

Оптические свойства растворенного органического вещества поверхностного слоя воды моря Лаптевых

© А.Н. Дроздова

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
117997 Москва, Россия

e-mail: adrozдова@ocean.ru

Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

В окончательной редакции 19.11.2018 г.

Принята к публикации 04.12.2018 г.

Рассмотрены особенности флуоресценции гуминовых соединений, выносимых со стоком реки Лена в сентябре 2015 г. Показано изменение оптических свойств растворенного органического вещества, а именно спектров флуоресценции и коэффициентов поглощения при длине волны 350 nm на разрезе от дельты реки Лена к континентальному склону. Для гуминовых соединений терригенного происхождения определено положение максимума флуоресценции при длинах волн возбуждения 270, 310 и 355 nm. Показано распространение пресных речных вод реки Лена на протяжении всего шельфа, причем гуминовые соединения являются главной составляющей окрашенной фракции растворенного органического вещества. В пробах, отобранных у континентального склона, зафиксировано присутствие лабильного автохтонного органического вещества. Содержание растворенного органического вещества в речной воде в 2015 году сопоставимо с результатами предыдущих исследований, и составило 548 $\mu\text{M/L}$.

DOI: 10.21883/OS.2019.03.47382.309-18

Введение

Растворенное органическое вещество (РОВ) природного происхождения является одним из наиболее важных компонентов морских экосистем, играющих ключевую роль в глобальном цикле углерода [1]. В арктическом бассейне резервуар РОВ оценивается в работе [2] как $9 \cdot 10^{12}$ kg углерода. По причине труднодоступности судьба терригенного РОВ в зонах смещения река–море в шельфовых морях арктического региона и в центральном арктическом бассейне остается неясной [3,4]. Поскольку Арктика во многом определяет климат на Земле и при этом наиболее чувствительна к его изменениям [5], наблюдаемое в последнее время таяние богатой органическим веществом вечной мерзлоты несет значительные экологические риски [6]. В связи с этим регулярные наблюдения районов арктического шельфа и Северного Ледовитого океана, наиболее подверженных влиянию пресных вод, идентификация пресных вод в арктическом бассейне, имеют исключительную ценность.

В последнее время широкое развитие при изучении происхождения и динамики РОВ получили оптические методы [7], прежде всего флуоресцентная и абсорбционная молекулярная спектроскопия окрашенной фракции в УФ и видимом диапазонах. Окрашенное РОВ включает в себя белки и ароматические аминокислоты (прежде всего триптофана [8]), нуклеиновые кислоты, фенолы и полифенольные соединения (лигнин, танин), гуминовые соединения, а также некоторые пигменты [9]. Состав и соотношение этих компонентов индивидуально для каждой акватории, и поэтому „оптические маркеры“ успешно используются для идентификации природных

вод и изучения процессов деградации РОВ. Кроме того, определение оптических свойств морской среды и речных вод необходимо для определения РОВ методами дистанционного зондирования.

Целью представленной работы было изучение поглощения при 350 nm и флуоресценции РОВ опресненного поверхностного слоя воды моря Лаптевых, а также их взаимосвязи с содержанием растворенного органического углерода (РОУ).

Материалы и методы

Пробы воды были отобраны в 63-м рейсе НИС „Академик Мстислав Келдыш“ в период с 8 по 11 сентября 2015 г. на 12 станциях, расположенных вдоль 130°E , рис. 1. При движении от дельты реки Лена к континентальному склону соленость в поверхностном слое менялась от 3 до 30. Воду фильтровали через мембранный фильтр с условным диаметром пор 0.7 μm .

