

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნანა ხუნდაძე

**სხვადასხვა ტიპის მერქნის შემცველი საწვავის წვლილი ჰაერის
დაბინძურებაში და მათი კონტროლი ლევოგლუკოზანის იზოტოპური
თანაფარდობის შესწავლის საფუძველზე**

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიური ექსპერტიზა

ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის მაგისტრის (ქიმიური ექსპერტიზის სპეციალობით)
აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელი: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, საქართველოს
მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი ბეჟან ჭანკვეტაძე

დოქტორი იულია გენში

თბილისი,

2019 წელი

Contents

აბსტრაქტი	3
1. შესავალი	5
1.1 მოტივაცია და კვლევის მიზნები.....	5
1.2. ბიომასების წვა და მისი უარყოფითი გავლენა.....	7
1.3. ბიომასის წვის მოლეკულური მარკერი- ლევოგლუკოზანი.....	10
1.4. ლევოგლუკოზანის ქიმიური სტაბილურობა.....	12
სტაბილური იზოტოპების გამოყენების კონცეფცია.....	16
1.5. ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობა	16
1.6. კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი.....	18
1.7. იზოტოპური „ნახშირწყალბადის საათის“ განტოლება	18
1.8. საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპური შედგენილობა.....	19
1.9. ლიგნიტის იზოტოპური შედგენილობა.....	22
2. ექსპერიმენტული მეთოდი.....	23
2.1. წყაროს ბიომასის წვის აეროზოლის ნიმუშების აღება.....	23
2.2. იზოტოპების თანაფარდობების გაზომვა	25
2.2.1. ნიმუშების წინასწარი მომზადება	26
2.2.2. თერმული დესორბცია - ორ განზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფი - იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრი (TD-2DGC-IRMS).....	29
2.3. ექსპერიმენტში გამოყენებული ხელსაწყოს სქემატური აღწერა (ინსტრუმენტაცია).....	30
2.3.1. მეთოდი და პროცედურა.....	33
2.4. ხარისხის კონტროლის შეფასება	38
2.4.2. მეთოდის ვალიდაცია	38
3. შედეგები და განხილვა.....	39
3.1. ლევოგლუკოზანის სტაბილური ნახშირბადის იზოტოპის გაზომვა წყაროს აეროზოლის ნაწილაკებში.....	39
3.2. ნიმუშებში საერთო ნახშირბადის $\delta^{13}C$ გაზომვები.....	41
3.3. $\delta^{13}C$ გაზომვები საწყისი მცენარეული მასალისთვის და ექსტრაგირებული ჰოლოცელულოზასთვის.	43
დასკვნა.....	47
ბიბლიოგრაფია	49

აბსტრაქტი

შიდა გათბობა, როგორც ბიომასის წვის ერთ-ერთი ფორმა, არის დაბინძურების უმნიშვნელოვანესი წყარო, რომელიც უტოლდება გამონახობით მიღებულ დაბინძურებას. რადგან ამ პროცესს ადგილი აქვს, იქ სადაც ადამიანები ცხოვრობენ და იმ დროს, როდესაც ისინი სახლში არიან, ამიტომ ძალიან საშიშია ჯანმრთელობისთვის. ასეთი ტიპის დაბინძურების შესამცირებლად, აუცილებელია, წყაროს დეტალური აღწერა და შესწავლა. იზოტოპური ანალიზი არის ინოვაციური მეთოდი წყაროს გადანაწილების შესასწავლად. ამ კონცეფციის უკან დგას ის ფაქტი რომ სტაბილურ იზოტოპებს შეუძლიათ მოგვცენ დამატებითი ინფორმაცია აეროზოლების შესახებ, იზოტოპების ორი უმნიშვნელოვანესი თვისების გათვალისწინებით: წყაროს „თითისანაბეჭდი“ და ქიმიური პროცესის „ნაკვალევი“.

ბიომასის წვის სპეციფიკური მარკერის, ლევოგლუკოზანის, იზოტოპური თანაფარდობის შესწავლა გამოიყენება ერთობლივად: ლაბორატორიული კინეტიკურ-იზოტოპური ეფექტის შესწავლის საფუძველზე, ^{13}C იზოტოპებზე დაკვირვებით ემისიის წყაროსა და გარემოში, ასევე ლაგრანჟის მოდელირების საფუძველზე.

უკანაკსნელმა კვლევებმა აჩვენა, რომ იზოტოპური თანაფარდობის ცოდნა გადამწყვეტია მონაცემების სანდო ინტერპრეტაციისთვის. აღნიშნული კვლევის მიზანი იყო კიდევ ერთხელ გაეფართოვებინა ცოდნა ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის შესწავლასა და გამოყენებაზე.

წინამდებარე ნაშრომში, შესწავლილი იქნა ლევოგლუკოზანის სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობა 18 განსხვავებული ბიომასის საწვავი ნიმუშის დაწვის პროდუქტებში (შიშველთესლოვნები და ფარულთესლოვნები, სიმინდის ტარო და ქვანახშირი). ნაერთის იზოტოპური გაზომვები ჩატარდა თერმული დესორბციის ერთეულისა და ორგანოზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფის მეშვეობით, რომელიც დაკავშირებული იყო იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტომეტრთან.

ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობა C3 ტიპის ნიმუშებში მერყობდა -23.6 to -21.7% , რომელიც მცირედ აღემატებოდა მნიშვნელობებს შიშველთესლოვნებისთვის. ყავისფერი ქვანახშირის შემთხვევაში იზოტოპური მნიშვნელობა იყო შედარებით მაღალი (-19%), ვიდრე

C3 ტიპის მცენარეებისთვის, რაც ხაზს უსვამდა მძიმე მცენარეული ნარჩენის არსებობას ქვანახშირში. გარდა ამისა, ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობა აღმოჩნდა -12.9‰ სიმინდის დაწვის შედეგად მიღებულ ნიმუშში, როგორც მოსალოდნელი იყო C4 ტიპის მცენარისგან. საერთო ნახშირბადის იზოტოპურმა გაზომვებმა აეროზოლში აჩვენა განსხვავებული მნიშვნელობები, როგორც C3 ტიპის მცენარეებისთვის და ქვანახშირის ნიმუშებისთვის (-27.2 -დან -23.7‰ -მდე), ასევე C4 მცენარეებისთვის (-13.8‰), რომელიც იყო კარგ შესაბამისობაში საწყის ნიმუშებთან.

გარდა ამისა, გაიზომა ჰოლოცელულოზის, როგორც საწყისი მასალის, იზოტოპური განაწილება და აღმოჩნდა რომ $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობა იყო -27.5‰ (C3 მცენარეებისთვის) და -10.9‰ (C4 მცენარეებისთვის). რაც შეეხება იზოტოპურ ფრაქციონირებას ცელულოზასა და ლევოგლუკოზანს შორის, საშუალო მნიშვნელობა წარმოადგენდა 1.94‰ .

ეს შრომა ხელს უწყობს ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის გამოყენების გაფართოებას, რაც აუცილებელია ბიომასის წვის შედეგად მიღებული აეროზოლების წარმოშობის განსაზღვრისათვის.

1. შესავალი

1.1 მოტივაცია და კვლევის მიზნები.

როგორც ბიომასის წვის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი სახე, საცხოვრებელი ადგილების გათბობის სისტემის მიერ გამოშვებული დაბინძურება შეიძლება შევადაროთ სამანქანო საცობის დროს არსებულ დაბინძურების დონეს. გერმანიაში დაახლოებით 12 მილიონი ბუხარი გამოყოფს სწორედ იმ რაოდენობის ნივთიერებას, რასაც მთლიანი საგზაო მოძრაობა. უკანასკნელი პერიოდის განმავლობაში შემის ღუმელი საკმაო პოპულარობით სარგებლობს. სამწუხაროდ, ღუმელი იმ დროს ანთია, როდესაც ადამიანები სახლში არიან და შესაბამისად, ნეგატიური ზეგავლენა აქვს მათ ჯანმრთელობაზე. ემისიის ინტენსივობის შემცირება ძლიერი ინტერესის საგანია, ამიტომაც მნიშვნელოვანია გამოყოფის ზუსტი წყაროს დადგენა. ამ მხრივ შესაძლებელი იქნება გავიგოთ რა წვლილი შეაქვს კონკრეტულ ემისიის წყაროს დაბინძურების დონეში. წყაროს დადგენის პროცესში მნიშვნელოვანი მეთოდია წყაროების სპეციფიკურ მარკერთა კომბინირებული ქიმიური ანალიზი რეცეპტორების მოდელის გაანგარშებით. გასული ათწლეულების განმავლობაში მონოსაქარიდების ანჰიდრიდები - ლევოგლუკოზანი, მანოზა და გალაქტოზა მოექცნენ მნიშვნელოვანი ყურადღების ქვეშ, როგორც სპეციფიკური მარკერები ბიომასის წვის პროდუქტებისათვის. მათი წარმოქმნა ხდება მხოლოდ ცელულოზას და ჰემიცილულოზას თერმული დაშლის შედეგად. ლევოგლუკოზანი დიდი ხნის განმავლობაში ინერტულად მიიჩნეოდა და შესაბამისად, მისი მაღალი ემისიის ფაქტორების გამო, გამოიყენებოდა ქიმიური მასის ბალანსის წყარო-რეცეპტორ მოდელირებაში. ახლახან აღმოჩნდა, რომ იგი ატმოსფეროში OH-ის დახმარებით იშლება. ეს და ის ფაქტი, რომ ემისიის სიძლიერე დამოკიდებულია წვის პირობებზე წარმოქმნის გარკვეულ უზუსტობებს იმ შემთხვევისათვის, როდესაც წყაროს დადგენისას ვიყენებთ მხოლოდ და მხოლოდ კონცენტრაციის გაზომვას.

ბიომასის წვის აეროზოლის წყაროს დადგენის პროცესი მეტი სიზუსტით ჩატარდება თუ გამოვიყენებთ ლევოგლუკოზანის სტაბილური ნახშირბადის იზოტოპებს. ემისიის პროცესში ლევოგლუკოზანს გააჩნია წყაროსთვის სპეციფიკური იზოტოპური შედგენილობა, რომელსაც „იზოტოპური ანაბეჭდი“ ეწოდება. უფრო მეტიც, მისი ქიმიური ფოტოოქსიდაცია იწვევს

იზოტოპურ ფრაქციონირებას კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის გამო (KIE), რომელიც სპეციფიკურია თითოეული რეაქციისათვის („იზოტოპური ნაკვალევი“). აქედან გამომდინარე, საკმაოდ ზუსტად შეიძლება დადგინდეს ლევოგლუკოზანის იზოტოპის და შესაბამისად, ღუმელის კვამლის ფოტოქიმიური ასაკი (PCA). ფოტოქიმიური ასაკის, იზოტოპური ანალიზისა და ტრანექტორიისა და ქარზე დაფუძნებული მოდელირების შეფასების ორი დამოუკიდებელი მიდგომის კომბინაცია გვაძლევს დამატებით ინფორმაციას მნიშვნელოვანი ორგანული ნაერთების განაწილების, წარმოშობის წყაროებისა და აეროზოლების გადატანის შესახებ.

ლევოგლუკოზანის იზოტოპური შედგენილობის გამოკვლევა აეროზოლში, რომელიც C3 მცენარეების წვისგან წარმოიქმნება [Sang et al. EST2012], აგრეთვე კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის შეფასება ფოტოდაჟანგვის რეაქციისთვის [Sang et al. GRL2016], ტარდებოდა ორგანოზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფის გამოყენებით, რომელიც შეუღლებული იყო იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრთან (TD-2DGC-IRMS) [Sang et al. EST2012, Gensch et al EST2018]. პირველად დაინერგა, ლაგრანჟის ნაწილაკების დისპესიული მოდელი (FLEXPART), ლევოგლუკოზანის იზოტოპური შედგენილობის გამოკვლევასთან ერთად, რათა შესწავლილი ყოფილიყო ბიომასის წვის შედეგად წარმოქმნილი აეროზოლების ასაკი. მოგვიანებით, ბეტაკნორტმა (სამაგისტრო ნაშრომი, 2019), შეისწავლა, თუ რა წვლილი შეაქვს ადგილობრივ შიდა გათბობას აეროზოლების კონცენტრაციაში ზამთრის პერიოდში, რასაც შემდეგ ადარებდა ნაწილაკების ატმოსფერულ მოძრაობას. ორივე კვლევამ აჩვენა, რომ ლევოგლუკოზანის წყაროს დეტალური დახასიათება ძალიან მნიშვნელოვანია ატმოსფერული აეროზოლების ზუსტი დახასიათებისთვის.

პროექტის ძირითადი მიზანია, გაიზარდოს ცოდნა ლევოგლუკოზანის ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობის შესახებ, აეროზოლების წარმოშობის წყაროს აღწერისთვის, რომელიც დაიწყო 2012 წელს სენგმა იულიხის კვლევით ცენტრში (Sang et al. [EST2012]). ამ მიზნით, ლევოგლუკოზანი იზოტოპურად შესწავლილი იყო, სხვადასხვა ტიპის ევროპული მყარი საწვავის (რომელიც გამოყენებულია შიდა გათბობისთვის) დაწვის შედეგად მიღებულ აეროზოლებში.

კვლევაში გამოყენებული ნიმუშები შეიძლება დავყოთ შემდეგ სამ ჯგუფად: C3 მცენარეები (შიშველთესლოვნები და ფარულთესლოვნები), C4 მცენარეები (სიმინდის ტარო) და ყავისფერი ქვანახშირის ორი ნიმუში (გერმანული და ლიტვური), რომელიც შეიცავს ცელულოზას ნარჩენს.

ასევე შესასრულებელი იყო გარკვეული ამოცანები:

- საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობა
- ჰოლოცელულოზის, როგორც საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპური შემადგენლობა
- საწყისი მყარი საწვავის იზოტოპური შედგენილობა.

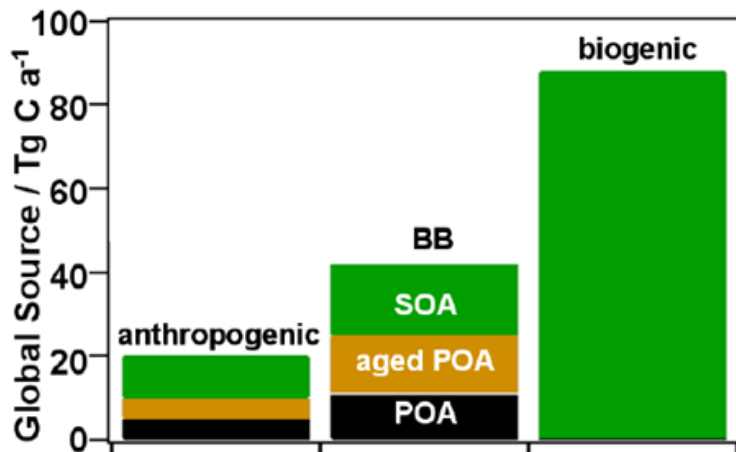
1.2. ბიომასების წვა და მისი უარყოფითი გავლენა.

ატმოსფეროში, როგორც აირად ისე მყარ მდგომარეობაში მყოფ ორგანულ ნაერთებს აქვთ უარყოფითი ეფექტი ჰაერის დაბინძურების ხარისხზე, ადამიანის ჯანმრთელობაზე და კლიმატზე. ბიომასების წვა წარმოადგენს ასეთი ორგანული ნაერთების უმნიშვნელოვანს წყაროს და შეაქვს უდიდესი წვლილი ატმოსფერული პირველადი აეროზოლების წარმოებაში. ორგანულ ნაერთებს, რომლებსაც აქვთ როგორც ბიოგენური ისე ანთროპოგენური საწყისები, გამოთავისუფლდებიან ან პირველადი ორგანული ნაერთების სახით ან ფორმირდებიან მეორად ორგანულ აეროზოლებად. ბიომასების წვის შედეგად ასევე გამოიყოფა აქროლადი ორგანული ნაერთები, რომლებიც NO და NO₂-ის თანდასწრებით წარმოქმნიან ოზონს, რომელიც საშიშია ადამიანის ჯანმრთელობისთვისა და ბიოტოპებისთვის. სხვა აირების კონცენტრაცია, რომლებიც კვალის სახით არსებობენ ატმოსფეროში, იზრდება ბიომასების წვის შედეგად. პირდაპირი გზით გამოყოფილი აქროლადი ორგანული ნაერთები და

პირველადი ორგანული აეროზოლები, შემდგომში ატმოსფეროში განიცდიან გარდაქმნებს, რის შედეგადაც მიმდინარეობს მეორადი ორგანული აეროზოლების ფორმირება. ორგანული ნაერთები განიცდიან ტრანსპორტირებისა და დალექვის პროცესებს, ასევე გარდაქმნებს დაჟანგვის შედეგად. ნაწილაკებს აქვთ პირდაპირი რადიაციული ეფექტი, მზის რადიაციის შთანთქმისა და გამოსხივების გამო. უფრო მეტიც, ისინი მონაწილეობენ ღრუბლების ფორმირებაში, რომელიც უკვე არაპირდაპირ მოქმედებენ რადიაციულ ბალანსზე. ამ ყველაფრის გათვალისწინებით ორგანული ნაერთები უარყოფითად მოქმედებენ კლიმატზე, ჯანმრთელობასა და ჰაერის სისუფთავის ხარისხზე.

