поступает в аналитическую многопроходную оптическую кювету, на выходе которой расположен фотоприемник. Атмосферный воздух непрерывно прокачивается через аналитическую кювету.

Излучение лазера в другом направлении проходит через реперную кювету, заполненную метаном определенной концентрации, и попадает на другой фотоприемник. Метод определения концентрации метана основан на вычислении корреляционной функции формы сигналов (спектров поглощения смеси метан-азот и атмосферного воздуха) в обоих каналах. Это позволяет достигнуть высокой селективности прибора по отношению к другим газам.

В качестве аналитической многопроходной кюветы использовалась матричная система Чернина базовой длиной  $0,75 \text{ м}$  и длиной оптического пути  $157,5 \text{ м}$ , коэффициент отражения зеркал  $0,998$ . Объем кюветы  $0,014 \text{ м}^3$ . Непрерывная прокачка атмосферного воздуха через кювету производится мембранным насосом со скоростью  $0,0002 \text{ м}^3/\text{с}$ .

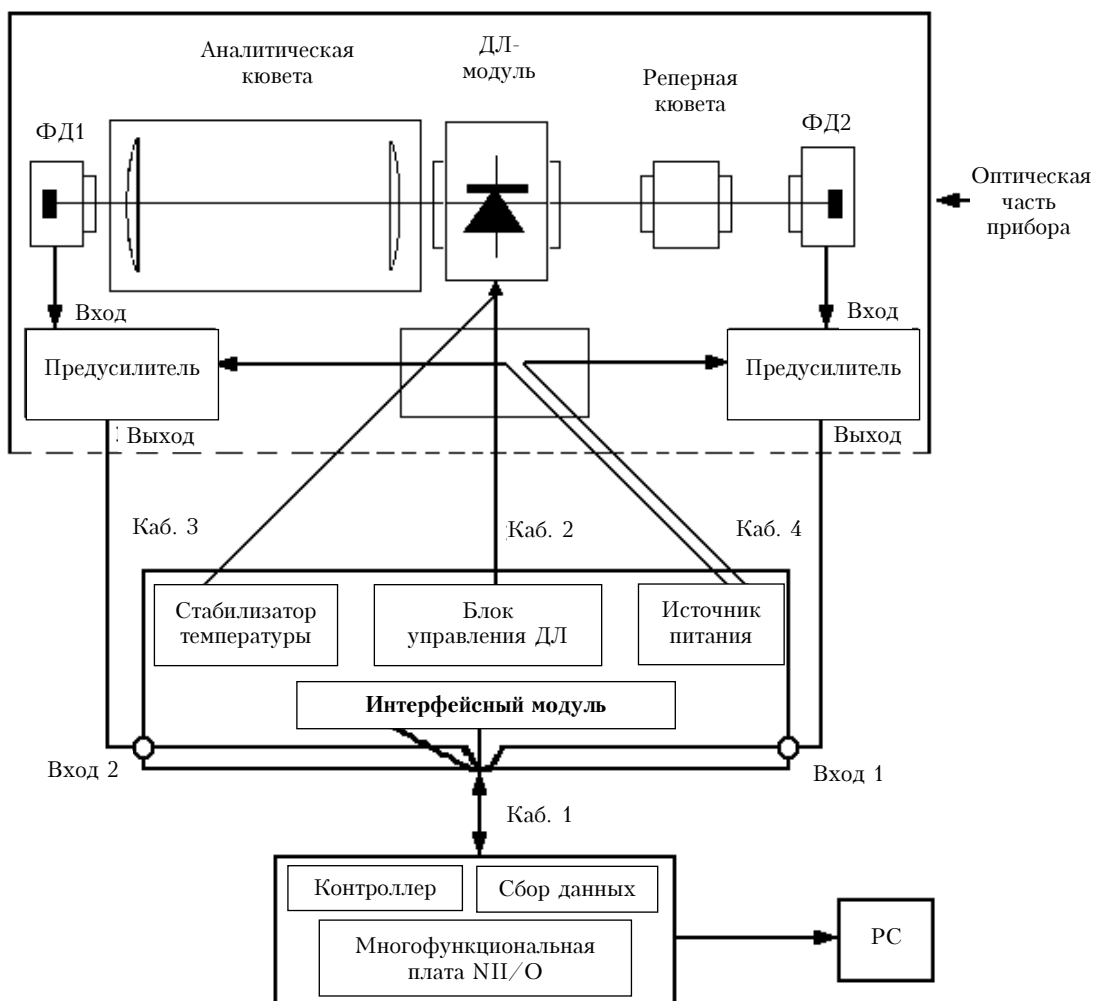


Рис. 1. Блок-схема лазерного детектора метана

Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н.