Оптические свойства РОВ. Воду анализировали на борту судна сразу после фильтрации. Регистрация трехмерных спектров флуоресценции выполнена на спектрофлуориметре „Флюорат-02-Панорама“ фирмы „Люм-экс“, длина кюветы 1 см, в диапазоне длин волн от 240 до 650 nm с шагом 1 nm, при варьировании длины волны возбуждения от 230 до 550 nm с шагом 5 nm. С точки зрения оценки содержания РОУ наиболее перспективной характеристикой окрашенной фракции РОВ в настоящее время считается коэффициент поглощения при длине волны 350 nm, a_{350} [10], рассчитываемый на основании спектров поглощения $A(\lambda)$ согласно следующему соот-

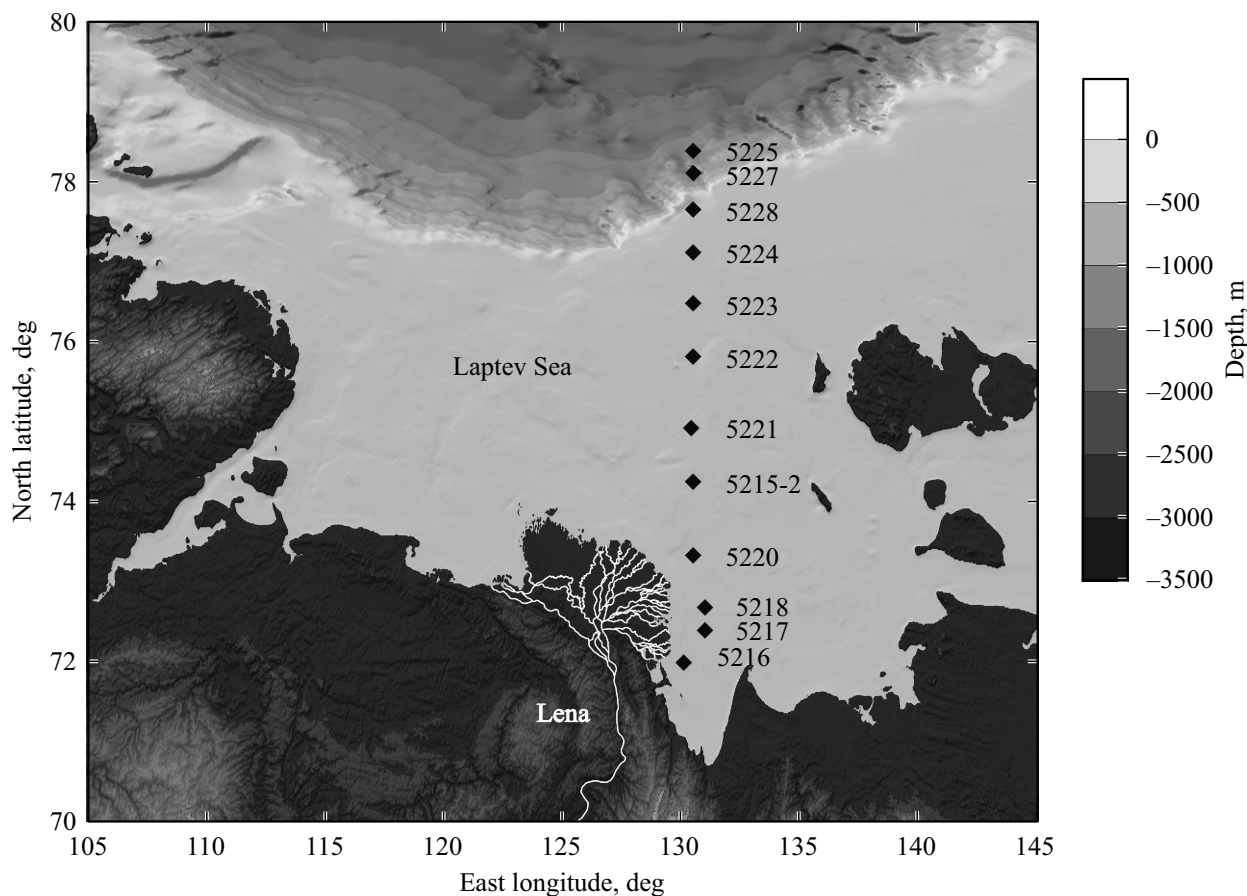


Рис. 1. Расположение станций на разрезе в море Лаптевых, где отбирались пробы в 63-м рейсе НИС „Академик Мстислав Келдыш“.