ბიომასების წვას შეიძლება მოვაკუთვნოთ ბუნებრივი და ადამიანის მიერ გაჩენილი ხანძრები: ტყეების, საასოფლო სამეურნეო მიწების ხანძრები, ასევე შიდა გათბობა/საჭმლის მომზადება. ჰოლკოსტმა 2009 წელს აჩვენა, რომ ბიომასის წვის შედეგად გამოიყოფა 1/3 გლობალური ორგანული აეროზოლებისა.

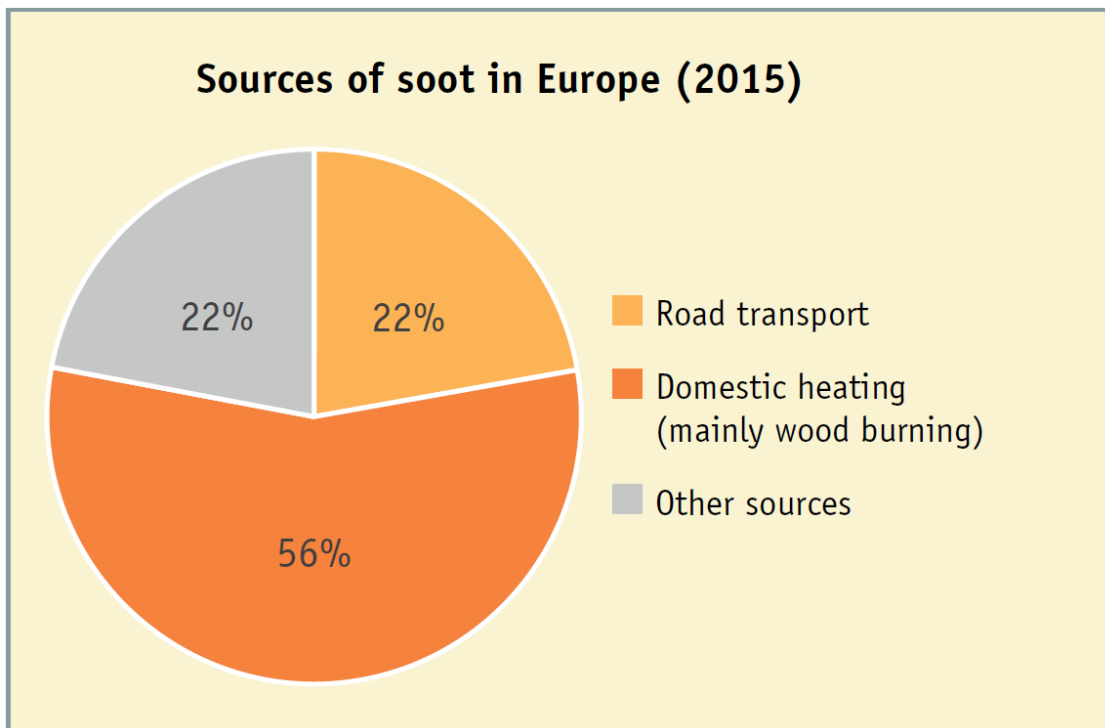
აქედან გამომდინარე, აუცილებელია, რომ შესწავლილი იყოს მისი წვლილი აეროზოლების წარმოებაში.



ნახაზი 1. ჰოლკოსტი (2009).

ხის წვას საცხოვრებელ სექტორში უმნიშვნელოვანესი წვლილი შეაქვს აეროზოლების კონცენტრაციის გაზრდაში, მისი უარყოფითი გავლენა შეიძლება შევადაროთ ტრანსპორტის

გამონაბოლქვის შედეგად მიღებულ დაბინძურებას. იმისთვის, რომ ეს პროცესი შემცირდეს, აუცილებელია ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების წყაროების იდენტიფიცირება და მათი რაოდენობრივი დახასიათება დაბინძურების დონეში მათი წვლილის ზუსტი განსაზღვრისთვის.



ნახაზი 2. ქვარტლის წარმოქმნის წყაროები ევროპაში (2015). (SUD).

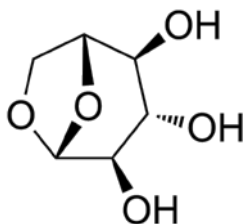
ნახ.2 ნათლად აჩვენებს რომ, შიდა გათბობა წარმოადგენს, აეროზოლების უდიდეს წარმოქმნის წყაროს.

1.3. ბიომასის წვის მოლეკულური მარკერი- ლევოგლუკოზანი

მოლეკულური მარკერები მნიშვნელოვანია ბიომასის დაწვის შედეგად გამოყოფილი ნაწილაკების ტრანსპორტირების შესასწავლად ატმოსფეროში. ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების წყაროების იდენტიფიცირება და მათი რაოდენობრივი დახასიათება დაბინძურების დონეში ფართოდ გამოიყენება ანთროპოგენული და ბიოგენური წარმოშობის ახლად წარმოქმნილი ან უკვე გარდაქმნილი ნაწილაკებს შორის განსხვავებისთვის.

ბიომასები შეიცავენ სამ ძირითად კომპონენტს: (ჰემიციელოზა 20-40%, ცელულოზა 40-60% და ლიგნინი 10-25%. (1-2). ტემპერატურაზე დამოკიდებულით, არსებობს ცელულოზას თერმული დაშლის ორი ალტერნატიული გზა. პირველი, რომელიც მიმდინარეობს 300°C-ზე და მოიცავს დეპოლიმერიზაციის, წყლის ელიმინირების, ფრაგმენტაციისა და დაჟანგვის პროცესებს, რომელიც სრულდება სასურველი პროდუქტის წარმოქმნით. მეორე გზა მიმდინარეობს >math>300^{\circ}\text{C}</math> ტემპერატურაზე და მოიცავს ზმის გაწყვეტას ტრანსგლიკოზირების, დაყოფისა და დისპროპორციონირების რეაქციების შედეგად. წარმოიქმნება ანჰიდროშაქრებისა და აქროლადი ნაერთების კუპრისებური მასა.

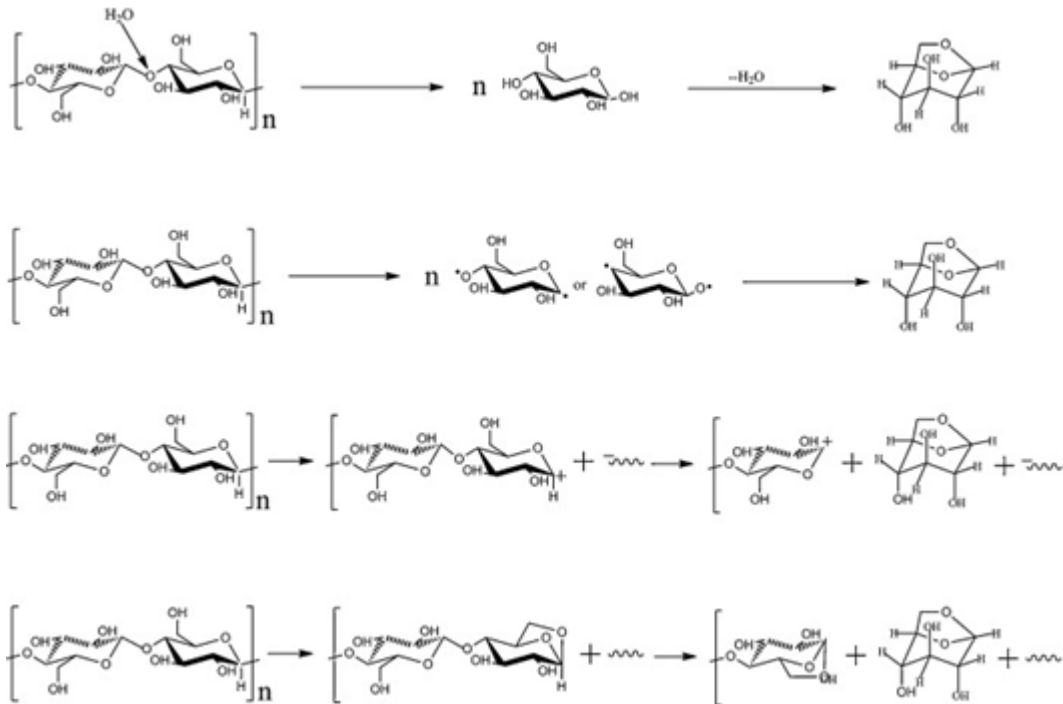
გამოყოფილ პიროგენულ დაბალმოლეკულურ პოლარულ ნაერთებს შორის (მიღებული ბიომასის წვისგან) იდენტიფიცირებულია რამდენიმე შაქრის წარმოებული (Simoneit et al., 1999; Graham et al., 2002; Gao et al., 2003; Schkolnik et al., 2005). ისინი ჰემიციელოზასა და ცელულოზას პიროლიზის შედეგად მიღებული პროდუქტებია. უმნიშვნელოვანესი ნაერთია ლევოგლუკოზანი-რომელიც აღმოჩენილია სწორედ კუპრისებურ ფრაქციაში (15).



ნახაზი 3. ლევოგლუკოზანის სტრუქტურა (1,6-ანჰიდრო- β -D-გლუკოპირანოზა).

შემოთავაზებულია ლევოგლუკოზანის მიღების 4 ძირითადი მექანიზმი:

- გლუკოზის შუალედური საფეხური (ნახ.4-ა)
- თავისუფალ-რადიკალური მექანიზმი (ნახ.4-ბ)
- იონური მექანიზმი (ნახ.4-გ)
- ჯაჭვის გაწყვეტის მექანიზმი (ნახ.4-დ)



ნახაზი 4. ცელულოზას პიროლიზის შედეგად ლევოგლუკოზანის ფორმირების ძირითადი მექანიზმები. [Zhang et al. 2013].

გამოთვლილი იყო აქტივაციის ენერგია, გიბსის თავისუფალი ენერგია და ენთალპია თითოეული რეაქციისთვის და უპირატესად წარიმართება რეაქცია ჯაჭვის გაწყვეტის მექანიზმით [Zhang et al. 2013].

ჰოლოცელულოზას დაწვის შედეგად (Nolte et al., 2001) წარმოქმნილი სამივე ანჰიდროშაქარი წარმატებით გამოიყენება ბიომასების წვის წყაროების შესწავლის სპეციფიკურ მარკერებად, იმდენად რამდენადაც ისინი წარმოიქმნებიან მხოლოდ ცელულოზასა და ჰემიციელულოზას დაწვის შედეგად.

1.4. ლევოგლუკოზანის ქიმიური სტაბილურობა

სხვა მოლეკულური მარკერებისგან განსხვავებით ლევოგლუკოზანი არის სპეციფიური ნებისმიერი ტიპის საწვავის დაწვისთვის, იმდენად რამდენადაც შიდა გათბობისთვის გამოყენებული მასალები შეიცავენ ცელულოზას (Schkolnik et al. 2005). დიდი ხნის განმავლობაში ლევოგლუკოზანი მიიჩნეოდა როგორც ბიომასის წვის ინერტული მარკერი მისი მაღალი ემისიის ფაქტორის გათვალისწინებით.

მოლეკულური მარკერის სტაბილურობა კი უმნიშვნელოვანესია როდესაც წყაროს დეტალური აღწერისთვის გამოყენებულია ქიმიური მასის ბალანსის წყარო-რეცეპტორის მოდელირება. პირველი მნიშვნელოვანი ცდები ამ მიმართულებით დაიწყო ლოკერმა (1988). კვლევებმა, ლევოგლუკოზანის სტაბილურობის შესწავლის მიზნით, აჩვენა რომ აირადი დამჟანგავების მიერ, ლევოგლუკოზანი არანაირ ცვლილებას არ განიცდიდა 8 საათის განმავლობაში (Locker, et. al 1998). ფრაზერმა და ლაკუმანანმა აჩვენეს რომ ლევოგლუკოზანი ატმოსფეროში სტაბილური იყო 10 დღის განმავლობაში, უფრო მეტიც, ის არ განიცდიდა არავითარ ცვლილებას ამ დროის განმავლობაში (Fraser et. al 2000). მოგვიანებით ეს კვლევა დაადასტურა სიმონეიტმა და მისმა თანამშრომლებმა, რომლებმაც კიდევ ერთხელ დაადასტურეს ანჰიდროშაქრის ინერტულობა (Simoneit et. al 2000).

თუმცა, დღეს უკვე ცნობილია, რომ ლევოგლუკოზანი იჟანგება OH რადიკალებით ატმოსფეროში.

ჰოფმანმა (2009) დაიწყო ლევოგლუკოზანის თხევად ფაზაში დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკური შესწავლა. ამ ექსპერიმენტის დროს გამოყენებული იყო სამი, თხევად ფაზაში

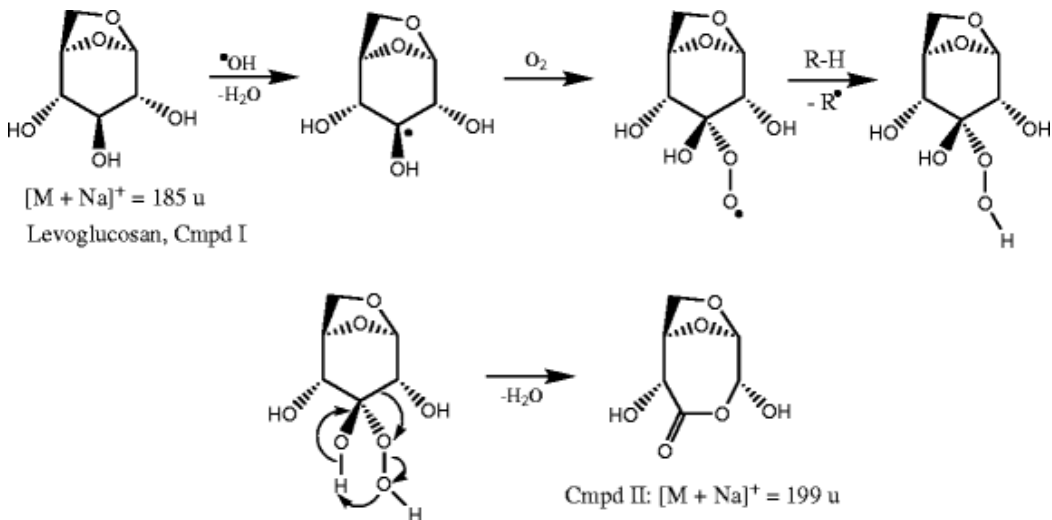
მყოფი, რადიკალი (OH, NO₃, and SO₄⁻). სპექტრალური აეროზოლური ღრუბლის ქიმიური ურთიერთქმედების მოდელირების საფუძველზე, მან და მისმა თანამშრომლებმა დაადგინეს რომ ლევოგლუკოზანის სიცოცხლის ხანგრძლივობა იყო 0.5-დან 3.4 დღემდე. გარდა ამისა, მოდელირების სწავლებამ აჩვენა სეზონური ცვალებადობა ლევოგლუკოზანის დაჟანგვის პროცესებისთვის (ზაფხულში 7.2 ნგ·მ⁻³·სთ⁻¹ და 4.7 ნგ·მ⁻³·სთ⁻¹ ზამთრის პერიოდში). კვლევების საფუძველზე მათ აჩვენეს, რომ ლევოგლუკოზანი ისევე სრწაფად იჟანგება ატმოსფეროში, როგორც სხვა ორგანული ნაერთები და არ შეიძლება ის განიხილებოდეს როგორც სტაბილური მოლეკულური მარკერი, განსაკუთრებით მაღალი ტენიანობის პირობებში.

ჰანიგანმა და მისმა თანამშრომლებმა (2010) ჩაატარეს ექსპერიმენტი და ლევოგლუკოზანი დაჟანგეს აირად ფაზაში ჰიდროქსილის რადიკალებით. დაკვირვებამ აჩვენა ლევოგლუკოზანის მოლეკულების მნიშვნელოვანი დანაკარგი. გარდაქმნილი მოლეკულების მოცულობა მერყეობდა ~20%- დან ~90% -მდე. ექსპერიმენტის საფუძველზე მათ აჩვენეს, რომ ლევოგლუკოზანის სიცოცხლის ხანგრძლივობა იყო 0.7-დან 2.2 დღემდე, როდესაც ბიომასის წვის შედეგად გამოყოფილი ნაწილაკები არიან ხელმისაწვდომნი ჰიდროქსილის რადიკალების 1×10^6 მოლეკულისთვის, რაც ტიპურია ზაფხულის პირობებისთვის.

ლაიმ (2014) აღმოაჩინა, რომ ლევოგლუკოზანის სიცოცხლის ხანგრძლივობა მერყეობს 1.2-დან 3.9 დღემდე, სხვადასხვა გარემო პირობებისა და ჰაერის მასების შერევის სხვადასხვა ეტაპებზე დამოკიდებულებით.

ასევე, ჰოლმსმა და პეტრუჩიმ დაიწყეს ლევოგლუკოზანის დაჟანგვის თეორიული სწავლება (15). ისინი აკვირდებოდნენ ლევოგლუკოზანის დაჟანგვასა და მჟავურ-კატალიზურ ოლიგომერიზაციას ჰიდროქსილის რადიკალების გავლენით. ორივე შემთხვევაში წარმოიქმნებოდა მძიმე მოლეკულური მასის ნაერთი. რეაქციის პროდუქტი შესწავლილი იყო მატრიცით სტიმულირებული ლაზერულ-დესორბციული იონიზაცია- ფრენის წრფივი დროის მას სპექტრომეტრით სიცოცხლის ხანგრძლივობით 1.3-დან 7 დღემდე.