Калибровка прибора проводилась смесью азот–метан с концентрацией метана 2 ppm. Нулевой уровень сигнала определялся при продувке аналитической кюветы чистым азотом. Пороговая чувствительность (среднеквадратическое отклонение за время измерения) – 0,016 ppm и постоянная времени всего прибора в целом (с учетом производительности насоса и объема кюветы) – 99 с. Долговременная стабильность, обусловленная дрейфом нуля, составила значительную величину порядка  $\pm 0,5$  ppm за 5 ч. Для исключения дрейфа определение и корректировка нуля проводятся каждые 4 ч.

Объем аналитической кюветы газоанализатора плюс объем инкубационной камеры с образцами сорванных листьев составляет  $\sim 0,02$  м<sup>3</sup>.

Скорость эмиссии метана [3] сорванными листьями варьирует от  $0,2 \cdot 10^{-9}$  до  $10 \cdot 10^{-9}$  (г/г·ч) при температуре 303 К. Это означает, что эмиссия метана 100 г зеленой массы за 24 ч в объеме 0,02 м<sup>3</sup> приведет к увеличению отношения смеси метана ( $T = 293$  К,  $P = 1,0135 \cdot 10^5$  Па) от 0,036 до 1,8 ppm. Такое увеличение отношения смеси метана должно уверенно регистрироваться лазерным детектором.

## Методика измерений и результаты

Методика измерений эмиссии метана зеленой массой [3] не учитывает важные, на наш взгляд, процессы десорбции и адсорбции метана поверхностью и объемом листьев. В замкнутом объеме происходит постоянный обмен между молекулами, адсорбированными твердыми и жидкими телами, и молекулами в газе. В стационарном состоянии число адсорбирующихся молекул, которое пропорционально парциальному давлению газа в замкнутом объеме, должно быть равно числу десорбирующихся с поверхности молекул. В случае если парциальное давление газа

(в нашем случае метана) равно нулю, это равновесие нарушается и число десорбирующихся молекул растет, увеличивая парциальное давление до установления нового равновесия. Отметим, что число десорбирующихся молекул растет с увеличением температуры. Учитывая вышесказанное, мы проводили все измерения эмиссии метана растениями в комнатном воздухе.

Свежие образцы (листья или хвоя) помещались в замкнутый объем (0,005 м<sup>3</sup>) с комнатным воздухом (фоновое содержание метана порядка 1,9 ppm), где выдерживались в течение времени экспозиции (10–300 ч). В начале измерений объем аналитической кюветы продувался чистым азотом (для определения нуля) и контрольным воздухом. После производилась продувка комнатным воздухом через инкубационную камеру и далее опять азотом. Оценка изменения концентрации метана в инкубационной камере производилась по амплитуде характерного пика на временной зависимости.

Первые эксперименты, проведенные с образцами кедровой хвои, сорванной при температуре  $-40$  °С, и с листьями комнатного растения диффенбахия (рис. 2), показали отчетливое уменьшение отношения смеси метана, особенно в измерениях с хвоей.

Все дальнейшие измерения с разными образцами и более длительными экспозициями также выявили не увеличение, а уменьшение отношения смеси метана при продувке инкубационной камеры комнатным воздухом (рис. 3).

Анализ результатов показал, что это уменьшение обусловлено изменением формы контура аналитической линии поглощения (рис. 4).