ношению:

$$a_{\lambda} = A(\lambda) \cdot 2.303/l,$$

где l — длина кюветы, м. В настоящей работе для оценки перспектив использования зависимости $POU(a_{350})$ для экспрессного определения POU в море Лаптевых в осенний период были использованы значения a_{350} , опубликованные в работе [11].

Содержание растворенного органического углерода (POU). Для определения содержания POU фильтрат подкисляли соляной кислотой до $pH=2$ и хранили в стеклянных виалах при температуре $2-3^{\circ}C$ до последующего анализа в лаборатории ИО РАН. Концентрацию POU определяли методом высокотемпературного сжигания на анализаторе углерода Shimadzu TOC Vcph. Погрешность прибора 1%. Воспроизводимость результатов анализа $\pm 5\%$.

Результаты исследования и обсуждение

Концентрация POU в исследуемых образцах менялась в диапазоне от $497 \mu M/L$ на станции 5216 (дельта реки Лена, соленость 3.0) до $193 \mu M/L$ на станции 5225 (континентальный склон, глубина 2800 м, соленость 30.1).

При этом выявлен консервативный характер распределения растворенного органического углерода, о чем свидетельствует линейная зависимость содержания POU от солености морской воды, описываемая следующим уравнением: $POU = 548 - 10.5 \cdot \text{соленость}$, $R^2 = 0.88$. Исключением является проба со станции 5227, для которой концентрация POU максимальна и составила $540 \mu M/L$. Предполагая консервативное распределение POU в пограничной зоне река—море при значениях солености от 0 до 3.0, концентрацию POU в р. Лена можно оценить как $548 \mu M/L$, что хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований, представленными в работах [3,12] ($506-1050 \mu M/L$).

Зависимость концентрации POU от коэффициента поглощения на длине волны 350 nm приведена на рис. 2. Для поверхностных вод моря Лаптевых наблюдается хорошая корреляция между этими показателями морской воды, что позволяет использовать a_{350} для экспрессной оценки содержания POU для поверхностных вод исследуемого региона, подверженных значительному влиянию пресных вод. Полученная в настоящей работе прямая заметно отличается от универсальной зависимости (рис. 2, штриховая линия), полученной для проб воды, отобранных в 2004 и 2005 гг. вблизи устьев рек Обь,

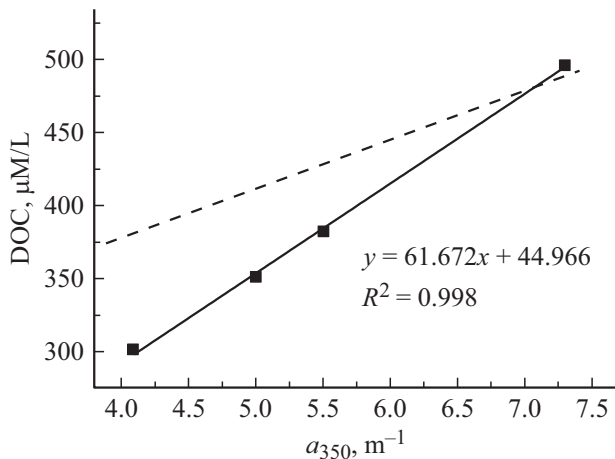


Рис. 2. Зависимость содержания растворенного органического углерода от коэффициента поглощения на длине волны 350 nm. Штриховой линией показана аналогичная зависимость, полученная в работе [10] для РОВ рек Обь, Енисей, Лена, Колыма и Маккензи.

Оптические характеристики флуорофоров по данным [14]

Флуорофор	Длина волны возбуждения, nm	Максимум флуоресценции, nm
Гуминовые соединения	237–260	400–500
Гуминовые соединения	300–370	400–500
Белковые соединения (триптофан)	275	340
Белковые соединения (тирозин)	275	305

Енисей, Лена, Колыма и Маккензи. Погрешность при использовании универсальной зависимости для определения РОУ по коэффициенту поглощения a_{350} превысит 25% при коэффициентах поглощения ниже 4.2 m^{-1} . Это может быть связано как с изменением свойств речной воды, так и с активными процессами преобразования органического вещества в пограничной зоне река–море вблизи устьев рек. Следовательно, в акваториях, характеризующихся влиянием небольшого числа источников опреснения, таких как Карское море, море Лаптевых и др., необходимо изучать оптические свойства РОВ для получения актуальных данных, необходимых при использовании космической съемки и методов дистанционного зондирования природных вод.