შემოთავაზებული მექანიზმის მიხედვით ადგილი აქვს H-ის ჩანაცვლებას მეოთხე ნახშირბადთან და საბოლოოდ ლაქტონის წარმოქმნას.



ნახაზი 5. მექანიზმი, რომელიც აღწერს ლევოგლუკოზანისგან ლაქტონის წარმოქმნას. (კრივის გადაჯგუფება).

2014 წელს ჟაოს და მისი კოლეგების მიერ შემოთავაზებული იყო ახალი მექანიზმი, რომლის თანახმადაც ლევოგლუკოზანის დაჟანგვა მიმდინარეობდა შემდეგი გზებიდან ერთ-ერთის მიმდინარეობით: 1)ჰიდროქსილის ან ჰიდროპეროქსილის ჯგუფის წარმოქმნით, 2) ჰიდროქსილის ჯგუფის გარდაქმნა კარბონილის ჯგუფში და 3) ბმის გაწყვეტის რეაქცია. მეორეს მხრივ, ზაიმ (2013) დაიწყო ლევოგლუკოზანის დაჟანგვის რეაქციის შესაძლო თეორიული შესწავლა და ჩაატარა კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები. რადგან ჰიდროქსილის რადიკალი ნუკლეოფილია, ამიტომ ლევოგლუკოზანის მოლეკულაში ხდება წყალბადის ატომის მოხლეჩვა. ლევოგლუკოზანის მოლეკულაში არის 9 განსხვავებული წყალბადის ატომი, ამიტომაც დაჟანგვის დროს თითოეულისთვის განიხილება სხვადასხვა პოტენციალური ბარიერი. მცირე აქტივაციის ენერჯის პრინციპის თანახმად, ავტორებმა აჩვენეს რომ H ატომის მოხლეჩვას ადგილი აქვს მეოთხე ნახშირბადიდან. გარდა ამისა, ექსპერმენტის მსვლელობისას აღმოჩნდა, რომ ლევოგლუკოზანის სიცოცხლის ხანგრძლივობა ატმოსფეროში შეადგენს 26 დღეს.

ლევოგლუკოზანის ქიმიური სტაბილურობა ასევე 2016 წელს შესწავლილი იყო სენგისა და მისი კოლეგების მიერ, რომელმაც აგრეთვე გამოიყენა იზოტოპური გაზომვები და აჩვენა, რომ

დაჯანგვის შედეგად რეაქციის სიჩქარის მუდმივა იყო 2.67×10^{-12} სმ³/მოლეკულა · წმ, ხოლო კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი 1.00229. ხოლო მოდელირების საფუძველზე დადგინდა, რომ ლევოგლუკოზანის სიცოცხლის ხანგრძლივობა, ნორმალურ ატმოსფერულ პირობებში არის 7 დღე (Sang et al. [2016]).

იზოტოპური თვალსაზრისით, C-H ბმაზე ჰიდროქსილის რადიკალის შეტევის შედეგია ლევოგლუკოზანში ¹³C / ¹²C თანაფარდობას შორის ცვლილება დაჯანგვის რეაქციის შედეგად, კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის გამო. კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი ლევოგლუკოზანისთვის როგორც თხევადი ისე აირად ფაზაში აღმოჩნდა $\epsilon_{OH} = 2.29 \pm 0.18$ ‰ და 1.87 ± 0.18 , შესაბამისად.

მიუხედავად იმისა, რომ შესწავლილია ლევოგლუკოზანის დაჯანგვის რეაქციები და აღმოჩნდა, რომ ის აღარ არის სტაბილური მოლეკულური მარკერი, სენგმა და მისმა თანამშრომლებმა (GRL2016), შემოგვთავაზეს ანჰიდროშაქრის გამოყენება როგორც იზოტოპური თითის ანაბეჭდი წყაროსთვის, რომლის დახმარებითაც ასევე შეიძლება განისაზღვროს ჰაერის მასების ფოტოქიმიური ასაკი.

ცხრილი 1. ლევოგლუკოზანის დაჯანგვის რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, გამოქვეყნებული სხვადასხვა შრომებში.

ტემპერატურა	RH	სიჩქარის მუდმივა	გამოყენებული ლიტერატურა
20 ± 2°C	76 ± 2%	$1.1 \pm 0.5 \times 10^{-11}$ სმ ³ მოლეკულა ⁻¹ წმ ⁻¹	(ჰანიგანი და სხვები, 2010)
25 °C		2.21×10^{-13} სმ ³ მოლეკულა ⁻¹ წმ ⁻¹	(ბაი და სხვები, 2013)
25 °C	40 %	$9.17 \pm 1.16 \times 10^{-12}$ სმ ³ მოლეკულა ⁻¹ წმ ⁻¹	(ლაი და სხვები, 2014)
20 °C		$1.08 \pm 0.16 \times 10^{-9}$ სმ ³ მოლეკულა ⁻¹ წმ ⁻¹	(ჟაო და სხვები, 2014)
19.5 ± 0.5°C	70 ± 1 %	$2.67 \pm 0.03 \times 10^{-12}$ სმ ³ მოლეკულა ⁻¹ წმ ⁻¹	(სენგი და სხვები, 2016)

სტაბილური იზოტოპების გამოყენების კონცეფცია

1.5. ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობა

სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობის შესწავლა, წარმოადგენს ინოვაციურ მეთოდს რათა მიიღონ დამატებითი და ზუსტი ინფორმაცია იმ პროცესების შესახებ, რომელიც განსაზღვრავს ატმოსფერული ორგანული ნაერთების განაწილებას, წყაროებსა და მათ გადაადგილებას.

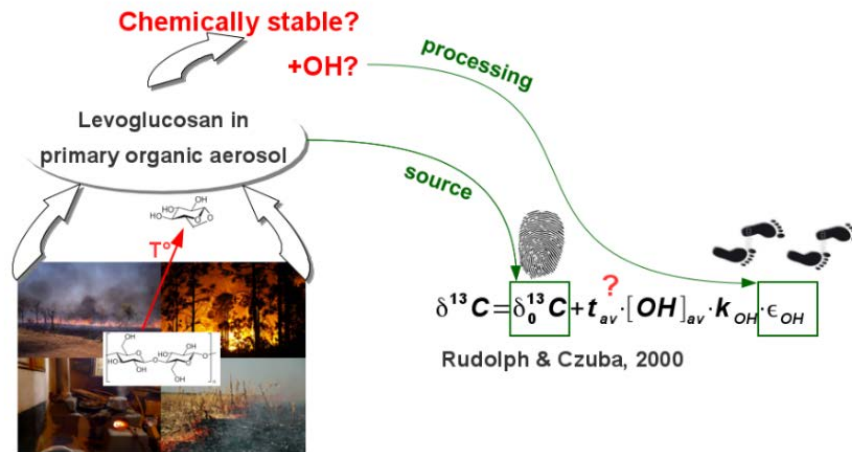
ნახშირბადის ატომებისთვის არსებობს ორი სტაბილური იზოტოპი: ^{12}C და ^{13}C , რომლებიც ბუნებაში გვხვდება 98,9% და 1.1% გავრცელებით, შესაბამისად. $\delta^{13}\text{C}$ არის თანაფარდობა ^{12}C და ^{13}C ატომებს შორის საანალიზო ნიმუშსა და შესადარებელ სტანდარტს შორის, რომლისთვისაც ეს თანაფარდობა უკვე ცნობილია (Vienna Peede Belemnite VPDB, with $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.01118$).

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}_{\text{sample}}/^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (1)$$

რადგან ეს სიდიდე ძალიან მცირე რიცხვია, მიღებული მნიშვნელობა მრავლდება ათასზე.

ლევოგლუკოზანის ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპების თანაფარდობა გამოიყენება ატმოსფერული სწავლებისთვის, რათა მიიღონ დამატებითი ინფორმაცია ბიომასის წვის აეროზოლების წარმოშობის წყაროსა და პროცესებზე. ფუნდამენტური კონცეფცია, რომელიც საფუძვლად უდევს სტაბილური იზოტოპების შესწავლასა და გამოყენებას, არის ის რომ ისინი წარმოადგენენ წყაროსთვის თითის ანაბეჭდს, ე.ი. აირებს, რომლებიც გამოიყოფიან სხვადასხვა წყაროდან, აქვთ ამ წყაროსთვის დამახასიათებელი იზოტოპური შედგენილობა, რასაც შეიძლება ეწოდოს იზოტოპური „ხელწერა“. ბიომასის წვისას, ცელულოზა განიცდის თერმულ დაშლას ლევოგლუკოზანამდე. ემისიას კი აქვს წყაროსთვის დამახასიათებელი იზოტოპური თანაფარდობა. გარდა ამისა, ლევოგლუკოზანი ატმოსფეროში განიცდის

ფოტოქსიდაციას OH რადიკალებით, კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის გამო. ეს მნიშვნელობა კი დამახასიათებელი და სპეციფიკურია თითოეული რეაქციისთვის (იზოტოპური „ნაკვალევი“). ცვლილებები ქიმიური ნაერთის იზოტოპურ შედგენილობაში ემისიიდან წერტილიდან ნიმუშების აღების ადგილამდე შეიძლება დაკავშირდეს მის ფოტოქიმიურ პროცესებთან იზოტოპური „ნახშირწყალბის საათის“ განტოლებით.



$$\epsilon = (KIE - 1) \cdot 1000 \text{‰}$$

ნახაზი 6. ატმოსფეროში ლევოგლუკოზანის იზოტოპური შედგენილობა არის წყაროს საწყისი დელტა მნიშვნელობა, რომლის ზრდა დამოკიდებულია აეროზოლების არსებობის პერიოდზე ატმოსფეროში, ფოტოქიმიურ ასაკაზე t_{av} $[\text{OH}]_{av}$, რეაქციის მუდმივაზე k_{OH} და კინეტიკურ იზოტოპურ ეფექტზე.

1.6. კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი

ატმოსფეროში ლევოგლუკოზანი, წყაროსთვის დამახასიათებელი იზოტოპური შედგენილობით, იქანგება ჰიდროქსილის რადიკალებით. კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის გამო, იზოტოპური თანაფარდობა რეაქციის მსვლელობისას იცვლება. კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი განისაზღვრება, როგორც თანაფარდობა ორი რეაქციის მუდმივასი, ნახშირბადის ორი სტაბილური იზოტოპის გათვალისწინებით.

$$\text{KIE} = \frac{^{12}\text{K}}{^{13}\text{K}} \quad (2)$$

$\delta^{13}\text{C}$ მსგავსად ეს სიდიდე არის ძალიან მცირე და ამის გამო მრავლდება 1000. მოლეკულებს, რომლებიც შეიცავენ ^{13}C ატომს, ახასიათებთ უფრო დაბალი რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, ვიდრე მოლეკულებს რომლებიც შეიცავენ ^{12}C ატომებს მხოლოდ, რის გამოც კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის მნიშვნელობა აღემატება ერთს. „ნორმალური“ კიე-სთვის დამახასიათებელია რეაგენტის გამდიდრება ^{13}C ქიმიური პროცესების დროს. სხვა სიტყვებით რომ ითქვას, რეაქციის მიმდინარეობა შეიძლება გაიზომოს $\delta^{13}\text{C}$ გაზრდით რეაგენტში.

რადგან კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი არის სპეციფიკური რეაქციისთვის, მას ეწოდება იზოტოპური „ნაკვალევი“.

1.7. იზოტოპური „ნახშირწყალბადის საათის“ განტოლება

ნახშირწყალბადის საათის კონცეფციის მიხედვით, ჰაერის მასების ფოტოქიმიურ ასაკი შეიძლება განისაზღვროს კონცენტრაციის თანაფარდობის შემცირებით დროში, თუ ცნობილია ორი ნაერთი მსგავსი სიცოცხლის ხანგრძლივობით. $\delta^{13}\text{C}$ შეიძლება გამოყენებული იყოს როგორც ემისიის მარკერის წყვილი. ლევოგლუკოზანის ორი იზოტოპოლოგი, ოპტიმალურად

ასრულებს მოლეკულური მარკერის წყვილის მოთხოვნებს, რაც შესაძლებელს ხდის განისაზღვროს ფოტოქიმიური ასაკი. რუდოლფმა და ცუზამ 2000 წელს ჩამოაყალიბეს იზოტოპური თანაფარდობის წრფივი მიახლოება, რომელიც იცვლება ატმოსფერული პროცესების დროს და ეწოდა იზოტოპური „ნახშირწყალბადის საათის“ განტოლება.

$$\delta^{13}\text{C}(t) = \delta^{13}\text{C}_0 + t_{\text{av}} [\text{OH}]_{\text{av}} \cdot k_{\text{OH}} \cdot \epsilon_{\text{OH}} \quad (3)$$

ამ განტოლებაში $\delta^{13}\text{C}(t)$ და $\delta^{13}\text{C}_0$ წარმოადგენს იზოტოპურ შედგენილობას დასაკვირვებელ ადგილსა და წყაროსთან, $t_{\text{av}} [\text{OH}]_{\text{av}}$ არის საშუალო ფოტოქიმიური ასაკი, $[\text{OH}]_{\text{av}}$ ჰიდროქსილის რადიკალების კონცენტრაცია ფოტოქიმიური პროცესების დროს, k_{OH} რეაქციის სიჩქარის კოეფიციენტი, და ϵ არის დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკური იზოტოპური ეფექტი.

ამ განტოლების თანახმად, თეორიულად შეიძლება განისაზღვროს ფოტოქიმიური ასაკი, წყაროსგან წარმოქმნილი ორი მოლეკულური მარკერის კონცენტრაციის თანაფარდობის შემცირების გათვალისწინებით. ეს ნიშნავს, რომ ცნობილი ქიმიური პროცესების $\delta^{13}\text{C}_0$ და კინეტიკური იზოტოპური ეფექტისთვის, ფრაქციონირება შეიძლება განისაზღვროს მისი იზოტოპური შედგენილობით.

1.8. საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპური შედგენილობა

კინეტიკური და წონასწორული იზოტოპური ეფექტები იწვევენ ფრაქციონირებას ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური პროცესების დროს. მცენარეებისთვის $\delta^{13}\text{C}$ ცვლილებები დაკავშირებულია CO_2 დიფუზიით ფორებში ან ფოტოსინთეზის ნახშირორჟანგის ფიქსაციით ენზიმ რუბისკოს (რიბულოზა-1,5-ბისფოსფატ-ოქსიგენაზა-კარბოქსილაზა) საშუალებით და ეს ხდება კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის გამო. წონასწორული იზოტოპური ეფექტი, რომელსაც ადგილი აქვს CO_2 ჰიდრატაციის დროს, ფოსფონოლპირუვატ-კარბოქსილაზით ფიქსაციისას, არის უფრო მცირე ვიდრე კინეტიკური

იზოტოპური ეფექტი. შემდგომი ფრაქციონირების შედეგები მნიშვნელოვან ინფორმაციას ფლობს პალეორეკონსტრუქციისთვის, ეკოლოგიური, გეოლოგიური, ჰიდროლოგიური და ასევე ატმოსფერული სწავლებისთვის.

C3 მცენარეებისთვის ^{13}C განსხვავება ხდება ძირითადად ნახშირორჟანგის დიფუზიით პირდაპირ ფორებში (~4.4 ‰) ან ბიოქიმიურად ქლოროპლასტებში რუბისკოს მეშვეობით (~27.0‰) [Marino & McElroy, Nature 1991]. CO_2 დიფუზიის სხვა პროცესები იწვევენ გარკვეულ უზუსტობებს და მათი შედეგების გამოკვლევა ამ კონკრეტულ ექსპერიმენტს სცილდება. C4 ტიპის მცენარეებისთვის, ^{13}C დისკრიმინაცია არის დაბალი (~5.7 ‰) დამატებითი ეტაპების გამო ფოტოსინთეზის პროცესში.

იზოტოპური ეფექტისა და გარემო პირობების გათვალისწინებით, [Farquhar, Australian Journal of Plant Biology 1983], შემოთავაზებულია ფორმულა, რომელიც აკავშირებს მცენარეთა ქსოვილების $\delta^{13}\text{C}$ ატმოსფერულ CO_2 -თან.

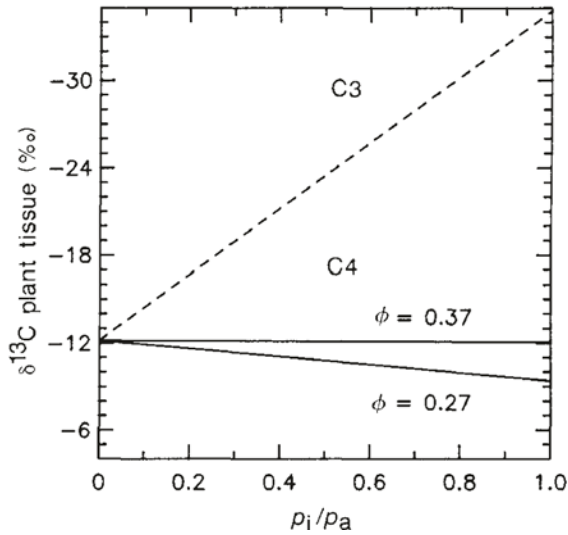
$$\delta^{13}\text{C}_{\text{pl}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,\text{atm}} - a - (b_{\text{C4}} + b_{\text{C3}} \cdot \Phi - a) \cdot \frac{p_i}{p_{\text{atm}}} \quad (4)$$

სადაც:

- $\delta^{13}\text{C}_{\text{pl}}$ და $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,\text{atm}}$ წარმოადგენენ მცენარის ქსოვილისა და ატმოსფერული ნახშირორჟანგის იზოტოპურ თანაფარდობას, შესაბამისად.
- პარამეტრები a , b_{C4} და b_{C3} წარმოადგენენ იზოტოპურ ფრაქციონირებას დიფუზიითა და CO_2 ფიქსაციით რუბისკოსა და და PEP-ის მეშვეობით.
- Φ ფაქტორი
- p_i და p_{atm} არის CO_2 პარციალური წნევები მცენარის შიდაუჯრედულ სივრცეში და გარშემორტყმულ ჰაერში.

