

Исследование проб пылевого аэрозоля и почв методом лазерной флуориметрии

С.Ф. Абдуллаев, Б.И. Назаров, В.А. Маслов*

*Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан
734063, г. Душанбе, Академгородок, ул. Айни, 299/1, Республика Таджикистан*

Поступила в редакцию 9.03.2011 г.

Выявлено наличие флуоресцирующих органических соединений в пылевом аэрозоле и аэрозоля антропогенного происхождения, получена информация о форме спектров флуоресценции исследованных проб. Для проб пылевого аэрозоля и пылевой фракции проб почв фактор флуоресценции составляет 0,23–0,76. Ширина линии флуоресценции на полувысоте – 70–100 нм. Выявлено наличие флуоресцирующих растворимых органических веществ (РОВ) в пылевом аэрозоле и пылевой фракции проб почв при их растворении в воде, и этот спектр по форме похож на спектр флуоресценции РОВ природных вод. Максимум флуоресценции природных вод находится в области 430–450 нм, а для лазерного флуориметра, примененного в данной работе, максимум полосы для РОВ в природной воде с учетом спектральной чувствительности регистрирующей системы составлял 450–470 нм. Изучена временная зависимость изменения флуоресценции при изучении динамики процесса растворения аэрозоля.

Ключевые слова: аэрозоль, пылевая мгла, растворимое органическое вещество, загрязнение водных сред, лазерная флуориметрия, полихроматор, азотный лазер, оптический многоканальный анализатор, пыльная буря, флуоресценция; aerosol, dust haze, soluble organic substances, water pollution, laser fluorescence, polychromator, nitrogen laser, an optical multichannel analyzer, dust storm, fluorescence.

Введение

Приводимые ниже результаты исследований получены около 20 лет назад, но по различным причинам так и не были полностью обработаны и опубликованы. Актуальность исследований осталась неизменной. Оптические методы исследования океана и атмосферы используются для решения широкого круга экологических задач [1–3]. Технологии, основанные на оптических принципах, позволяют изучать не только природные процессы, протекающие в различных пространственных и временных масштабах, но и осуществлять мониторинг антропогенных воздействий на океан и атмосферу [4–9].

Природные растворимые органические вещества (РОВ), содержащиеся в различных концентрациях во всех без исключения типах вод, имеют свойство универсальности и представляют интересный объект спектроскопии [10–15]. В процессе образования природных вод и вод различного антропогенного происхождения (сточных, технологических и т.д.) РОВ переходят в воды водоемов (морскую, речную, озерную, болотную и т.д.). В различных видах воды содержится разное количество РОВ, которые могут быть использованы в качестве естественного индикатора

для изучения процессов смешивания разных типов вод.

Как отмечается в работе [12], РОВ могут быть использованы и при исследовании таких глобальных процессов, как перенос вещества между океаном, атмосферой и литосферой. Во время пылевых эпизодов при естественном осаждении пылевых частиц происходит загрязнение водных сред региона. Это определяет интерес к созданию методов экспресс-анализа и дистанционного контроля атмосферы и водных сред. При диагностике РОВ весьма полезным является исследование флуоресценции проб пылевого аэрозоля.

В настоящей статье были поставлены следующие задачи: оценка возможности обнаружения источника образования пылевого аэрозоля методом лазерной флуориметрии; выявление наличия флуоресцирующего органического вещества в пылевом аэрозоле; получение спектров флуоресценции РОВ в составе частиц пылевого аэрозоля и сравнение их со спектрами флуоресценции РОВ природных вод. Для достижения этих целей использован метод лазерной флуориметрии с калибровкой по спектру комбинационного рассеяния (КР) воды. Измерения спектров флуоресценции проводились в лаборатории спектроскопии водных сред кафедры оптики и волновых процессов МГУ им. М.В. Ломоносова.