Такое искажение формы может быть вызвано интерференцией с линиями поглощения какого-то газа, выделяющегося из сорванных листьев помимо метана. Газ этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) относят к гормонам растений, так как он синтезируется в растениях и регулирует

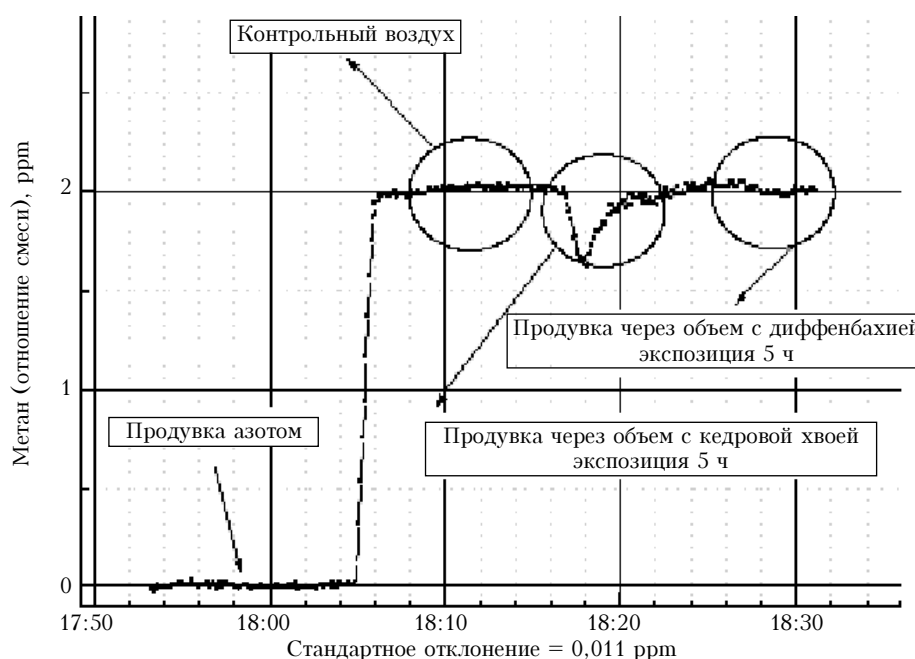


Рис. 2. Отношение смеси метана при продувке комнатным воздухом 5-литрового объема с образцами зеленой массы весом 85 г

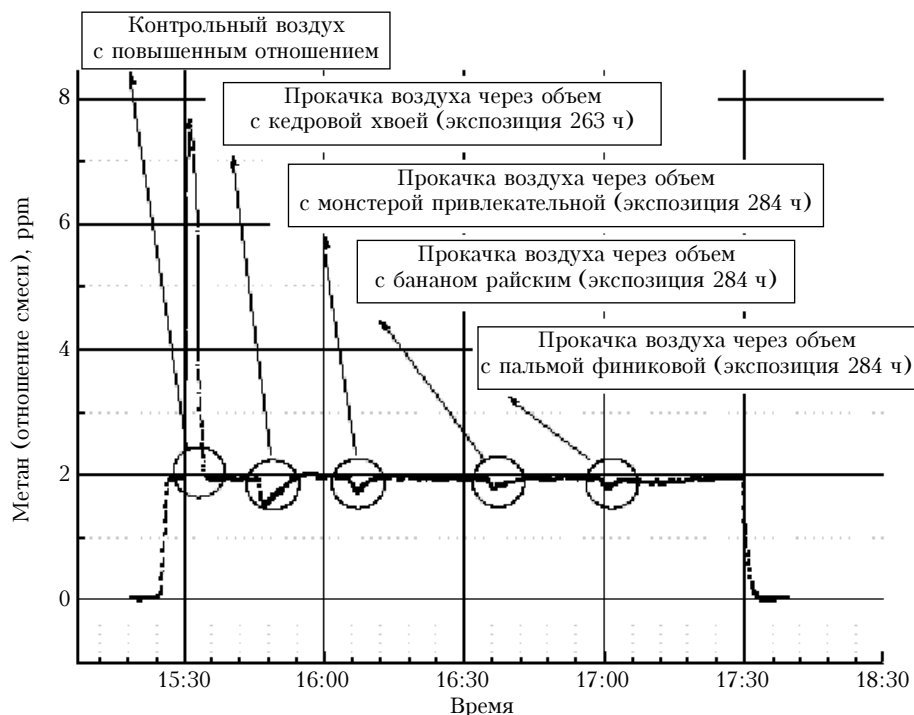


Рис. 3. Отношение смеси метана при продувке комнатным воздухом 5-литрового объема с образцами зеленой массы весом от 65 до 100 г