C3 მცენარეებისთვის $b_{\text{C4}} = 0$ და $\Phi = 1$.

ეს დამოკიდებულება აღწერილია განტ.4 და ვიზუალურად წარმოდგენილია ნახ.7.



ნახაზი 7. მცენარეების ქსოვილების ნახშირბადის იზოტოპური თანაფარდობა , როგორც p_i/p_{atm} ფუნქცია.

სხვადასხვა კვლევების თანახმად, არსებობს მცირე განსხვავება იზოტოპურ თანაფარდობას შორის, მთავარი C3 ტიპის მცენარეებისთვის, რომელიც იყო თავის მხრივ 2 ჯგუფად : შიშველთესლოვნები და ფარულთესლოვნები. [Chikaraishi and Naraoka Organic Geochemistry 2007, Diefendorf et al. PNAS 2010, Flexas et al. Plant Science 2014, Porter et al. Geochimica et Cosmochimica Acta 2017]. შესაძლოა ამის მიზეზი არის შედარებით მაღალი p_i/p_{atm} თანაფარდობა ფარულთესლოვნებში. და ეს მცირე განსხვავება პარციალურ წნევებს შორის, გამოიხატება შიშველთესლოვნებისთვის ^{13}C გამდიდრებაში (2.85‰) ფარულთესლოვნებთან შედარებით.

მცენარეების ანატომიურმა და ქიმიურმა შესწავლამ აჩვენა სისტემატური განსხვავებები იზოტოპურ თანაფარდობას შორის. თუმცა მცენარეთა მეტაბოლიტების, როგორც ბიომასის წვის საწყისი მოლეკულური მარკერები და იზოტოპური თანაფარდობის შესწავლა ან იზოტოპური ფრაქციონირება, წვის რეაქციის დროს საკმაოდ დიდ ყურადღებას იქცევს. სახამებლისთვის აღმოჩნდა შედარებით მაღალი $\delta^{13}C$, ვიდრე მთელს მცენარეში. ამისგან განსხვავებით, ცხიმოვანი მჟავებისთვის შესამჩნევია ^{13}C -ის შემცირება 5 ‰-ით. [Ballentine et al. Chem. Geol. 1998].

სენგმა და მისმა კოლეგებმა (2012) შეისწავლეს ბიომასის წვის მოლეკულური მარკერებისთვის (ლევოგლუკოზანი, მანოზა და გალაქტოზა) $\delta^{13}\text{C}$, რომელიც მიღებული იყო C3 მცენარეების დაწვით. მთავარი, რაც ამ კვლევაში აღმოჩნდა, ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობა მნიშვნელოვნად ემთხვეოდა საწყისი მცენარეული მასალის $\delta^{13}\text{C}$, უმეტესობა დამწვარი მცენარისთვის. შიშველთესლოვნებმა აჩვენეს იზოტოპური თანაფარდობის მაღალი მნიშვნელობა ვიდრე ფარულთესლოვნებმა (დაახლოებით 2 ‰). რომელიც ასევე კარგ თანხვეადრაშია საწყისი მცენარეების იზოტოპურ თანაფარდობასთან. გარდა ამისა, ყველა ნიმუშისთვის წვის პრობებისგან დამოუკიდებელი იყო ^{13}C -ით გამდიდრება საწყის ჰემიცელულოზასთან შედარებით .

1.9. ლიგნიტის იზოტოპური შედგენილობა

ლიგნითი შეიცავს წიაღისეულის ხის ფრაგმენტს, რომელიც შენარჩუნებულია გელიფიკაციის (ორგანული ნაერთების მინერალიზაცია ანაერობული ბაქტერიის აქტივობით) და ქვანახშირის დამუშავებისას (ქვანახშირის წარმოქმნა მაღალი წნევისა და ტემპერატურის პრობებში). ცელულოზას შემცველობა მცენარეულ ნარჩენში სხვადასხვაა. მიუხედავად ამისა, აღინიშნება ნარჩენი ცელულოზის იზოტოპურ თანაფარდობას შორის მცირე ცვლილება. [Frielingsdorf, Isotopenpraxis Environ. Health Stud. 1993, Luecke et al, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 1999]. ბექტელმა აჩვენა, რომ ცელულოზას ბაქტერიული დაშლის დროს არსებობს უფრო მცირე ფრაქციონირება, რაც იწვევს იზოტოპურ სხვაობას ქვანახშირსა და ექსტრაგირებულ ცელულოზას შორის, რომელიც უფრო მაღალია ვიდრე თანამედროვე ხეებში. (Bechtel et al. [Org. geochem 2007])

2. ექსპერიმენტული მეთოდი

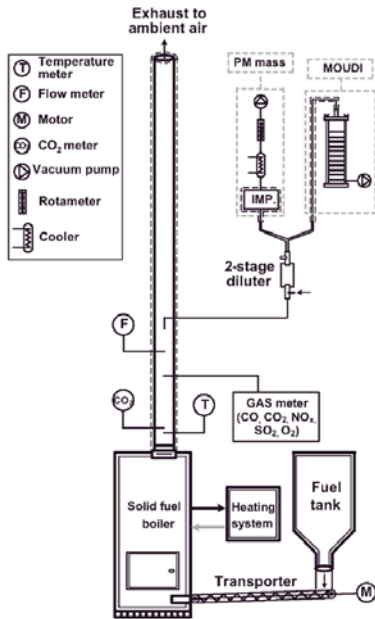
ჩვეულებრივ გარემოში, ბიომასური წვის პროცესის დროსაც კი, რაც განსაკუთრებულ გამოწვევას წარმოადგენს სპეციფიკური ნივთიერებების იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრული გაზომვის პროცესში, ლევოგლუკოზანის კონცენტრაცია შეადგენს რამდენიმე ათეულ ნგ/მ³-ს. გარდა ამისა, მაღალი პოლარობის გამო, ლევოგლუკოზანის გამოყოფა კომპლექსური აეროზოლური ორგანული მატრიციდან ძალზედ რთულ ამოცანას წარმოადგენს.

სენგმა 2012 წელს პირველად აღწერა თერმული დესორბცია - ორ განზომილებიანი გაზის ქრომატოგრაფია - იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრის მეთოდი, რომლის გამოყენებითაც შესაძლებელია დადგინდეს ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობა წყაროს ბიომასური წვის აეროზოლში. ორ განზომილებიანი ქრომატოგრაფის დახმარებით შესაძლებელი გახდა პოლარული ლევოგლუკოზანის ოპტიმალური დაყოფა. ეს მეთოდი შემდგომში გაუმჯობესდა და გაზურ ქრომატოგრაფში ინიცირებამდე, ნიმუშის გასუფთავების წინასწარი ნაბიჯის დამატებით შესაძლებელი გახდა საკმაოდ დაბინძურებული ნიმუშების გაზომვა. მეთოდის გაუმჯობესებამ გამოიწვია დეტექტორების ზღვრის შემცირება, ასევე გააუმჯობესა მეთოდის მგრძნობიარობა და ქრომატოგრაფიული პიკის გეომეტრია.

ამ თავში განხილულია ექსპერიმენტალური ინსტრუმენტები, ნიმუშების აღებისა და გაზომვის მეთოდები და პროცედურები.

2.1. წყაროს ბიომასის წვის აეროზოლის ნიმუშების აღება

წყაროს აეროზოლის ფილტრის ნიმუშები შეაგროვეს ფიზიკური მეცნიერებისა და ტექნოლოგიის ცენტრში, (ვილნიუსი, ლიეტუა). 18 განსხვავებული ბიომასის საწვავი დაწვეს ისეთი მოწყობილობის საშუალებით, რომელიც შედგებოდა ქვაბისაგან, გამოსაბოლქვი მილისა და აეროზოლების შესაგროვებელი სისტემისაგან. აღნიშნული პროცედურა დაწვრილებით აღწერილია გარბარასის ნაშრომში.



ნახაზი 8: ექპერიმენტში გამოყენებული ხელსაწყო სქემა

აეროზოლები, აეროდინამიკური დიამეტრით 10მკმ (PM1) შეგროვილ იქნა წინასწარ გამომშრალი და აწონილი კვარცის ფილტრების გამოყენებით. აღებული ნიმუშები წინასწარ მოთავსდა საყინულეში, შემდეგ კი გადაიგზავნა IEK-8-ში, Forschungszentrum Julich, გერმანიაში, ნივთიერების სპეციფიკური იზოტოპური გაზომვისათვის.

ცხრილი 2: დამწვარი ბიომასის საწვავების ერთობლივი იზოტოპური თანაფარდობები

D- გერმანია, LT- ლიეტუა.

n	ბიომასა		$\delta^{13}\text{C}$
1	წიფელი (D)	<i>Fagus silvatica</i>	-25.90±0.22
2	მუხა (LT)	<i>Quercus spec.</i>	-28.33±0.05
3	მუხა (D)	<i>Quercus spec.</i>	-25.96±0.13
4	ნაცარი (LT)	<i>Fraxinus spec.</i>	-26.36±0.24
5	ნეკერჩხალი (LT)	<i>Acer spec.</i>	-24.14±0.28
6	ვერხვი (LT)	<i>Populus tremula</i>	-27.84±0.17
7	ჭადარი (LT)	<i>Alnus spec.</i>	-28.96±0.27
8	არყის ხე (LT)	<i>Betula spec.</i>	-26.57±0.07
9	ქლიავი (LT)	<i>Prunus domestica</i>	-26.49±0.27
10	ვაშლი (LT)	<i>Malus spec.</i>	-27.23±0.08
11	ალუბალი (LT)	<i>Cerasus spec.</i>	-27.28±0.09
12	ტირიფი (LT)	<i>Salix viminalis</i>	-29.03±0.12
13	ნაძვი (LT)	<i>Picea spec.</i>	-24.73±0.25
14	ნაძვი (D)	<i>Picea spec.</i>	-24.35±0.26
15	ფიჭვი (LT)	<i>Pinus spec.</i>	-27.32±0.40
16	ყავისფერი ქვანახშირი (D)		-25.93±0.27
17	ყავისფერი ქვანახშირი (LT)		-25.57±0.21
18	სიმინდი (D)	<i>Zea mays</i>	-12.53±0.01

2.2. იზოტოპების თანაფარდობების გაზომვა

ჩატარდა სხვადასხვა იზოტოპური გაზომვები, შერჩეული ბიომასის საწვავის წვის აეროზოლური ნაწილაკების მახასიათებლებისა და საწყისი მცენარეული მასალების დასადგენად. ელემენტური ანალიზატორი-იზოტოპური თანაფარდობის მას სპექტრომეტრი იქნა გამოყენებული იმისათვის, რომ ფილტრებზე განესაზღვრათ (i) იზოტოპური თანაფარდობები დიდი რაოდენობის საწვავ ნივთიერებაში, (ii) ექსტრაგირებულ

ცელულოზასა და (iii) საერთო ნახშირბადის აეროზოლურ ნაწილაკებში. აქ გამოყენებული პროცედურები დეტალურადაა აღწერილი უიზელის ნაშრომში [Organic Geochem. 2008].

მეთოდის ჩამოყალიბებისთვის, შემოწმებისა და ვალიდაციისთვის გამოყენებული იყო ან ლევოგლუკოზანი, მანოზასა და გალაქტოზას 1:1:1 თანაფარდობის სტანდარტული ნარევი ან მხოლოდ ლევოგლუკოზანი.

წყაროს აეროზოლურ ნაწილაკებში ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის გაზომვისათვის გამოყენებულ იქნა თერმული დესორბცია-ორგანოზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფი, შეუღლებული იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრთან (TDU-2DGC-IRMS), რასაც მოჰყვა შემდგომში ფილტრებზე შეგროვებული ნიმუშების წინასწარი დასუფთავება. ეს პროცესი შედგება თხევადი ექსტრაქციისგან, პოლარული ნივთიერებების მარტივი გასუფთავებისგან სითხური ქრომატოგრაფის საშუალებით, რასაც შემდგომში მოსდევს წყლის, როგორც გამხსენლის მოშორება გაყინვის მეთოდის გამოყენებით. (მეთოდის შესახებ დეტალები იხ. ქვემოთ)

2.2.1. ნიმუშების წინასწარი მომზადება

თხევადი ექსტრაქცია

იმისათვის, რომ ლევოგლუკოზანი გამოვყოთ ფილტრებისაგან, მოხდა ფილტრების დაჭრა მცირე ნაწილებად (5x30mm) და შემდგომ ისინი მოთავსდა ვიალებში (20 მლ). ექსტრაქცია მოხდა სამჯერ 10 მლ წყალთან ერთად, ყოველ ჯერზე გამოყენებული იყო ულტრაბგერით აბანო 15 წუთის განმავლობაში, შემდეგ კი მოჰყვა ფილტრაცია მილექსის შპრიცის საშუალებით, რომლებსაც დამაგრებული ჰქონდა მცირე ზომის ფილტრებით (KGaA, Darmstadt, Germany). ეს პროცედურა გაიმეორეს სამჯერ რათა მომხდარიყო ფილტრებიდან

ანჰიდროშაქრების რაოდენობის მაქსიმიზაცია. ექსტრაქტების აღებული სამი ფრაქცია შეურის ერთამენთს TurboVap 500 Concentration Evaporator Workstation - ის საშუალებით.

ნიმუში დაკონცენტრირდა 0.5 მლ-მდე და შემდეგ მოხდა დარჩენილი 0,5 მლ-ს და ორჯერ წყლით მოვლებული (200 μ l და ერთხელ 100 μ l (H₂O)) კონცენტრატის გადატანა A ვიალაში. TurboVap ჭურჭელი ჩამოირეცხა შემდეგ 500 μ l და ორჯერ 250 μ l დამოთავსდა ვიალა B - ში. საბოლოოდ გვაქვს ორი ვიალა, თითოეული 2 მლ ხსნარით. ეს ორი ვიალა მოთავსდა საცინულეში 1 დღე-ღამის განმავლობაში. ამის შემდეგ მოხდა ნიმუშების გაშრობა გაყინვის მეთოდით. ასეთი სახით ნიმუში უკვე მზად იყო გასუფთავებისთვის სითხური ქრომატოგრაფის დახმარებით.

HPLC-ით გასუფთავება

რეალურად შემცირებულ ექსტრაქტებს გააჩნიათ ძალიან რთული ორგანული შემადგენლობა. მატრიცის ეფექტის თავიდან ასაცილებლად, რაც ამცირებს გაზური ქრომატოგრაფის დაყოფის ეფექტურობას, გამოყენებულ იქნა HPLC-ით გასუფთავების მეთოდი.

HPLC დაყოფა განხორციელდა პოლარული სვეტების (Carbohydrate Ca²⁺ column 40*8mm Chromatographie Service GmbH, Langerwehe, Germany) გამოყენებით, რაც პოლარული კომპონენტების არაპოლარული კომპონენტებისაგან ეფექტური გამოყოფის შესაძლებლობას იძლევა. უფრო მეტიც, სამი ანჰიდროშაქარი შეილება ოპტიმალურად დაიყოს. ნორმალურფაზიანი ქრომატოგრაფიის (NPC) გამოყენებით, რადგან პოლარული ხსნარები მტკიცედ შეკავდებიან სვეტის სტაციონარული ფაზის მიერ, პრინციპით „მსგავსი იხსნება მსგავსში“.

სვეტის წინ, მოთავსებული იყო მცირე ზომის სვეტი, რაც საშუალებას იძლეოდა თავიდან აგვეცილებინა სტაციონარული ფაზის დაბინძურება.

სამი იზომერის დეტექტირებისთვის გამოიყენება დიფერენციალური რეფრაქტომეტრი ან გარდატეხის მაჩვენებელი (RI). ამ სახის დეტექტორები საშუალებას გვაძლევს გავზომოთ

მცირე ზომის ცვლილებებიც კი გარდატეხის მაჩვენებელში, რათა აღმოვაჩინოთ განსასაზღვრავი ნივთიერებებს არსებობა.

რეფრაქტომეტრი არის შესაფერისი მეთოდი შაქრების გასაანალიზებლად, რადგანაც მათ გააჩნიათ წყლისგან საკმაოდ განსხვავებული გარდატეხის მაჩვენებლები.

მეთოდის ჩამოყალიბებისთვის შეყვანილ იქნა 100 µl (4000 ნგ) ლევოგლუკოზანი იმისათვის, რომ დადგენილიყო მისი შეკავების დრო (დაახლოებით 2,18 დან 4 წთ-მდე). საბოლოოდ, ექსტრაქტები, რომლებიც შეიცავდნენ ლევოგლუკოზანს მოათავსეს ვიალებში, ნიმუშის მომზადების შემდგომი ეტაპისთვის.