Для изучения флуоресценции растворенного пылевого аэрозоля в воде использовалась экспериментальная установка (рис. 1) на базе азотного лазера

* Сабур Фузайлович Абдуллаев (sabur.f.abdullaev@gmail.com); Бахрон Исломович Назаров (systemavto@rambler.ru); Владимир Анатольевич Маслов (vamaslov@inbox.ru).

и оптического многоканального анализатора (ОМА), созданная ранее в лаборатории лазерной спектроскопии водных сред МГУ им. М.В. Ломоносова.

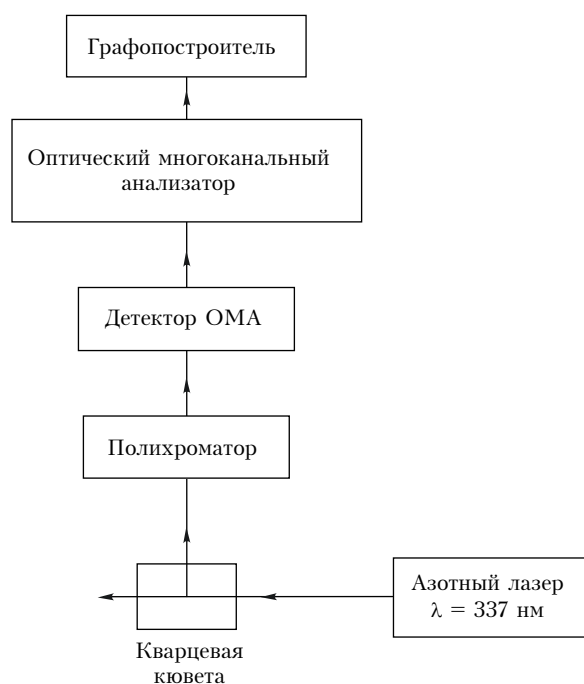


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования флуоресценции РОВ пылевого аэрозоля

Для возбуждения флуоресценции проб и КР воды использовалось излучение азотного лазера ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм, мощность $P = 20$ кВт в импульсе длительностью $\tau = 8$ нс, частота повторения импульсов до 1 кГц). Водная взвесь проб пылевого аэрозоля (или пылевая фракция проб почвы) в кварцевой кювете или подложка с твердой фракцией пылевого аэрозоля (атмосферного аэрозоля) помещались перед входной щелью полихроматора. Спектры флуоресценции регистрировались в режиме параллельного детектирования оптическим многоканальным анализатором Plasma Monitor модель 1541 фирмы PARC (США), имеющим 500 спектральных каналов и дисперсию 0,37 нм на канал.

Известны трудности, связанные с калибровкой спектрометров (флуориметров, КР-спектрометров) для количественного анализа. Эти трудности многократно возрастают и становятся практически непреодолимыми при переходе к дистанционному зондированию. Действительно, величина экосигнала, регистрируемого приемником лидара, зависит от целого ряда факторов: гидрооптических характеристик, условий прохождения лазерного пучка и экосигнала через поверхность, геометрии зондирования, параметров передатчика (лазера) и приемки лидара. Если задачей зондирования является определение выбранного компонента среды, то необходим строгий учет всех перечисленных выше факторов, что в дистанционном варианте практически невозможно.

Выходом из положения может быть использование какого-либо сигнала сравнения, исходящего из

среды, определяемого тем же световым полем в среде, что и полезный сигнал, и мало зависящего от состояния среды [12]. При лазерном зондировании атмосферы в качестве такого сигнала сравнения часто используется стоксов компонент КР света в азоте, концентрация которого в воздухе — величина известная и считается постоянной [13]. Аналогично этому при лазерном зондировании водных сред в качестве внутреннего репера может быть использован сигнал КР воды. Использование КР воды в качестве внутреннего репера было запатентовано в США в 1974 г., для контроля содержания нефтепродуктов в воде, протекающей по трубе. В.В. Фадеевым [12] был впервые применен метод внутреннего репера (калибровка флуоресценции по КР воды) в натуральных экспериментах и получены спектры флуоресценции фитопланктона с калибровкой по КР воды — как в пробах, так и дистанционно.