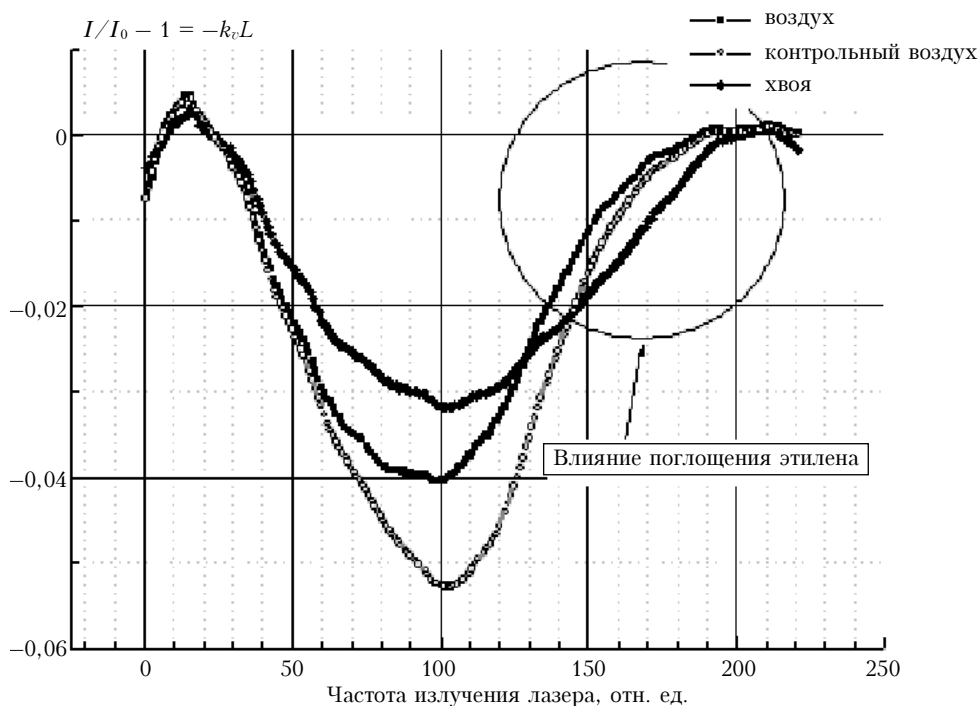


Рис. 4. Изменение формы аналитической линии метана при наличии этилена в аналитической кювете:  $I$ ,  $I_0$  — интенсивность на выходе и входе в кювету;  $k_e$  — показатель поглощения;  $L$  — длина трассы

их рост, активизирует созревание плодов, вызывает старение цветков, участвует в отклике растений на различные стрессовые факторы [6]. При повреждении растений происходят синтез и выделение этилена этими листьями.

На рис. 5 приведены записи спектров пропускания кюветы сравнения, заполненной смесью воз-

духа и метана, и измерительной кюветы со смесью воздуха и этилена. В области перестройки используемого диодного лазера наблюдаются две сильные линии поглощения этилена, которые перекрываются с аналитической линией метана. Причем характер искажения формы контура спектральной линии метана при продувке инкубационных объемов (см. рис. 4)