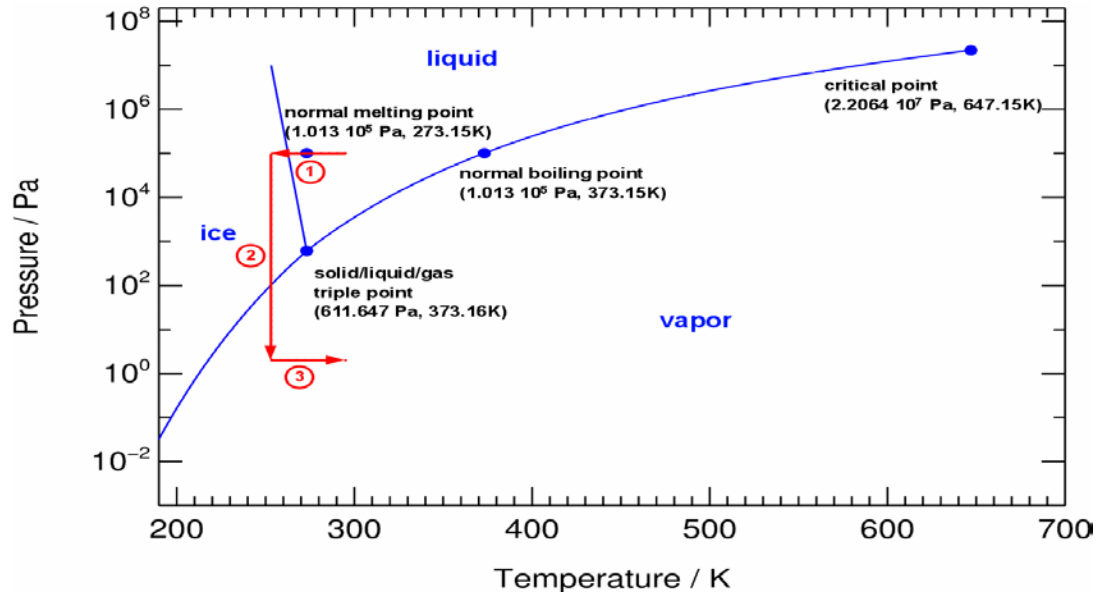
გაყინვით გამოშრობის მეთოდი

წყლის გამხსნელად გამოყენება გარკვეულ პრობლემებს წამოჭრის გაზური ქრომატოგრაფისთვის. მაგალითად გაზური ქრომატოგრაფიაში გამოყენებული სვეტი და იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტომეტრის წყარო შესაძლებელია დაზიანდეს წყალთან შეხებისას. ამიტომაც, წყალი უნდა მოვაშოროთ ნიმუშს TD-2DGC-IRMS - ში შეყვანამდე. სწორედ ამისათვის გამოიყენება გაყინვით გამოშრობის მეთოდი. გაყინვით გამოშრობის მეთოდი გულისხმობს წყლის ან ნებისმიერი გამხსნელის მოშორებას გაყინული ექსტრაქტიდან სუბლიმაციის პროცესის მეშვეობით (ლიოფილიზაცია). კონტროლირებული გაყინვით გამოშრობა საშუალებას იძლევა შევინარჩუნოთ ტემპერატურა საკმარისად დაბალ მაჩვენებელზე, რათა არ მოხდეს ნივთიერების ფიზიკური მდგომარეობის ცვლილება.

ეს პროცესი შემდეგი ეტაპებისაგან შედგება:

1. გაყინვა - HPLC - ით გასუფთავებული ნიმუშები მოთავსდება საყინულეში. წყალხსნარები გადაიქცევა ყინულად (ნახ.9-1). (საბოლოო ჯამში, ნიმუშები გადიან ორ გამოშრობის პროცესს. პირველად Turbovap - ის შემდეგ, და საბოლოოდ HPLC -ს შემდგომ).
2. ვაკუუმის გენერირება - გაყინული ნიმუშები მოთავსდება საყინულეში ძლიერი ვაკუუმის პირობებში. ამ მხრივ ნიმუშები ინარჩუნებენ მყარ მდგომარეობას. (ნახ.9-2)

3. გამოშრობა - 611 პასკალის პირობებში იწყება სუბლიმაცია და გაგრძელდება მანამ, სანამ ფარული სითბო მთლიანად არ იქნება გამოდევნილი ნიმუშებიდან. (ნახ.9-3)



ნახაზი 9. წყლის აგრეგატული მდგომარეობა სამ წერტილში.

შემდეგ, ვიალის კედლები გულდასმით ჩამოირეცხა მეთანოლის გამოყენებით. განმეორებითი ჩამორეცხვა რამდენიმეჯერმე სავალდებულო იყო იმისათვის, რომ თავიდან აგვეცილებინა კედელზე დარჩენილი დანაკარგები. ვიალები მოთავსდა მაცივარში 4°C ტემპერატურაზე იზოტოპურ გაზომვებამდე.

2.2.2. თერმული დესორბცია - ორ განზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფი - იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრი (TD-2DGC-IRMS)

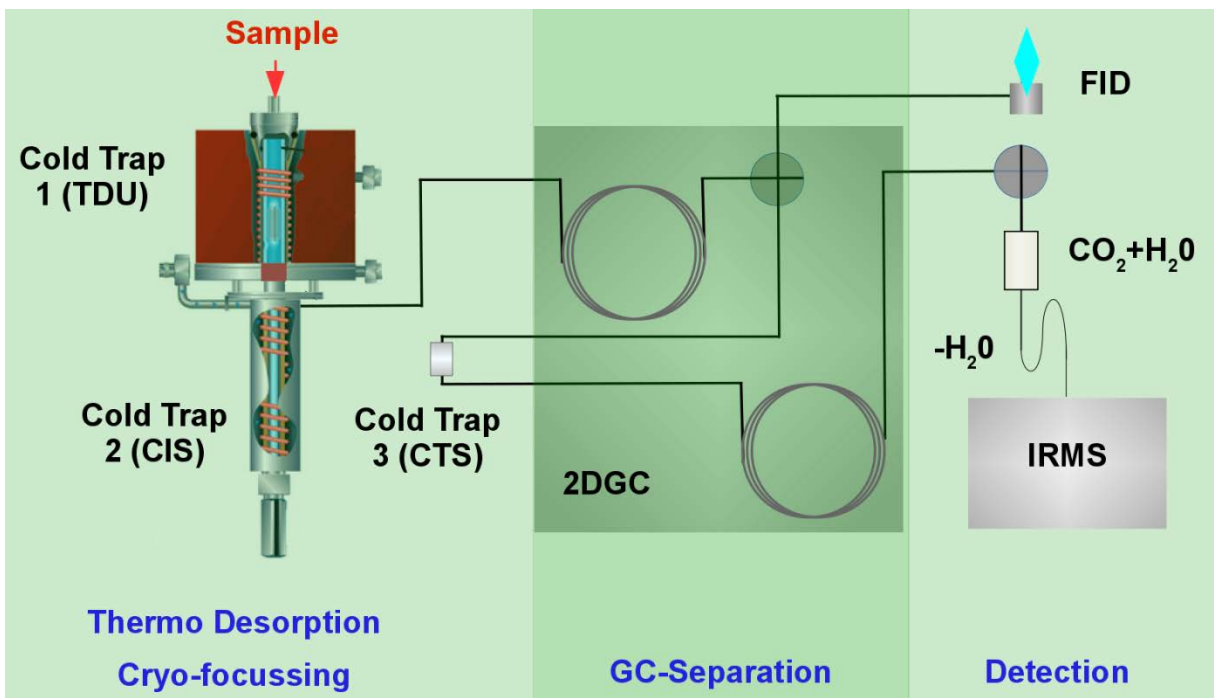
TD-2DGC-IRMS გამოყენებული იქნა იმისათვის, რომ განგვესაზღვრა სტაბილური ნახშირბადის იზოტოპების თანაფარდობა ლევოგლუკოზანში, წინასწარ გასუფთავებულ ნიმუშებში. მას შემდეგ, რაც მოხდა ამ მეთოდის განვითარება, გამოცდა და შემდგომ უკვე

დადასტურება, იგი გამოყენებულ იქნა ბიომასის წვის აეროზოლებში ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის გასაზომად. ექსპერიმენტის მიმდინარეობა და მეთოდები არწერილია შემდგომ პარაგრაფში.

2.3. ექსპერიმენტში გამოყენებული ხელსაწყო სქემატური აღწერა (ინსტრუმენტაცია).

ხელსაწყო სქემა მოიცავს შემდეგ საფეხურებს:

1. წინასწარი კონცენტრაციისა და ფოკუსირების ერთეული - თერმული დესორბციისა და კრიო ფოკუსირების დანადგარი - რომელიც გამოიყენება ნიმუშის წინასწარი კონცენტრირებისთვის და შემდეგ გაზური ქრომატოგრაფისკენ მიმართვისათვის.
2. დაყოფის ერთეული - გაზური ქრომატოგრაფის მიერ - იმისათვის, რომ დაყოს ნიმუშში შემავალი ყველა ინდივიდუალური კომპონენტი ერთმანეთისაგან.
3. დეტექტირების ერთეული - იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტომეტრის გამოყენებით - რომ დადგენილ იქნას ჩვენთვის საინტერესო კომპონენტებში სტაბილური ნახშირბადის იზოტოპური შემცველობა.



ნახაზი 10. სქემატურად გამოსახული თერმული დესორბცია - ორ განზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფი - იზოტოპური ფარდობის მას-სპექტრომეტრი (TD-2DGC-IRMS)

თერმული დესორბციის სისტემა მუშაობს იმისათვის, რომ მოხდეს ჩვენთვის საინტერესო ნაერთების დესორბცია, კონცენტრაცია და ფოკუსირება გაზურ ქრომატოგრაფში გადასვლამდე. ეს წინა-საკონცენტრაციო ერთეული შედგება თერმული დესორბციის დანადგარისაგან (TDU) და ცივი ინიცირების სისტემისაგან (CIS). იმისათვის, რომ მოხდეს გაზის ნარევი ნიმუშის თერმული დესორბცია და გადატანა TDU ნაწილიდან CIS -სკენ ამისათვის გამოყენებული იქნა ინერტული გაზი (He, 99.999 % AIR LIQUID GmbH, Germany). რადგანაც ჩვენი ინტერესის ობიექტები ანჰიდროშაქრებია, CIS აღჭურვილი იყო დეაქტივირებული კვარცის მცირე ზომის მილაკით (L=77.5mm, ID=2mm) (GERSTEL GmbH, Germany). გაზური ქრომატოგრაფი გამოყენებული იქნა იმისათვის, რომ მოხდეს პოლარული ანჰიდროშაქრების დაყოფა ორგანული ნაერთებისაგან. გაზური ქრომატოგრაფი აღჭურვილია ორი სვეტით, რომელთაც გააჩნიათ განსხვავებული პოლარობები. პირველი ძალიან დაბალი პოლარობის სვეტი (Rtx-1301, L=30m, ID=0.32mm, film thickness-0.25 μ m) ყოფს ყველა ნაერთს თავიანთი აქროლადობის მიხედვით. მეორე, საშუალო პოლარობის სვეტი (FS-OV-225-CB - 0.25, L=30m, film thickness -0.25 μ m) არჩეულ იქნა იმის გამო, რომ გაუმჯობესდეს გარჩევითობა და სელექტივობა პოლარულ ნაერთებისთვის.

მრავალ სვეტიანი გადართვის სიტემა, რომელიც შეიცავს ორ ოთხ-პორტიან სარქველს და კაპილარულ სისტემას, საშუალებას იძლევა ავირჩიოთ სხვადასხვა ოპერაციის კონფიგურაცია, და შევარციოთ პიკის ამოჭრის ფანჯარა, რომელიც შეიცავს ჩვენთვის საინტერესო ნაერთს პირველი სვეტიდან.(დეტალურად აღწერილია შემდეგ სექციაში). სვეტების განლაგება ისეა მოწყობილი, რომ საშუალებას იძლევა პირველ ეტაპზე განისაზღვროს პირველი სვეტიდან გამოსული ნაერთის შეკავების დრო ელუენტის პირდაპირ ალურ იონიზაციურ დეტექტორში გაგზავნის გზით. მეორე ნაბიჯი, როდესაც ხდება ნიმუშის გაზომვა, მოიცავს პიკის ამოჭრის ეტაპს (ელუენტის ნაწილი, რომელიც შეიცავს ანჰიდროშაქრებს, გამოდის პირველი სვეტიდან)

რაც მიმდინარეობს მეორე სვეტში დამატებითი მახის ელემენტის დახმარებით (ცივი შენახვის სისტემა CTS).

დაყოფილი ნაერთები გადაიგზავნება სამ დეტექტორში: (i) ალური იონიზაციური დეტექტორი (FID), რომელიც გამოიყენება გაზური ქრომატოგრაფის მეთოდის გასაუმჯობესებლად; (ii) მას-სპექტრომეტრის დეტექტორი (MSD) - ქრომატოგრაფიული პიკების იდენტიფიკაციისათვის; (iii) იზოტოპური ფარდობის მას-სპექტრომეტრი (IRMS) (ნაერთის კონცენტრაციისა და იზოტოპური ფარდობის გაზომვისათვის. ექსპერიმენტის მსვლელობისას ელუენტის მხოლოდ ის ნაწილი გადაიგზავნა MS და IRMS დეტექტორებთან პიკის იდენტიფიკაციისა და იზოტოპური ფარდობის გაზომვისათვის, რომელიც შეიცავს ანჰიდროშაქრებს. ელუენტის ის ნაწილი, რომელიც ჩვენთვის საინტერესო ნაერთებს არ შეიცავს გადაიგზავნა FID ნაწილში.

GC დაკავშირებულია IRMS - თან წვის ინტერფეისით, სადაც ხდება ნაერთების გადაყვანა CO_2 და წყლად. ინტერფეისი აღჭურვილია კვარცის მილით, რომელიც შევსებულია CuO და NiO ნაწილაკებით. მილური Nafion (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) საშრობი გამოიყენება იმისათვის, რომ მოაშოროს წყალი $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ნაკადში გატარების გზით. მას შემდეგ რაც მოხდება წყლის მოშორება, CO_2 გადავა IRMS-ში სტაბილური იზოტოპის ფარდობის გაზომვისათვის. ხდება CO_2 - ის იონიზაცია ელექტრონული იონიზაციით (EI) მაღალი ენერგეტიკის მქონე ელექტრონებით. მიღებული იონები დაიყოფა მაგნიტური ველის საფუძველზე m/z 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), 45 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) და 46 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$) სამ იონურ სხივად. ფარადეის სამი ჯამი გამოიყენება იმისათვის, რომ მოხდეს სამი განსხვავებული პიკის პარალელური დეტექტირება. და საბოლოოდ მიიღება $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ იზოტოპური ფარდობა.

იზოტოპური თანაფარდობის გაზომვების დასაკალიბრებლად, შესადარებელ აირად გამოიყენებულია CO_2 , რომელიც გამოდის ჩვენთვის საინტერესო ნივთიერების პიკის გამოსვლამდე და მის შემდეგ. ის გამოიყენება როგორც სამუშაო სტანდარტი, დაკალიბრებული VPDB-სთან ფარდობით.

2.3.1. მეთოდი და პროცედურა

ამ მეთოდის განვითარება და შემოწმება მოხდა ლევოგლუკოზანი/მანოზა/გალაქტოზას სტანდარტული ნარევის ანალიზით. ამ ანჰიდროშაქრების სტანდარტული ხსნარები მომზადდა თითოეული ნაერთის 10მგ-ის გახსნით 10მლ მეთანოლში (99.9 %, Merck KGaA, Darmstadt, Germany). ანალიზისათვის, სტანდარტული გამხსნელის 1000 μ L პირდაპირ იქნა გადატანილი მცირე ზომის ვიალაში და მოთავსებული 4°C ტემპერატურის პირობებში. ეს ხსნარები ექსპერიმენტის განმავლობაში მრავალჯერ იქნა გამოყენებული სტანდარტული გაზომვისა და ინსტრუმენტების მუშაობის კონტროლის პროცესში.

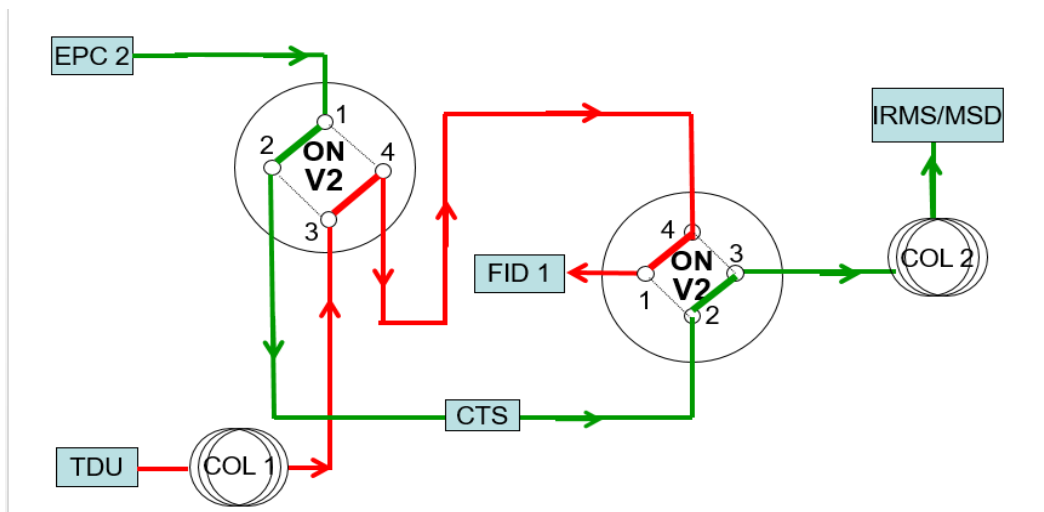
იზოტოპური თანაფარდობის გაზომვისათვის, სტანდარტული ნაერთის 1 μ L მოთავსდა კვარცის სპეციალურ ბამბაში, რომელიც მდებარეობს TDU მილებში. TDU დანადგარი გახურდა 40 დან 200°C - მდე 500°C/წთ გახურების სიჩქარით, რათა მომხდარიყო საანალიზო ნარევის თერმული დესორბცია. თერმულად დესორბცირებული ნარევი გადაიგზავნა ჰელიუმის დახმარებით 150მლ/წთ სიჩქარით CIS - ში (-30°C ტემპერატურაზე), სადაც იქნა ოპტიმალურად „შენახული“. ამ პროცესის დასრულების შემდეგ ტემპერატურა გაიზარდა -30-დან 250°C-მდე 12°C/წთ სიჩქარით. შემდეგ ანჰიდროშაქრების ნარევი გადაგზავნილ იქნა გაზურ ქრომატოგრაფში 2.5 მლ/წთ სიჩქარის ნაკადით.