Пробы почв были собраны 2 октября 1990 г. Места сбора проб почв (1–6) и пробы пылевого аэрозоля (7) указаны на рис. 2, а их описание приведено в табл. 1.

Для анализа отбирался верхний (1–2 см) слой почвы с участка 40×40 см. В лабораторных условиях образец очищался от крупнообломочных включений и корней. Оставшаяся часть просеивалась через сито с сеткой 1 мм и упаковывалась для хранения и исследования в стеклянной посуде.

Пыльная буря 15 октября 1990 г. была последней сильной пыльной бурей вплоть до настоящего времени, продолжалась 1 сут и привела к резкому снижению дневной температуры воздуха. В райцентре Айвадж (пустыня 15 км южнее пос. Шаартуз) скорость ветра достигла 28 м/с (порывами до 34 м/с), в Шаартузе 18–20 м/с. Горизонтальная дальность видимости в Айвадже понижалась до 0,2 км, в Шаартузе и Душанбе — до 0,5 км. Из-за орографии местности пылевой аэрозоль заносился также с территории Туркмении и Узбекистана.

Пробы пылевого аэрозоля были собраны 15 октября с 8:00 (в течение 10 ч) в период пыльной бури двумя способами: 1) пятикаскадным импактором на поверхность германиевых подложек [16]; 2) естественным осаждением на поверхности полиэтиленовой пленки площадью 20 м². В декабре 1990 г. пробы были привезены в МГУ для проведения исследования. Для приготовления образцов, использовавшихся для измерения спектров флуоресценции, 10 мг твердой фракции каждой пробы почвы или пылевого аэрозоля растворялись в бидистиллированной воде. Измерение спектров флуоресценции образцов производилось через 30 мин после приготовления водных растворов проб. Всего получено более 50 спектров флуоресценции РОВ проб.

Для определения района, в котором происходит формирование облака пыльной бури, были исследованы пробы почв из разных районов, расположенных по пути распространения бури. Результаты сравнивались со спектрами пылевого аэрозоля, собранного во время пыльной бури. Как видно из спектра (рис. 3), максимум флуоресценции для всех проб находится в области 470 нм.



Рис. 2. Карта сбора проб почв и пылевого аэрозоля

Таблица 1

Описание проб почв и пылевого аэрозоля

№ пробы	Местность	Широта	Долгота	Высота, м
1	Восточные холмы, г. Душанбе, база ФТИ АН РТ	38°33'12"	68°51'37"	866
2	пос. Охтог северо-восточнее г. Душанбе («белая» пыль)	38°34'04"	68°51'24"	895
3	пустыня Шаартуз	37°00'58"	68°03'28"	324
4	вблизи источника пустыня Шаартуз	37°01'58"	68°04'28"	334
5	красные холмы Кабодиенского района («розовая» пыль)	37°39'44"	68°08'38"	507
6	пустыня Шаартуз	37°01'58"	68°03'28"	304
7	Пыль, полученная естественным осаждением при пыльной буре	38°33'12"	68°51'37"	866

Фактор флуоресценции определяется по формуле

$$\Phi = I_{FL}/I_{RS},$$

где I_{FL} — интенсивность максимума флуоресценции, I_{RS} — интенсивность комбинационного рассеяния воды.

На рис. 3 изображены спектры флуоресценции образцов РОВ, полученных растворением проб пылевого аэрозоля и проб почв в бидистиллированной воде при одинаковых концентрациях (0,16 мг/мл H_2O) твердой фракции проб.