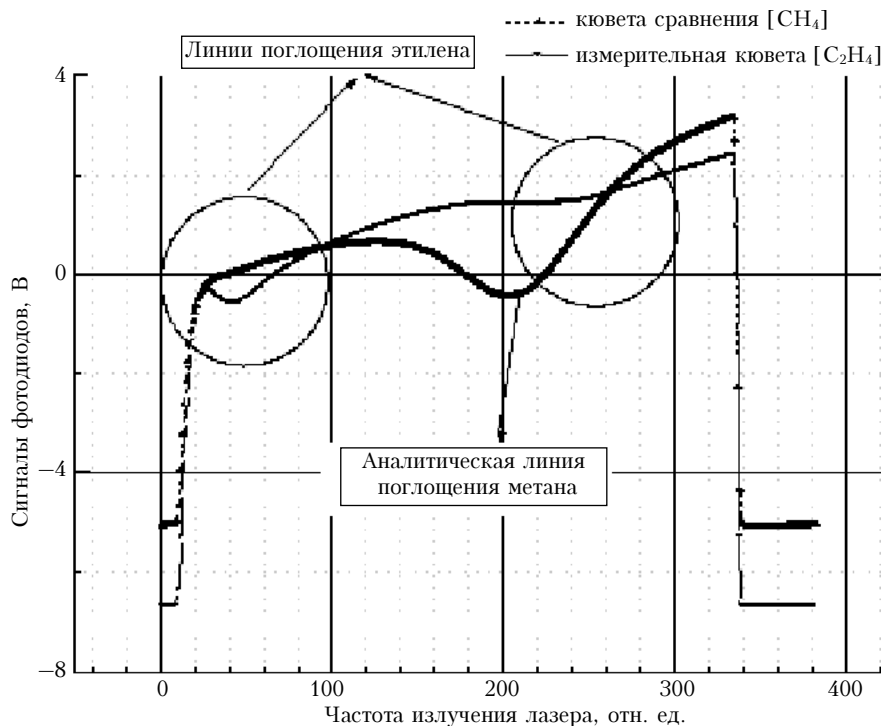


Рис. 5. Линии поглощения этилена в области перестройки ДЛ

свидетельствует о наличии этилена в пробах воздуха. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о линиях поглощения этилена, попадающих в этот спектральный интервал, поэтому наши результаты носят качественный характер, так как мы не можем точно оценить концентрацию выделяемого этилена.

Таким образом, мы установили, что происходит выделение этилена сорванными листьями и это приводит к необходимости учитывать интерференцию спектральных линий метана и этилена в диапазоне перестройки длины волны диодного лазера (1,65 мкм) для надежного определения эмиссии метана. Тем не менее мы можем утверждать, что эмиссия метана из сорванных листьев растений и кедровой хвои незначительна по сравнению с данными [3].

Авторы выражают глубокую признательность А.И. Надеждинскому, И.С. Тырышкину, Б.Г. Агееву и В.А. Сапожниковой за помощь в разработке газоанализатора и проведении измерений.

Настоящее исследование поддержано грантом РФФИ № 373.2003.5.

1. *Бажин Н.М.* Метан в атмосфере // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1993. Т. 1. С. 381–396.
2. *Frankenberg C., Meirink J.F., Wheeler M. van, Platt U., Wagner T.* Assessing methane emissions from global space-borne observations // *Science*. 2005. V. 308. P. 1010–1014.
3. *Keppler F., Hamilton J.T.G., Braz M., Rockmann T.* Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions // *Nature (Gr. Brit.)*. 2006. V. 439. P. 187–191.
4. *Детектор метана: Техническое описание.* ИОФ РАН.
5. *Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С., Криволюцкий Н.П.* Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал // *Оптика атмосф. и океана*. 2004. Т. 17. № 8. С. 617–620.
6. *Кулаева О.Н.* Этилен в жизни растений // *Соров. образ. ж.* 1998. № 11. С. 78–84.

*V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev. Laser methanometer measurements of the methane emission by plants in aerobic conditions.*

The results of measurement of methane emission by stripped leaves of greenhouse plants and cedar needles conducted with the help of laser detector of methane based on a 1.65 μm wavelength tunable diode laser are presented. The emission was estimated via comparison of the methane concentration in room air with its concentration in a closed incubation volume containing the stripped leaves. The accumulation time varied between 10 and 300 hours.

It is shown that when measuring the methane emission by the green mass by spectrometric methods, the ethylene emission by the broken plants should be taken into account. The ethylene has absorption lines near the methane absorption lines. This was not taken into account earlier in the methane concentration measurements. The obtained rate of methane emission by the green mass is significantly lower  $(1.6–8.7) \cdot 10^{-12}$  kg/(g · h) than the reported by other researchers.