ანჰიდროშაქრების მაღალი პოლარობა და ორგანული ნარევის რთული კომპლექსური ბუნება მოითხოვდა უფრო დახვეწილ მეთოდს ვიდრე ეს არის დაყოფა ერთ განზომილებიანი გაზის ქრომატოგრაფი. ამ მეთოდის მნიშვნელოვანი გაუმჯობესება იყო პიკის ამოჭრის ორ განზომილებიანი ქრომატოგრაფის გამოყენება ოპტიმალური საბაზისო დაყოფისათვის იზოტოპური ფარდობის მას სპექტომეტრის გამოყენებამდე. [Sang et al. EST2012].

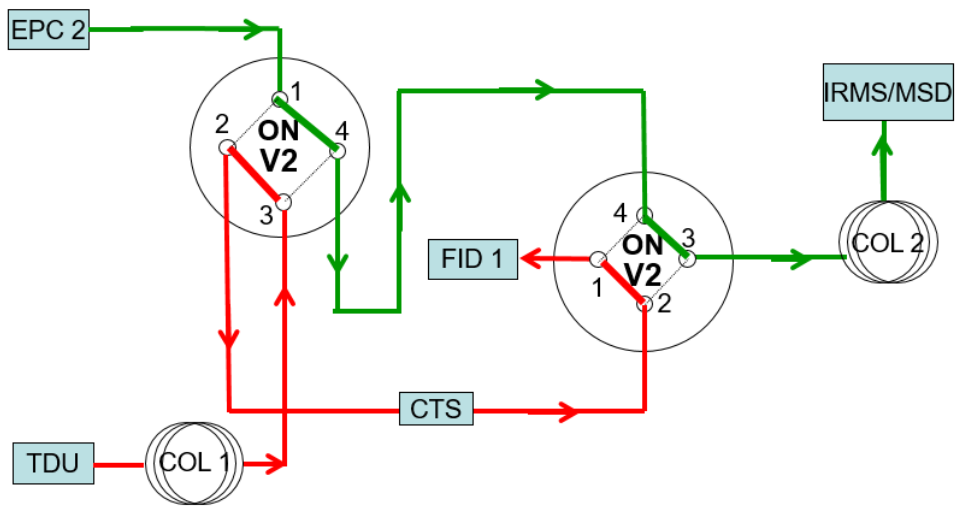
პიკის შეკავების დროის ფანჯრის ამოჭრის მეთოდი აღწერს ელუენტის განსაზღვრული ფრაქციის გადატანას პირველი სვეტიდან მეორე სვეტის მიმართულებით, რაც უზრუნველყოფს ჩვეთვის საინტერესო ნაერთის სათანადო დაყოფას. აქ მნიშვნელოვანია ორი სტადია:

1. ანჰიდრომაქრების შეკავების დრო განისაზღვრება საანალიზო ნარევის გატარებით პირველ, დაბალი პოლარობის მქონე სვეტში, რომელიც დაკავშირებულია ალურ იონიზაციურ დეტექტორთან. ამ პროცედურის მსვლელობისას მეორე სვეტი და CTS ირეცხება ჰელიუმით. (ნახ.11,ა)

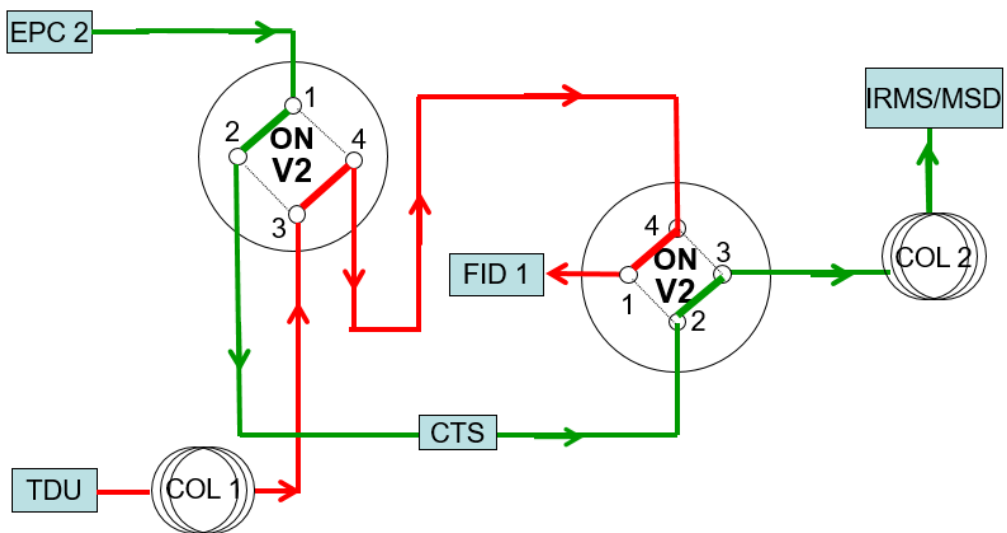
2. ორივე სვეტი ჩართულია დაყოფის პროცესში, მათ შორის კი განთავსებულია დამატებითი კრიო-ფოკუსირების ეტაპი. პიკის ამოჭრის ეტაპზე ელუენტი მიმართულია პირველი სვეტისაკენ და მე-2 სარქველის გავლით აღმოჩნდება CTS-ში -100°C ტემპერატურაზე. (ნახ.11, ბ) როდესაც ეს ეტაპი დასრულდება (10 წუთი) ნივთიერება, რომელიც შენახულია CTS-ში, თერმულად დესორბირდება -100 -დან 200°C ტემპერატურაზე და გადაიტანება მეორე სვეტში დაყოფისათვის, ხოლო ელუატი გადაადგილდება პირველი სვეტიდან კვლავ FID - საკენ. (ნახ.11, გ).



ნახაზი 11. ა) გალაქტოზანის, მანოზანისა და ლევოგლუკოზანის შეკავების დროის განსაზღვრა.



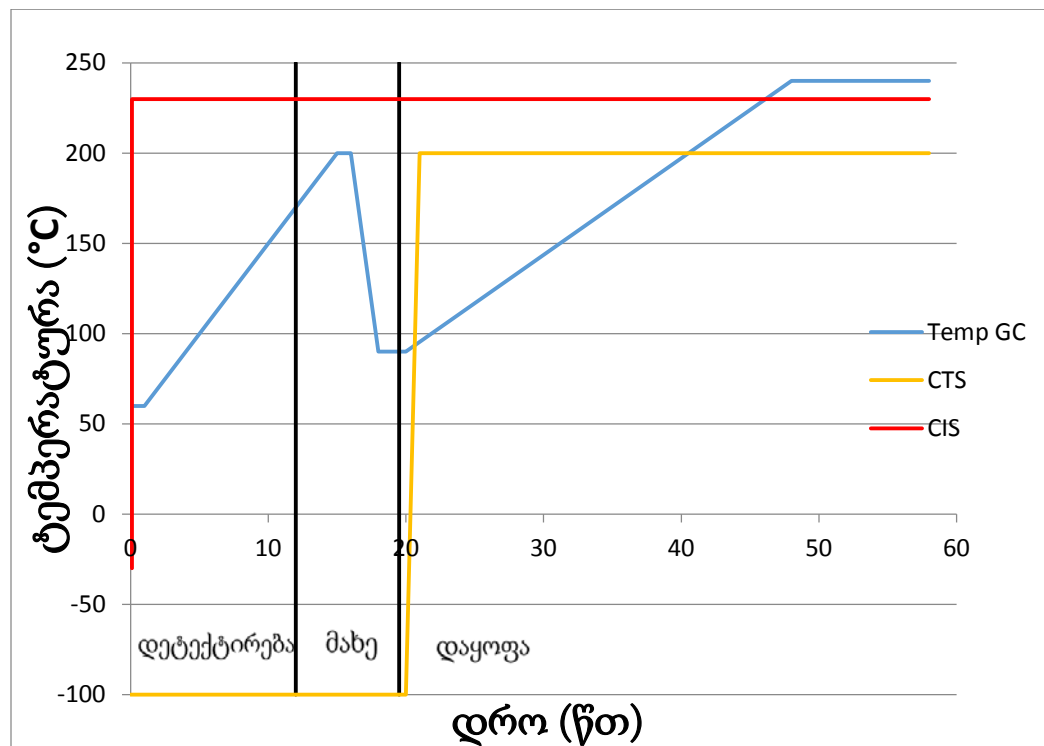
ნახაზი 11. ბ) „მახე“ გალაქტოზას, მანოზაზასა და ლევოგლუკოზანისთვის



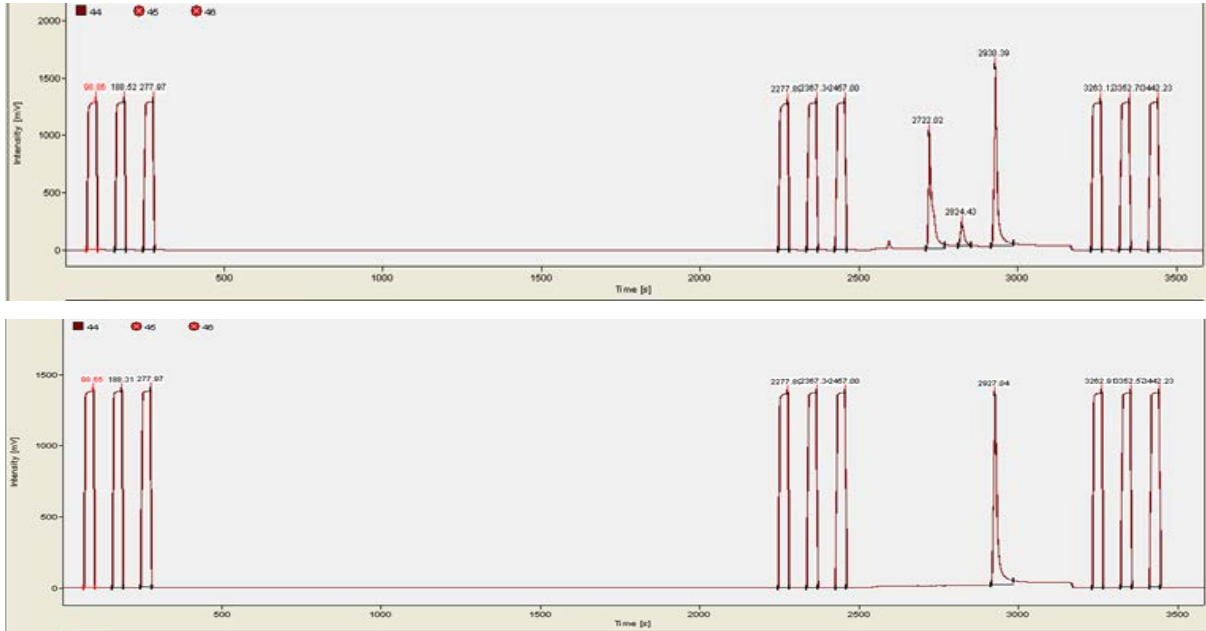
ნახაზი 11. გ) სამი ანჰიდროზაქარის დაყოფა.

ექსპერიმენტის მიმდინარეობისას გაზური ქრომატოგრაფის ტემპერატურა დაიწყო 60°-დან და 10°C/წთ სიჩქარით გაიზარდა 200°C ტემპერატურამდე, რაზეც დაყოვნდა 1 წთ-ის განმავლობაში. ორ განზომილებიანი დაყოფისათვის საჭიროა ტემპერატურის ორჯერ გაზრდა. (მონაცემები პირველი სვეტისთვის). მას შემდეგ რაც ტემპერატურა მიაღწევს 200°C, დაიწყება გაგრილების პროცესი 90°C -მდე 50°C/წთ სიჩქარით. ასე გაჩერდება 1.8 წუთის განმავლობაში და კვლავ დაიწყება გაცხელება 90-დან 240°C-მდე 5°C/წთ სიჩქარით. ეს ტემპერატურა შენარჩუნდა 10 წუთის განმავლობაში. (მონაცემები მეორე სვეტისთვის).

პიკის იდენტიფიკაციისათვის და იზოტოპური ფარდობის გამოთვლისათვის დაყოფილი ანჰიდრომაქრები გადაიგზავნება MSD და IRMS -ში თანმიმდევრობით. ამ ორ განზომილებიანი პიკის ამოჭრის გაზური ქრომატოგრაფის გამოყენებით დადგინდა, რომ გალაქტოზას, მანოზისა და ლევოგლუკოზანის შეკავების დრო იყო შესაბამისად 54, 56 და 58 წუთი. TDU-2DGC-IRMS მეთოდის დროის მოვლენები და მათი შესაბამისი CIS, CTS და GC-ის ტემპერატურები წარმოდგენილია ნახაზ 12-ზე.



ნახაზი 12. TDU-2DGC-IRMS მეთოდის დროითი მოვლენები და მათი შესაბამისი CIS (წითელი ხაზი), CTS (ყვითელი ხაზი) და GC-ის (ლურჯი ხაზი) ტემპერატურები.



ნახაზი 13. ორ განზომილებიანი გაზური ქრომატოგრაფის მეთოდით მიღებული საბაზისო დაყოფა ლევოგლუკოზანის, მანოზასა და გალაქტოზას სტანდარტული ნარევისთვის (ზედა ნახაზი). ლევოგლუკოზანის, როგორც სტანდარტული მარკერის იზოტოპური თანაფარდობის განსაზღვრა IRMS-ის გამოყენებით (ქვედა ნახაზი).

2.4. ხარისხის კონტროლის შეფასება

2.4.1. სტაბილურობისა და წრფივობის ტესტი

იზოტოპური გაზომვის ხარისხის კონტროლი მიღწეულ იქნა სტაბილურობისა და წრფივობის ტესტის რეგულარული ჩატარებით. სტაბილურობის ტესტი ტარდებოდა ყოველდღე, გაზომვების დაწყებამდე. თანაფარდობების სტანდარტული გადახრები ნაკლები იქნებოდა 0.05%-ზე. წრფივობის ტესტი ტარდებოდა გამოყენებული გაზის რაოდენობების თანდათანობით გაზრდით ისე, რომ სიგნალის ინტენსივობები ხდებოდა უფრო დიდი, 10 პულსიანი მიმდევრობებით. ამის შედეგად მივიღეთ გაზის ის შუალედი რაც შესაბამისი იქნებოდა ნიმუშების ინტენსივობისთვის.

2.4.2. მეთოდის ვალიდაცია

სტანდარტული ხსნარების სპეციფიკური ნაერთების ხშირი გაზომვის (მინიმუმ დღეში ერთხელ) პარალელურად ტარდებოდა ელემენტურ ანალიზატორში (Euro Vector, Hekatech GmbH., Wegberg, Germany) მყარი ნახშირბადის იზოტოპის შემადგენლობის განსასაზღვრად ანჰიდროშაქარში არსებულ საერთო ნახშირბადში. ელემენტური ანალიზატორი შეუღლებული იყო IRMS-სთან (IsoPrime, Micromass Ltd. UK) (იხ. Sang et al. EST2012).

საშუალო $\delta^{13}\text{C}$, რომელიც მიღებული იქნა TD2DGC-IRMS-ის მეთოდის გამოყენებით EA-IRMS-თან ერთად, მოცემულია ცხრილ 3-ში. ექსპერიმენტული შეცდომის საზღვრებში, ორივე ანალიზიდან მიღებული $\delta^{13}\text{C}$ მაჩვენებლები კარგ შედეგს იძლევა, გვიჩვენებს რა, რომ არანაირ იზოტოპურ ფრაქციონირებას არ აქვს ადგილი თერმული დესორბციის, კრიო შენახვისა და საბოლოოდ ანჰიდროშაქარის ნარევის გაზურ ქრომატოგრაფით დაყოფისას.