После приготовления раствора проб в воде по истечении 30 мин были измерены их спектры флуоресценции. При этом содержание флуоресцирующей фракции, а следовательно, и интенсивность флуоресценции, оказались различными в зависимости от типа пробы. Было установлено, что интенсивность

полосы комбинационного рассеяния воды (около 380 нм) для всех проб имеет одинаковую величину, а интенсивности флуоресценции в области 470 нм существенно отличаются друг от друга. Из рис. 3 видно, что наиболее близкими по интенсивности флуоресценции к пробе пылевого аэрозоля оказались пробы, собранные в пустыне Шаартуз (проба 4 и 6). Очевидно, что в этих пробах содержание органических веществ близко к их содержанию в пробе аэрозоля. Это дает основание считать, что в состав аэрозоля пыльной бури 15 октября 1990 г. главный вклад вносился пустынным аэрозолем в атмосфере над Шаартузом. Таким образом, метод лазерной флуориметрии позволяет выделять наиболее вероятный источник пылевой бури (пылевой мглы). Для этого необходимо иметь пробы пылевых фракций почвы, собранные по пути распространения пыльной бури или пылевой мглы от реального источника до Душанбе.

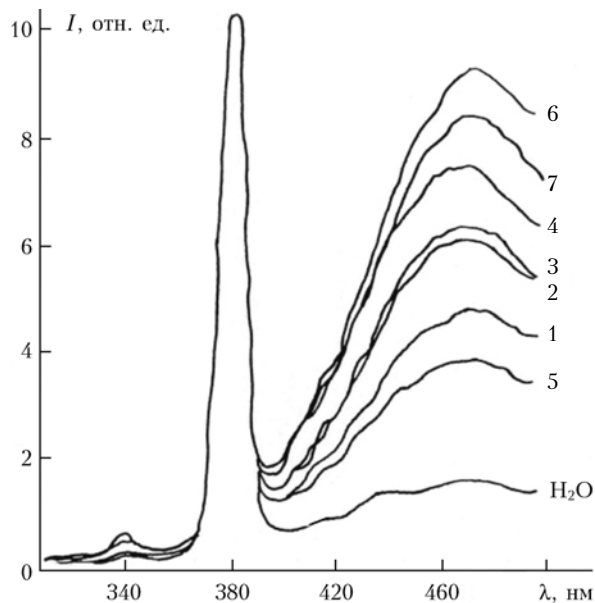


Рис. 3. Спектр флуоресценции проб почв (1–6) и проб пылевого аэрозоля (7) при одинаковых концентрациях (0,16 мг/мл H_2O)

Для проб пылевого аэрозоля и пылевой фракции проб почв флуоресценции, приведенный на рис. 3, составляет 0,23–0,76, полуширина линии флуоресценции – 70–100 нм. При растворении проб пылевого аэрозоля и проб почвы в воде обнаружены флуоресцирующие РОВ (кривая 7 на рис. 3), причем их спектры флуоресценции по форме похожи на спектры флуоресценции РОВ природных вод [12]. Максимум флуоресценции природных вод находится в области 430–450 нм [12–14], а полученный нами с использованием лазерного флуориметра максимум флуоресценции РОВ проб пылевого аэрозоля и почвы расположен в области 450–470 нм.

Для выяснения зависимости фактора флуоресценции Φ от концентрации пыли в воде и определения порога обнаружения пылевого аэрозоля флуоресцентным методом были измерены спектры флуоресценции пылевых частиц в воде, полученные путем разбавления их дистиллированной водой. Наши результаты показали, что минимальный уровень обнаружения пылевого аэрозоля в воде флуоресцентным методом составляет 1,2 мкг/мл H_2O при отношении сигнал-шум, равном 20. Зависимость фактора флуоресценции от концентрации частиц оказалась почти линейной (рис. 4).

Для подтверждения того факта, что пылевые частицы разных районов содержат разное количество растворимых флуоресцирующих веществ, был проведен особый эксперимент. На рис. 5, а приведены спектры флуоресценции РОВ образцов, полученных растворением в воде пробы естественного пылевого аэрозоля, собранной при пылевой буре 15 октября 1990 г. (проба 7) при различных концентрациях частиц. Спектры флуоресценции проб РОВ почв (пробы 1–6) измерялись при различных концентрациях частиц пыли в воде (рис. 5, б). Результаты представлены также в табл. 2.

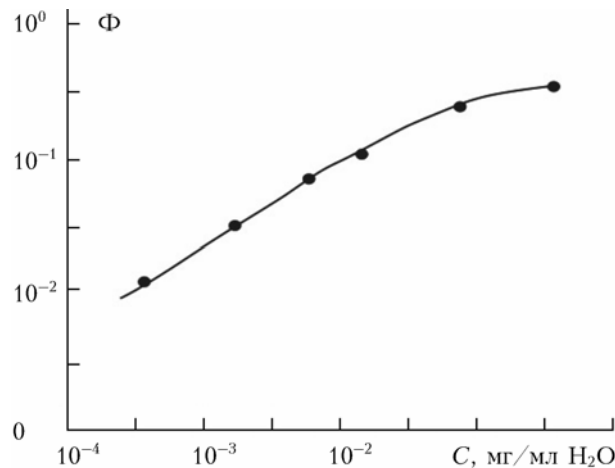


Рис. 4. Фактор флуоресценции при оценке порога обнаружения

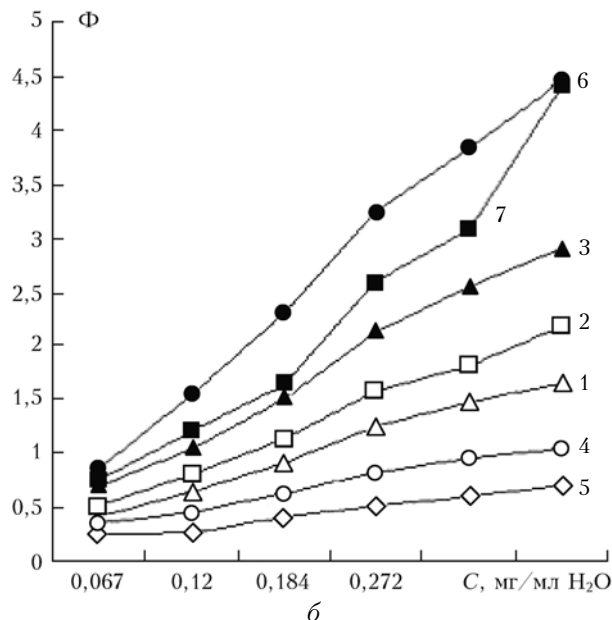
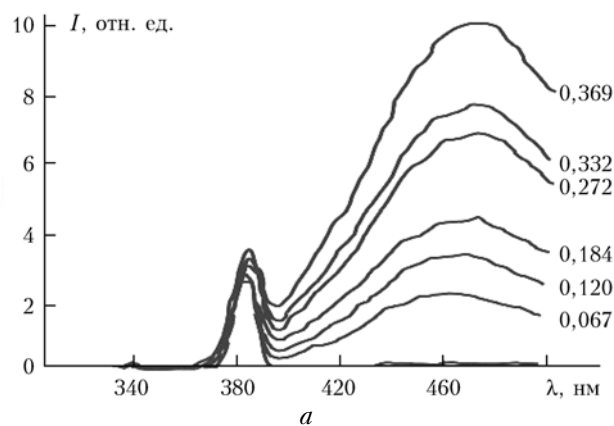


Рис. 5. Спектр флуоресценции РОВ естественного пылевого аэрозоля, собранного при пылевой буре 15 октября 1990 г. при различных концентрациях (а); концентрационная зависимость фактора флуоресценции для всех проб (б)

Как отмечалось выше, при естественном осаждении частиц пылевого аэрозоля на поверхность

Таблица 2

Факторы флуоресценции РОВ почвенного (1–6) и пылевого аэрозоля (7) в воде при различных концентрациях

C, мг/мл	№ пробы						
	1	2	3	4	5	6	7
0,067	0,41	0,52	0,70	0,35	0,25	0,85	0,75
0,120	0,65	0,81	1,05	0,45	0,26	1,55	1,21
0,184	0,92	1,13	1,50	0,63	0,42	2,30	1,63
0,272	1,26	1,58	2,12	0,82	0,51	3,25	2,59
0,332	1,48	1,82	2,55	0,96	0,60	3,83	3,08
0,369	1,65	2,18	2,91	1,05	0,71	4,45	4,41

водоемов после пыльной бури (пылевой мглы) происходит их загрязнение. Изучена динамика процесса растворения органических соединений пылевого аэрозоля (рис. 6, а).