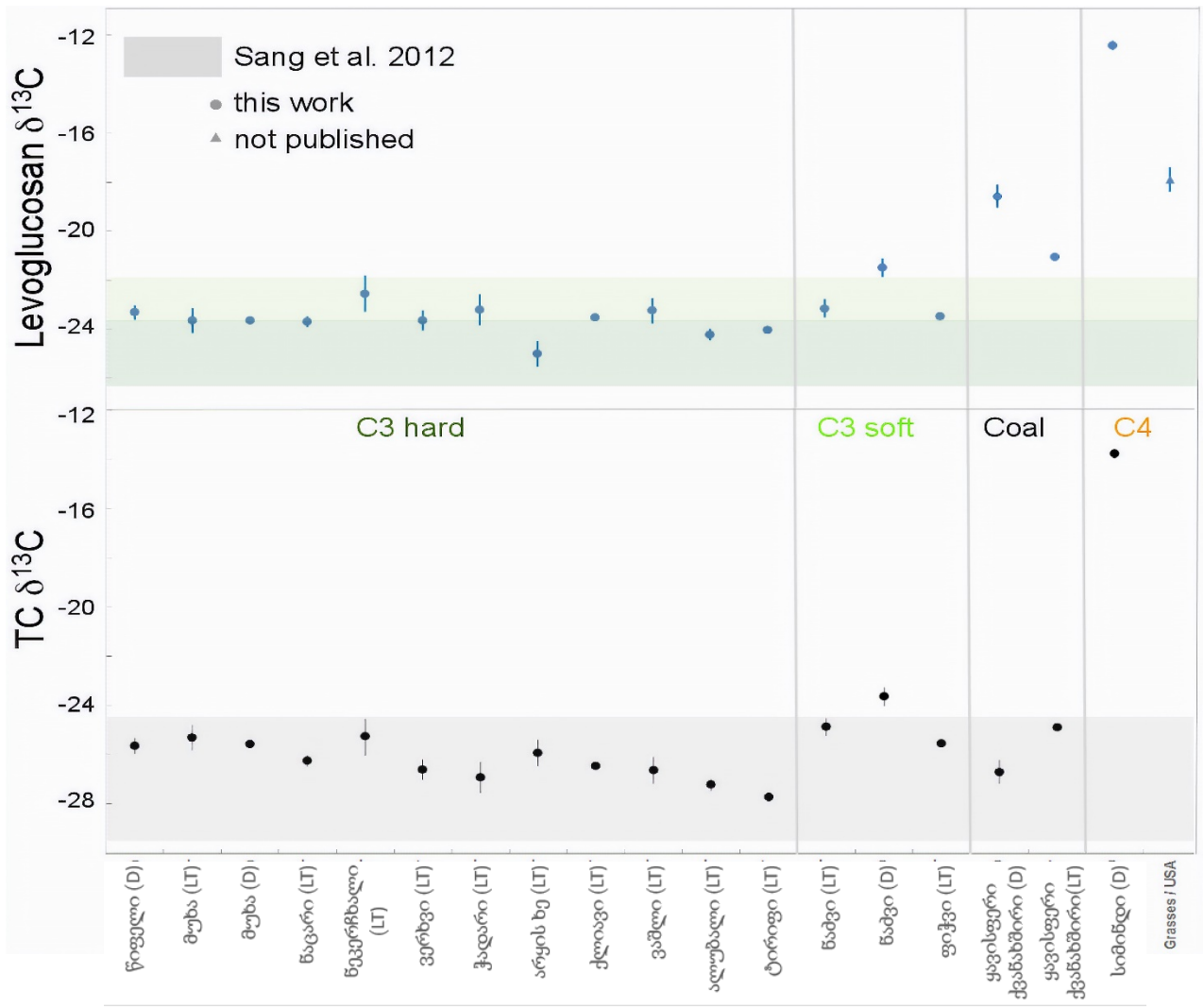
ცხრილი 3. ლევოგლუკოზანის, მანოზასა და გალაქტოზას $\delta^{13}\text{C}$ შედეგები TDU-2DGC-IRMS და EA-IRMS მეთოდებით ანჰიდროშაქრის იზოტოპური გაზომვის შედეგად მიღებული სტანდარტული ნარევიდან.

ნივთიერება	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) / მეთოდი	
	TD-2DGC-IRMS (n^a)	EA-IRMS (n^a)
ლევოგლუკოზანი	-23.22 ± 0.39	-23.75 ± 0.09
მანოზა	-24.4 ± 0.21	-24.77 ± 0.02
გალაქტოზა	-26.70 ± 0.42	-26.67 ± 0.01

3. შედეგები და განხილვა

3.1. ლევოგლუკოზანის სტაბილური ნახშირბადის იზოტოპის გაზომვა წყაროს აეროზოლის ნაწილაკებში.

სპეციფიკური ნაერთების იზოტოპური გაზომვა განხორციელდა 18 სხვადასხვა წყაროდან აღებული ნიმუშების მიხედვით. ყველა ნიმუში დაკავშირებული იყო მყარ საწვავ ნივთიერებასთან, რომელიც ძირითადად გამოიყენება საცხოვრებელი ადგილების გათბობისათვის. ლევოგლუკოზანის საშუალო $\delta^{13}\text{C}$ მაჩვენებლები, რომლებიც გაზომილია სხვადასხვა ბიომასის ნიმუშებისთვის, როგორცაა C3, C4 მცენარეები და ყავისფერი ქვანახშირი, წვის შედეგად მიღებულ აეროზოლის ნაწილაკებში, გამოსახულია ნახაზ 14-ზე.



ნახაზი 14: ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობა (ზედა ნახაზი) და საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობა (ქვედა ნახაზი) ბიომასის წვის აეროზოლებში. წრეები გვიჩვენებს იზოტოპურ თანაფარდობა შერჩეული ხე/ქვანახშირის ნიმუშისთვის, ხოლო სამკუთხედის ფორმა წარმოდგენილია ამერიკული ნიმუშისთვის. ფერადი არე გვიჩვენებს $\delta^{13}C$ გაზომვების შედეგებს, რომელიც მიღებულია სენგის მიერ.

ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობა მერყეობდა -25,1-დან -22,7 ‰-მდე ფარულთესლოვნების შემთხვევაში. თუ შევადარებთ ამ მონაცემებს შიშველთესლოვნებს, რომელიც C3 ტიპის მცენარეების მეორე კლასია, $\delta^{13}\text{C}$ ამ შემთხვევაში -23.5, -21.7, -23.6 ‰ .

შედგები კარგ თანხვედრაშია სენგის მიერ ჩატარებულ კვლევებთან. გარდა ამისა, ეს შედეგები ხაზს უსვამს არა მხოლოდ დამთხვევას ძველი კვლევების შედეგებისთვის, აგრეთვე კარგად ჩანს განსხვავება შიშველთესლოვნებისა და ფარულთესლოვნების დაწვის შედეგად გამოყოფილ აეროზოლებისათვის. რაც ნათლად აღწერს და ეთანხმება მათი საწყისი მცენარეული მასალებისთვის $\delta^{13}\text{C}$ სხვაობას, რაც გამოწვეულია იმ ფაქტზე დაყრდნობით, რომ ფოტოსინთეზის პროცესში შიშველთესლოვნები გამდიდრებული არიან ^{13}C -ით, შედარებით ფარულთესლოვნებისაგან. (იხ. ნახაზი 7, სექცია 1.8. საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპური თანაფარდობა).

გარდა ამისა, ექსპერიმენტის მსვლელობისას გაიზომა C4 მცენარეებისა და ქვანახშირის იზოტოპური შედგენილობა.

სიმინდის ტაროს დაწვის შედეგად მიღებულს აეროზოლის ნიმუშში, ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობა შეადგენდა -12.4‰, შედარებით C3 მცენარეებისაგან, იზოტოპური თანაფარდობა უნდა ყოფილიყო საკმაოდ მაღალი, რაც ემთხვევა კიდევ განსხვავებულ ფრაქციონირებას საწყის C3 და C4 მცენარეულ მასალებს შორის.

ორი ტიპის ყავისფერი ქვანახშირის შემთხვევაში (გერმანული და ლიტვური), ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობა აღმოჩნდა -18.6 და -21.1‰, შესაბამისად. რაც უფრო მაღალი მნიშვნელობისაა, ვიდრე იზოტოპური შედგენილობა C3 მცენარეებისთვის. რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს, ქვანახშირის გადამუშავების ეტაპზე საწყის ცელულოზაში ^{13}C -ის სიჭარბით.

3.2. ნიმუშებში საერთო ნახშირბადის $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვები

დამწვარ ნიმუშებში ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის შესწავლის გარდა, ასევე ექსპერიმენტის მსვლელობისას გაიზომა საერთო ნახშირბადის $\delta^{13}\text{C}$, ელემენტური

ანალიზატორის მეშვეობით, რომელიც შეუღლებული იყო იზოტოპური თანაფარდობის მას-სპექტრომეტრთან (EA-IRMS).

შედეგები, რომლებიც წარმოდგენილია ცხრილ 5-ში და გრაფიკის სახით მოცემულია ნახაზ 14-ზე (ქვედა გამოსახულება), კარგ თანხვედრაშია სენგის მიერ ჩატარებულ კვლევებთან (Sang et al.[EST2012]). ნაძვის დაწვის შედეგად მიღებული სტაბილური იზოტოპური თანაფარდობა ამ შემთვევაში არის -23.7‰, რომელიც 1‰-ით მაღალია, სენგის მიერ მიღებულ სპექტრზე, რომელიც შეიძლება დავუკავშიროთ ნაძვის ფორების საკმაო კომპლექსურობას.

თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ საერთო ნახშირბადის გაზომვებისთვის საინტერესო შედეგი დაფიქსირდა C4 მცენარეებისთვის და ქვანახშირისთვის, ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის შედეგებთან შედარებით.

C4 მცენარეებისთვის, ვხედავთ რომ ნიმუშები გამდიდრებულია ^{13}C -ით როგორც ლევოგლუკოზანის, ასევე საერთო ნახშირბადის გაზომვებისთვის, რაც კარგად ემთხვევა საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპურ შედგენილობას, C3 მცენარეების მსგავსად. მაგრამ ქვანახშირის შემთხვევაში, როგორც გერმანულ, ასევე ლიტვურ ნიმუშებს აღმოაჩნდა ისეთივე იზოტოპური შედგენილობა რაც C3 მცენარეებს, და შედეგები დაბალია, ვიდრე მინერალური ქვანახშირისთვის [Widory et al 2004]. ადგილი აქვს ძლიერ ფრაქციონირებას ლევოგლუკოზანისთვის.

ეს შედეგები ხაზს უსვამს, როგორც ლევოგლუკოზანის, ასევე საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობის კომბინაციურ გაზომვებს. $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვები საერთო ნახშირბადისთვის, იძლევა პირველად დასკვნების გაკეთების საშუალებას, თუ რა ტიპის მცენარეების დაწვის შედეგია მიღებული აეროზოლები. მაგალითად: C3 თუ C4 მცენარეების დაწვით და მათი იზოტოპური შედგენილობის შედარები, შესაძლებელია გამოვიცნოთ წყარო, მაგრამ ქვანახშირის დაწვის შედეგად მიღებულმა ანალიზის შედეგებმა, აჩვენა, რომ საჭიროა ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ შედეგებისა და საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობის გაზომვების კომბინაცია, რათა ზუსტად აღვწეროთ ბიომასის წვის როლი აეროზოლების წარმოებაში.

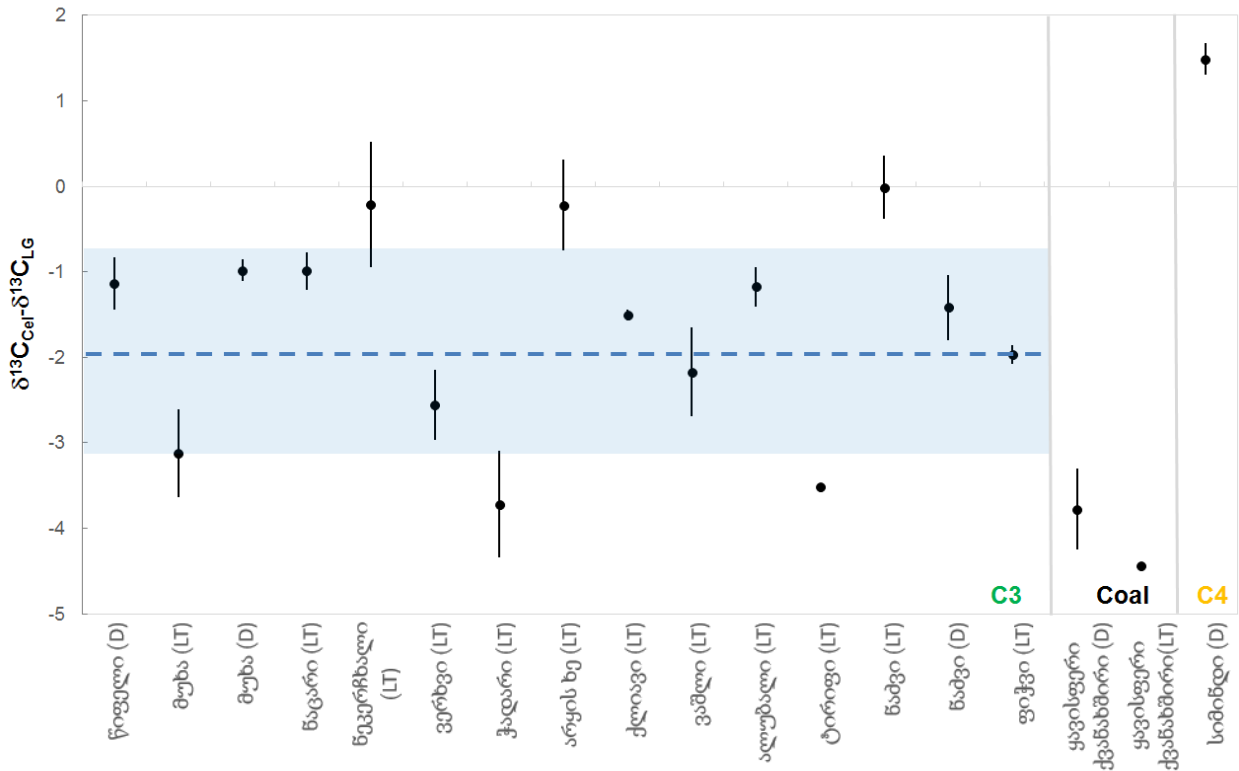
ცხრილი 5. $\delta^{13}\text{C}$ მნიშვნელობები ჰოლოცელულოზისთვის, საერთო ნახშირბადისთვისა და ლევოგლუკოზანისთვის.

n	ბიომასები	საერთო		
		ჰოლოცელულოზა	ნახშირბადი	საშუალო $\delta^{13}\text{C}$
1	წიფელი (D)	-24.44±0.10	-25.65±0.21	-23.501±0.30
2	მუხა (LT)	-26.76±0.06	-25.31±0.08	-23.795±0.51
3	მუხა (D)	-24.63±0.13	-25.57±0.05	-23.824±0.13
4	ნაცარი (LT)	-24.69±0.17	-26.26±0.04	-23.87±0.22
5	ნეკერჩხალი (LT)	-22.76±0.19	-25.27±0.50	-22.749±0.73
6	ვერხვი (LT)	-26.19±0.30	-26.60±0.09	-23.919±0.41
7	ჭადარი (LT)	-26.93±0.01	-26.93±0.00	-23.397±0.63
8	არყის ხე (LT)	-25.22±0.04	-25.93±0.04	-25.114±0.53
9	ქლიავი (LT)	-25.03±0.06	-26.48±0.03	-25.4±0.06
10	ვაშლი (LT)	-25.41±0.04	-26.64±0.01	-23.43±0.52
11	ალუბალი (LT)	-25.39±0.07	-27.22±0.10	-24.37±0.23
12	ტირიფი (LT)	-27.55±0.21	-27.72±0.07	-
13	ნაძვი (LT)	-23.16±0.00	-24.87±0.06	-23.456±0.37
14	ნაძვი (D)	-22.90±0.22	-23.65±0.14	-21.731±0.38
15	ფიჭვი (LT)	-25.44±0.16	-25.56±0.03	-23.636±0.11
16	ყავისფერი ქვანახშირი (D)	-22.36±0.02	-26.70±0.09	-19.041±0.47
17	ყავისფერი ქვანახშირი(LT)	-25.49±0.06	-24.89±0.27	-
18	სიმინდი (D)	-10.94±0.13	-13.78±0.27	-12.957±0.19

3.3. $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვები საწყისი მცენარეული მასალისთვის და ექსტრაგირებული ჰოლოცელულოზასთვის.

ექსპერიმენტის მსხველდობისას, ჩატარდა $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვები იმ მცენარეული მასალისა და ქვანახშირის ნიმუშებისთვის, საიდანაც წვის შედეგად ფორმირდნენ საკვლევი აეროზოლები. გარდა ამისა, მოხდა ჰოლოცელულოზის ექსტრაქცია მყარი ნიმუშებიდან და მისი იზოტოპური შედგენილობის შესწავლა. რადგან ლევოგლუკოზანი წარმოიქმნება

ცელულოზას თერმული დაშლის შედეგად, წვის დროს ნახშირბადის იზოტოპური ფრაქციონირება განისაზღვრება, როგორც $\Delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}$ (ჰოლოცელულოზა) - $\delta^{13}\text{C}$ (ლევოგლუკოზანი). შედეგები ნაჩვენებია ნახ. 15-ზე და გვიჩვენებს საკმაოდ ფართო სპექტრს გაზომილს $\Delta^{13}\text{C}$ -სთვის.