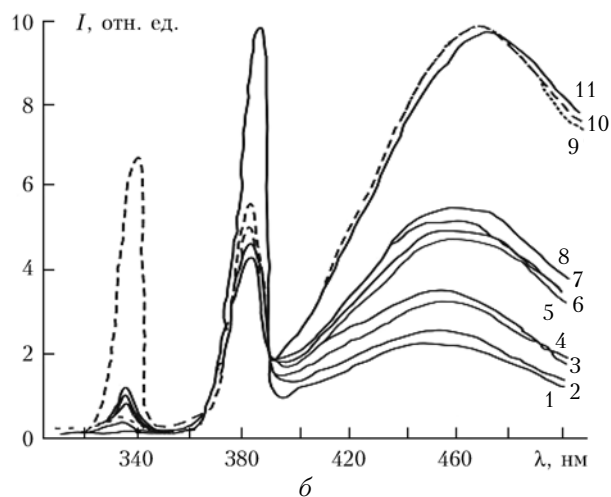
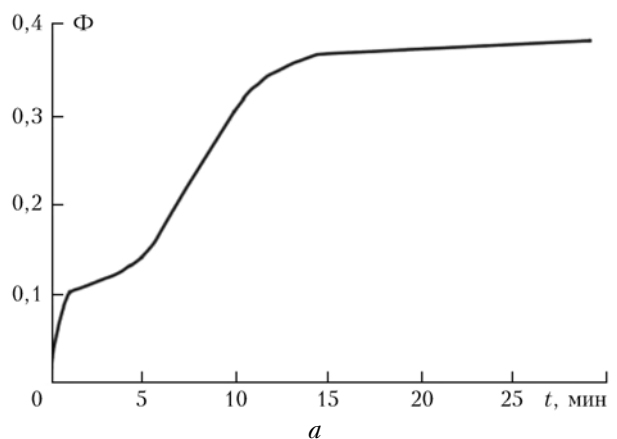


Рис. 6. Динамика процесса растворения в воде естественного пылевого аэрозоля, собранного в результате пылевой мглы 15 октября 1990 г. (а); спектр флуоресценции РОВ естественного пылевого аэрозоля при естественном (1–8 мин) и вынужденном растворении (9–11 мин) (б)

Для этого спектры флуоресценции РОВ изучавшейся пробы (проба 7) измерялись многократно вплоть до достижения насыщения флуоресценции в течение 30 мин после приготовления. Установлено, что при попадании частиц пыли в воду вначале

происходит резкое линейное возрастание, а в последующие 15 мин – более медленное нелинейное увеличение фактора флуоресценции с последующим достижением насыщения. Нелинейный ход зависимости Φ от времени ($t < 15$ мин) связан, по-видимому, с тем, что в данный момент в исследуемом объеме пробы происходит нелинейное межмолекулярное взаимодействие растворенного в воде вещества аэрозоля с молекулами воды при естественном диффузионном перемешивании.

Для оценки влияния вынужденного перемешивания проведены дополнительные эксперименты. Спектры флуоресценции РОВ измерялись при естественном осаждении в течение 8 мин (кривые 1–8 на рис. 6, б), а затем производилось интенсивное перемешивание воды с пробой пылевого аэрозоля. При этом происходило резкое изменение картины спектра флуоресценции РОВ. Наблюдались резкое увеличение интенсивности флуоресценции РОВ в области 420–500 нм и рэлеевского рассеяния вблизи 340 нм, а также спад интенсивности полосы комбинационного рассеяния воды при длине волны около 380 нм. Такое поведение может быть обусловлено резким изменением концентрации флуоресцирующих частиц в исследуемой пробе в процессе перемешивания и осаждения, а также вынужденным межмолекулярным взаимодействием молекул воды и частиц аэрозоля. Во втором случае происходит некоторое перераспределение энергии возбужденных состояний. При этом максимум флуоресценции сдвигается в длинноволновую область спектра.