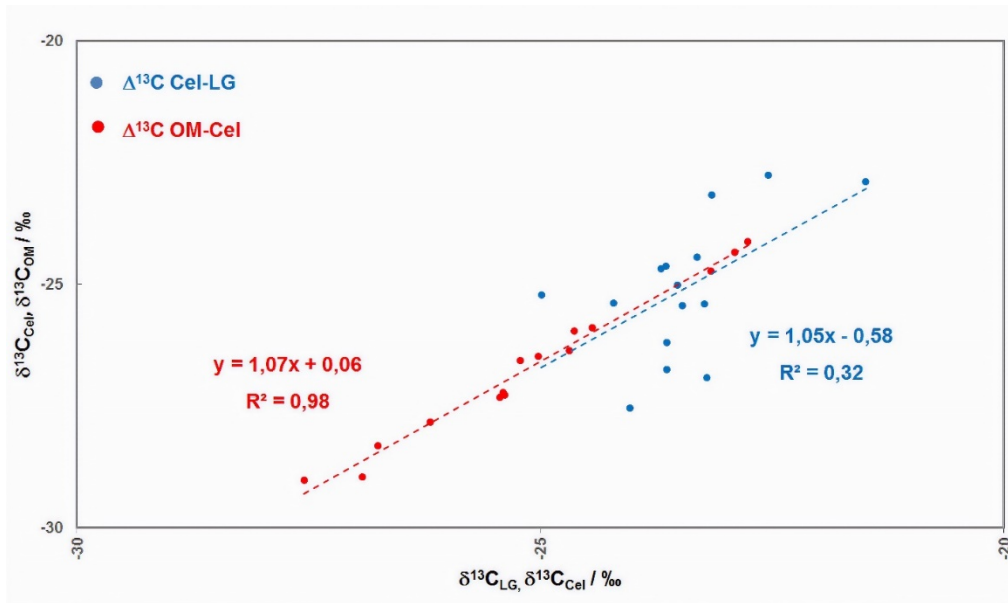


ნახაზი 15. იზოტოპური ფრაქციონირება ჰოლოცელულოზას $\delta^{13}\text{C}$ და ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ შორის.

ამას შეიძლება ჰქონდეს შემდეგი ახსნა:

- 1) სხვადასხვა მყარი საწვავის განსხვავებული წვის პირობები, ცელულოზას თერმული დაშლის მიზნით.

2) ნიმუშის შეგროვების განსხვავებული პირობები. ლევოგლუკოზანის და საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობის გაზომვებისთვის, საკმაოდ დიდი ზომის საწვავი მასალა იქნა გამოყენებული და შესაბამისად შედეგად შეგროვდა აეროზოლები. ხოლო ცელულოზასა იზოტოპური თანაფარდობის გაზომვებისთვის, გასაანალიზებელი საწვავის მხოლოდ მცირე ნაწილი იქნა გამოყენებული. სწორედ ეს სიტუაციაა აღწერილი ნახ. 16-ზე, რომელიც გვიჩვენებს საწყის მცენარეულ მასალასა და ცელულოზას შორის ფრაქციონირებას ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{OM-Cel}}$) და ფრაქციონირებას ცელულოზასა და მისგან ნაწარმოებ ლევოგლუკოზანს შორის ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cel-LG}}$). (შედეგები შეჯამებულია ცხრილ 6-ში).



ნახაზი 16. საწყის მცენარეულ მასალისა და ცელულოზას, ასევე ცელულოზასა და ლევოგლუკოზანს შორის კორელაცია.

მიუხედავად ასეთი ცვალებადი მნიშვნელობებისა და საკმაოდ ფართო სპექტრისა, რომელიც ექსპერიმენტის განმავლობაში იქნა მიღებული, ლევოგლუკოზანსა (როგორც ბიომასის წვის აეროზოლსა) და ჰოლოცელულოზას (როგორც რეაგენტს სასურველი ანჰიდროშაქრის მისაღებად) იზოტოპურ თანაფარდობების საშუალო მნიშვნელობა (1,94‰), ისეთივეა როგორც სენგის მიერ მიღებულ კვლევაში 1,89‰. [Sang et al. EST2012]. ეს კი ამტკიცებს იმ ფაქტს, რომ

დამწვარი საწყისი მცენარეული მასალა, შეიძლება გამოყენებული იქნას როგორც ინდიკატორი ბიომასის წვის პროდუქტების $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვებისთვის.

ცხრილი 6. სხვაობა ჰოლოცელულოზასა და ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ და საწყის მცენარეულ მასალასა და ცელულოზას $\delta^{13}\text{C}$ შორის, იზოტოპური ფრაქციონირების განსაზღვრის მიზნით.

n	ბიომასები	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cell}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{LG}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Cell}}$
1	წიფელი (D)	-0.94±0.32	-0.25±0.29
2	მუხა (LT)	-2.96±0.51	-3.01±0.09
3	მუხა (D)	-0.81±0.18	-0.38±0.13
4	ნაცარი (LT)	-0.82±0.27	-0.10±0.24
5	ნეკერჩხალი (LT)	-0.01±0.75	1.13±0.57
6	ვერხვი (LT)	-2.27±0.50	-1.23±0.19
7	ჭადარი (LT)	-3.53±0.62	-2.03±0.27
8	არყის ხე (LT)	-0.10±0.53	-0.63±0.08
9	ქლიავი (LT)	0.37±0.08	-0.01±0.27
10	ვაშლი (LT)	-1.98±0.52	-0.59±0.07
11	ალუბალი (LT)	-1.02±0.23	-0.06±0.13
12	ტირიფი (LT)	-	-1.32±0.14
13	ნაძვი (LT)	0.29±0.37	0.15±0.26
14	ნაძვი (D)	-1.17±0.43	-0.70±0.30
15	ფიჭვი (LT)	-1.80±0.19	-1.76±0.39
16	ყავისფერი ქვანახშირი (D)	-3.32±0.47	0.77±0.29
17	ყავისფერი ქვანახშირი (LT)	-	-0.68±0.34
18	სიმინდი (D)	2.01±0.22	1.24±0.27

დასკვნა

სამაგისტრო ნაშრომის ფარგლებში, გაიზომა იზოტოპური თანაფარდობა საცხოვრებელ სექტორში გათბობისთვის გამოყენებული 18 სხვადასხვა მყარი ნიმუშისთვის. გაზომილმა იზოტოპურმა შედგენილობამ აჩვენა კარგი თანხვედრა 2012 წელს სენგის მიერ ჩატარებულ კვლევასთან, რომლის გაგრძელებასაც წარმოადგენდა წინამდებარე კვლევა. C3 მცენარეებისთვის $\delta^{13}\text{C}$ მერყეობდა -25.4 და -21.7‰-ს შორის. გარდა ამისა დიფერენციაცია, რომელიც არსებობს შეშველთესლოვნებსა და ფარულთესლოვნებს შორის, იზოტოპური თანაფარდობის თვალსაზრისით, საკმაოდ კარგად აისახა ლევოგლუკოზანის $\delta^{13}\text{C}$ გაზომვებისთვის. შეშველთესლოვნებისთვის ნიმუშებმა აჩვენეს იზოტოპური თანაფარდობის მაღალი მნიშვნელობა (1.5 ‰-ით), რაც ადასტურებს მათ გამდიდრებას ^{13}C იზოტოპით.

ექსპერიმენტის შედეგებმა აჩვენა მოსალოდნელი დიდი განსხვავება C3 და C4 მცენარეებს შორის. ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობა სიმინდის ტაროს დაწვის შედეგად მიღებულ აეროზოლებში აღმოჩნდა -12.9‰. რაც შეეხება ლიგნიტის ნიმუშებს (გერმანული და ლიტვური ქვანახშირი), საშუალო $\delta^{13}\text{C}$ ლევოგლუკოზანისთვის იყო -19.8‰, რისი მიზეზიც შეიძლება იყოს ქვანახშირის დამუშავების პროცესში გარდაუქმნელი ცელულოზას გამდიდრება მძიმე იზოტოპით.

წინამდებარე შრომის შედეგები ასევე კარგად ემთხვევა სენგის მიერ მიღებულ შედეგებს საერთო ნახშირბადის იზოტოპური გაზომვებისთვის (C3 მცენარეებისთვის). აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ქვანახშირისთვის აღნიშნული გაზომვების შედეგები ემთხვევა C3 მცენარეების იზოტოპურ შედგენილობას. ამის საწინააღმდეგოდ C4 მცენარეებისთვის შეიმჩნევა ^{13}C გამდიდრება ორივე შემთხვევაში, როგორც ლევოგლუკოზანის, ასევე საერთო ნახშირბადისთვის. ეს ფაქტი კი მოწმობს იმას, რომ ლევოგლუკოზანისა და საერთო ნახშირბადის იზოტოპური შედგენილობის კომბინირებული გაზომვები გვამლევს უფრო ზუსტ ინფორმაციას ბიომასის წვის შედეგად მიღებული აეროზოლების წარმოშობის შესახებ.

იზოტოპური ფრაქციონირება ცელულოზასა და ლევოგლუკოზანს შორის აჩვენებს, საკმაოდ ფართო დიაპაზონს სენგის მიერ ჩატარებულ კვლევასთან შედარებით, თუმცა აღსანიშნავია,

რომ საშუალო მნიშვნელობა (-1.94‰) საკმაოდ ახლოსაა მის მიერ მიღებულ მნიშვნელობასთან (-1.89‰). აღსანიშნავია, რომ ამ ეტაპზე ვერ მოხერხდა იზოტოპურ ფრაქციონირებაზე დაწვის პირობების ზუსტი შესწავლა, რაც სამომავლო გეგმებს წარმოადგენს.

ეს შრომა მნიშვნელოვანია იმ მხრივ, რომ კიდევ უფრო გააფართოვა ცოდნა სხვადასხვა ტიპის საწვავის დაწვის შედეგად გამოყოფილ აეროზოლებში ლევოგლუკოზანის იზოტოპური შედგენილობის შესახებ. ლევოგლუკოზანის იზოტოპური თანაფარდობის შესწავლა, აეროზოლების საერთო ნახშირბადის, ცელულოზასა და საწყისი მცენარეული მასალის იზოტოპური გაზომვების კომბინაცია იძლევა დამატებით ინფორმაციას ბიომასის წვის შედეგად გამოყოფილი აეროზოლების შესახებ.

ბიბლიოგრაფია

1. Amy Leithead, Shao-Meng Li, Ray hoff, Yu Cheng, Jeff Brook
Levoglucosan and dehydroabietic acid: Evidence of Biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley. 2005. Atmospheric environment
2. Gensch, I., Kiendler-Scharr, A., & Rudolph, J. (2014). *Isotope ratio studies of atmospheric organic compounds: Principles, methods, applications and potential*. International Journal of Mass Spectrometry, 365, 206-221. doi: DOI 10.1016/j.ijms.2014.02.004
3. Bernd R.T. Simoneit. *Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*. 2000 Environmental and Petroleum Geochemistry Group, College of Oceanic and Atmospheric Sciences, Oregon State University, Corvallis, OR 97331-5503, USA
4. Christian Dye and Karl Espen Yttri *Determination of Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols by Use of High-Performance Liquid Chromatography Combined with High-Resolution Mass Spectrometry*. 2005. Norwegian Institute for Air Research, Instituttveien 18, P.O. Box 100, N-2027 Kjeller, Norway
5. Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Chuguang Zheng, Dong Ho Lee, and David Tee Liang. *In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin*. 2005. National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong UniVersity of Science and Technology, Wuhan. .
6. Gal Schkolnik, Yinon Rudich. *Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review*. 2005. Anal Bioanal Chem 385: 26–33 DOI 10.1007/s00216-005-0168-5
7. Gensch, I., Laumer, W., Stein, O., Kammer, B., Hohaus, T., Saathoff, H., Kiendler-Scharr, A *Temperature dependence of the kinetic isotope effect in β -pinene ozonolysis*. 2014. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 116(D20), n/a-n/a. doi: 10.1029/2011JD016084
8. Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., . . . Wildt, J. *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues*. (2009). Atmos. Chem. Phys., 9(14), 5155-5236. doi: 10.5194/acp-9-5155-2009
9. Locker, H. B. *The Use of Levoglucosan To Assess the Environmental Impact of Residential Wood Burning on Air Quality*; 1988. Dartmouth College: Hanover, NH,

10. Matthew P. Fraser, Kalyan Lakshmanan. *Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols*. 2000. American chemical society
11. Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O.; Kobayashi, M.; Kawamura, K.; Rushdi, A. I.; Medeiros, P. M.; Rogge, W. F.; Didyk, B. M. *SugarssDominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter*. 2004. Environ. Sci. Technol., 38, 5939–5949.
12. Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., & Herrmann, H. *Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study*. 2010.Environmental Science & Technology, 44(2), 694-699. doi: Doi 10.1021/Es902476f
13. Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L., & Robinson, A. L.. *Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals*. 2010. Geophysical Research Letters, 37(9), n/a-n/a. doi: 10.1029/2010gl043088
14. Lai, C., Liu,Y,. *Degradation kinetics of Levoglucosan, initiated by hidroxil radicalmunder different environmental conditions*. 2004. Atmospheric environment.
15. Holmes, B. J.; Petrucci, G. A. *Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols*. 2007. J. Atmos. Chem., 58, 151–166
16. Ran Zhao¹, Emma L. Mungall¹, Alex K.Y. Lee¹, Dana Aljawhary¹, and Jonathan P.D. Abbatt¹. *Aqueous-phase photooxidation of levoglucosan - a Mechanistic Study using Aerosol Time of Flight Chemical Ionization Mass Spectrometry (Aerosol-ToF-CIMS)*. 2014. Atmospheric Chemistry and Physics.
17. Bai, J., Sun, X. M., Zhang, C. X., Xu, Y. S., & Qi, C. S. *The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning*. 2013. Chemosphere, 93(9), 2004-2010. doi: DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.07.021
18. Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee , Chuguang Zheng -*Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*.2007. Journal of Atmospheric Chemistry and Physics.
19. A. Hoffer¹, A. Gelencser, M. Blazs, P. Guyon¹, P. Artaxo, and M. O. Andreae¹.*Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol*. 2006. Journal of Atmospheric Chemistry and Physics.

20. Rudolph, J., & Czuba, E. *On the use of isotopic composition measurements of volatile organic compounds to determine the “photochemical age” of an air mass.* 2000. *Geophysical Research Letters*, 27(23), 3865-3868. doi: 10.1029/2000GL011385
21. Zhang, X., Yang, W., & Dong, C. *Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis.* 2013. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104(Supplement C), 19-27.
22. X.F. Sang¹, I. Gensch¹, B. Kammer¹, A. Khan¹, E. Kleist², W. Laumer¹, P. Schlag¹, S.H. Schmitt¹, J. Wildt², R. Zhao³, E.L. Mungall³, J.P.D. Abbatt³, Kiendler-Scharr, A. *Chemical stability of levoglucosan: An isotopic perspective.* 2016. *Geophysical research letters*.
23. Simoneit, B.R.T. *Biomass burnings A review of organic tracers for smoke from in complete combustion.* 2002. *Appl.Geochem.*
24. Tammarat Piansawan- *Temperature Dependence of Carbon Kinetic Isotope Effect for the Oxidation Reaction of Ethane by Hydroxyl Radicals under Atmospherically Relevant Conditions: Experimental and Theoretical Studies.* 2015. Doctoral Program in Physics University of Wuppertal Wuppertal, Germany.
25. Clara Betancourt- *Lagrangian particle dispersion modeling of stable carbon isotope ratios to track the chemical aging of biomass burning aerosol.* 2019. Institute for Geophysics and Meteorology University of Cologne.
26. Xue F. Sang, Iulia Gensch, Werner Laumer, Beatrix Kammer, Chuen Y. Chan, Guenter Engling, Andreas Wahner, Holger Wissel and A. Kiendler-Scharr. *Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Anhydrosugars in Biomass Burning Aerosol Particles from Source Samples.* 2012. *Environmental science and technologies.*
27. I. Gensch, X.F. Sang, W. Laumer, C.Y. Chan, G. Engling, and A. Kiendler-Scharr. *Using ¹³C of levoglucosan as a chemical clock.* 2018. *Environmental Science and Technology*,
28. Bruno D. Marino, Michael B. McElroy. *Isotopic composition of atmospheric CO₂ inferred from carbon in C₄ plant cellulose.* 1991. *Nature international journal of science.*
29. Graham D Farquhar. *On the Nature of Carbon Isotope Discrimination in C₄ Species.* 1983. *Australian National University.*
30. Donna C. Ballentine Stephen A. Macko Vaughan C. Turekian. *Variability of stable carbon isotopic compositions in individual fatty acids from combustion of C₄ and C₃ plants: Implications for biomass burning.* 1998. *Chemical Geology.*

31. SL Voelker, JR Brooks, FC Meinzer. *A dynamic leaf gas -exchange strategy is conserved in woody plants under changing ambient CO₂: evidence from carbon isotope discrimination in paleo and CO₂ enrichment studies*. 2015. Global Change Biology.
32. Valérie F. Schwab , Yannick Garcin , Dirk Sachse , Gilbert Todou, Olivier Séné, Jean-Michel Onana, Gaston Achoundong, Gerd Gleixner. *Effect of aridity on $\delta^{13}C$ and δD values of C3 plant- and C4 graminoid-derived leaf wax lipids from soils along an environmental gradient in Cameroon (Western Central Africa)*. 2015. Journal of organic Geochemistry. 2015
33. Benner R, Fogel M, E. Kent Sprague, Hodson R.E. *Depletion of ^{13}C in Lignin and Its Implications for Stable Carbon Isotope Studies*. 1987. Nature.
34. Eric Lichtfouse. *Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport*. 2000. Soil and Environment Laboratories.
35. Deutsche umwelthilfe (DUH). *Residential wood burning - Environmental impact and sustainable solutions*. 2016.
36. Engelhard. K. *Thick air from the chimney*. 2018. Spectrum of science.