Нами исследованы также спектры флуоресценции (рис. 7) твердой фракции проб пылевого аэрозоля, собранных на подложках из германия многокас-

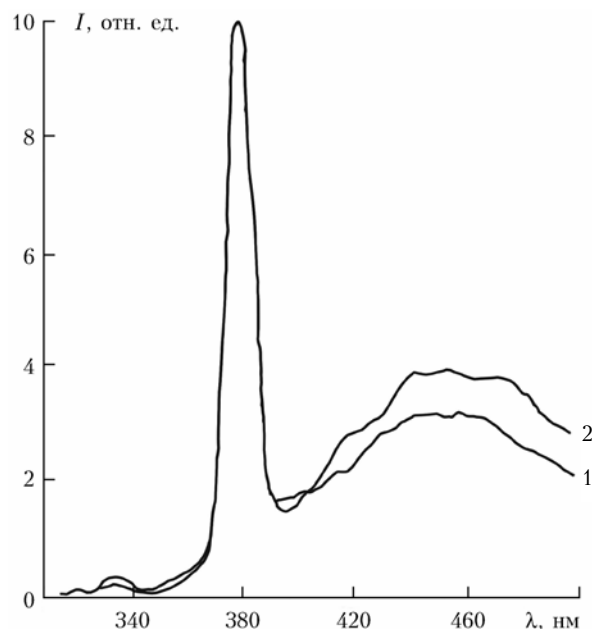


Рис. 7. Спектр флуоресценции твердой фракции проб пылевого аэрозоля, собранных на подложках из германия многокаскадным импактором в период пылевой мглы 15 октября 1990 г. (кривая 1), и проб атмосферного аэрозоля, собранных в окрестности г. Душанбе (кривая 2)

кадным импактором в период пылевой мглы 15 октября 1990 г. (кривая 1), а также проб атмосферного аэрозоля, собранных в окрестности г. Душанбе (кривая 2).

Во всех сериях измерений наблюдалась также флуоресценция твердых фракций проб аэрозолей. Из этого следует, что частицы аэрозоля флуоресцируют и в твердой фракции и возможно проведение дистанционного флуориметрического измерения концентрации органических веществ в атмосфере [17].

В заключение перечислим полученные результаты.

1. Обнаружены флуоресцирующие органические соединения в пылевом аэрозоле и в пробах почв, собранных по пути распространения пыльных бурь, получены спектры флуоресценции исследованных проб.

2. Изучен временной ход изменения флуоресценции при анализе динамики процесса растворения аэрозоля.

3. Метод лазерной флуориметрии позволяет: проводить экспресс-анализ загрязнения водных сред в период пыльной бури (пылевой мглы); идентифицировать наиболее вероятный по географии источник пыльной бури из нескольких возможных при наличии проб почв по пути распространения пылевой мглы.

Авторы приносят искреннюю благодарность профессору В.В. Фадееву и доценту С.В. Пацаевой за огромную помощь как в подготовке и проведении эксперимента, так и в обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ, проект Т-1688.

1. *Межес Р.* Применение лазеров для дистанционного зондирования в аналитических целях // Аналитическая лазерная спектроскопия / Под ред. М. Кузякова. М.: Мир, 1982. С. 325–448.
2. *Valeur B.* Molecular Fluorescence Principles and applications. Wiley, 2001. 399 p.
3. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. Kluwer, 1999. 722 p.
4. *Крикун В.А.* Метод и аппаратные комплексы для исследования воздействия атмосферного аэрозоля на биооптические параметры морской воды: Дис. ... д.ф.-м.н. Владивосток, 2008. 140 с.
5. *Burikov S.A., Dolenko T.A., Fadeev V.V., Sugonyayev A.V.* New Opportunities in the Determination of Inorganic Compounds in Water by the Method of Laser Raman Spectroscopy // Laser Phys. 2005. V. 15, N 8. P. 1–5.

6. *Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S., Starokurov Yu., Yuzhakov V.* Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water-ethanol systems // Mol. Phys. 2010. V. 108, N 18. P. 2427–2436.
7. *Горшкова О.М., Пацаева С.В., Федосеева Е.В., Шубина Д.М., Южаков В.И.* Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 31–37.
8. *Kalbitz K., Schwesig D., Schmerwitz J., Kaiser K., Haumaier L., Glaser B., Ellerbrock R., Leinweber P.* Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation // Soil Biol. & Biochem. 2003. V. 35, N 8. P. 1129–1142.
9. *Shubina D., Fedoseeva E., Gorshkova O., Patsaeva S., Terekhova V., Timofeev M., Yuzhakov V.* The «blue shift» of emission maximum and the fluorescence quantum yield as quantitative spectral characteristics of dissolved humic substances // EARSLe Proc. 2010. V. 9, N 1. P. 13–21.
10. *Глушков С.М., Фадеев В.В., Чубаров В.В.* Лазерные спектрометры для диагностики оптических примесей в природных водах // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7, № 4. С. 464–474.
11. *Клышко Д.Н., Фадеев В.В.* Дистанционное определение концентрации примесей в воде методом лазерной спектроскопии с калибровкой по комбинационному рассеянию // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238, № 2. С. 320–323.
12. *Фадеев В.В.* Лазерная спектроскопия водных сред: Дис. ... д.ф.-м.н. М.: МГУ, 1983. 455 с.
13. *Чубаров В.В.* Определение органических примесей в воде методом лазерной флуориметрии с калибровкой по комбинационному рассеянию света: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984. 28 с.
14. *Пацаева С.В., Фадеев В.В., Филиппова Е.М., Чубарова В.В., Южков В.И.* Изменение полосы флуоресценции природного растворенного органического вещества в воде под воздействием лазерного ультрафиолетового излучения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. 1991. Т. 32, № 4. С. 76–80.
15. *Пацаева С.В., Фадеев В.В., Филиппова Е.М., Чубаров В.В.* Влияние температуры и ультрафиолетового излучения на спектр люминесцентные характеристики РОВ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. 1991. Т. 32, № 6. С. 71–75.
16. *Назаров Б.И., Салиев М.А., Абдуллаев С.Ф.* Многокаскадный импактор с однородным осаждением аэрозольных проб на плоскости импакции // Изв. АН Тадж. ССР. 1987. № 2. 17 с. Деп. ВИНТИ 10.10.87.
17. *Абдуллаев С.Ф., Назаров Б.И., Маслов В.А.* Изучение пылевого аэрозоля методом лазерной флуориметрии // XVII Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» 28 июня – 1 июля 2011 г. Томск, 2011. С. 45–48.

S.F. Abdullaev, B.I. Nazarov, V.A. Maslov. Investigation of samples of the dust aerosol and soils by the laser fluorimetry method.

Based on the presence of fluorescent organic compounds in dust aerosols and anthropogenic aerosols, we have obtained information about the shape of the fluorescence spectra of samples. For samples of dust aerosols and dust fraction soil fluorescence factor is 0.23–0.76. Line width at fluorescence half maximum is 70–100 nm. The presence of fluorescent DOM in dust aerosol and dust fraction soil samples during their dissolution in water and their spectrum shape is similar to the fluorescence spectrum of DOM in natural waters. Maximum fluorescence of natural waters located in the region 430–450 nm and the laser fluorometer, applied in this study, the maximum bandwidth for the DOM in natural water with the spectral sensitivity of the detection system was 450–470 nm. The time dependence of fluorescence in studying the dynamics of the dissolution of aerosol is investigated.