Типичный спектр флуоресценции РОВ состоит из двух перекрывающихся полос — УФ полосы с максимумом в области 300–350 nm (флуоресценция остатков ароматических аминокислот) и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 nm (флуоресценция гуминовых соединений) (таблица).

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции воды со станции 5216 при длинах волн возбуждения 270, 310 и 355 nm. Флуоресценция в коротковолновой обла-

сти спектра, соответствующая белковым соединениям, отсутствует, в то время как флуоресценция гуминовых соединений, содержащихся в речной воде, хорошо выражена. На этом примере видно, что максимум свечения гуминовых соединений зависит от длины волны возбуждения — при изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 nm максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн. Дальнейшее увеличение длины волны возбуждения приводит к смещению максимума флуоресценции в длинноволновую область. Такое спектральное поведение выделяет РОВ среди других органических люминофоров [9].

По мере удаления от дельты реки Лена интенсивность флуоресценции в области 400–500 nm уменьшается, что объясняется перемешиванием речных и морских вод. На станция 5225, расположенной на границе шельфа, флуоресценция речного органического вещества в спек-

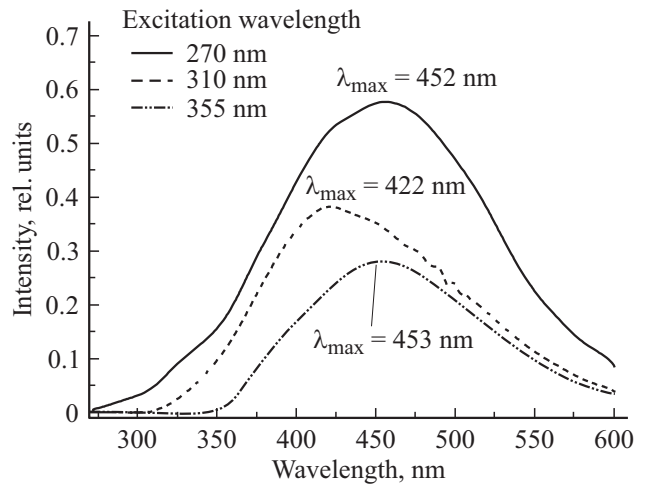


Рис. 3. Спектры флуоресценции пробы воды (станция 5216), характеризующейся минимальным значением солёности (3.0), при длинах волн возбуждения 270, 310 и 355 nm.

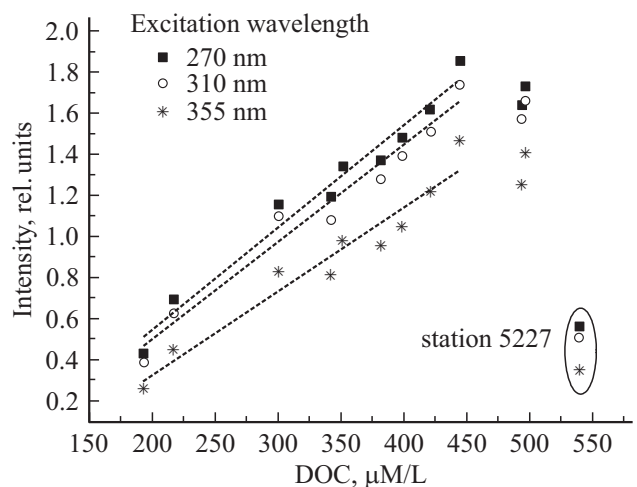


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции гуминовых соединений в области 400–500 nm от содержания РОУ для различных длин волн возбуждения.

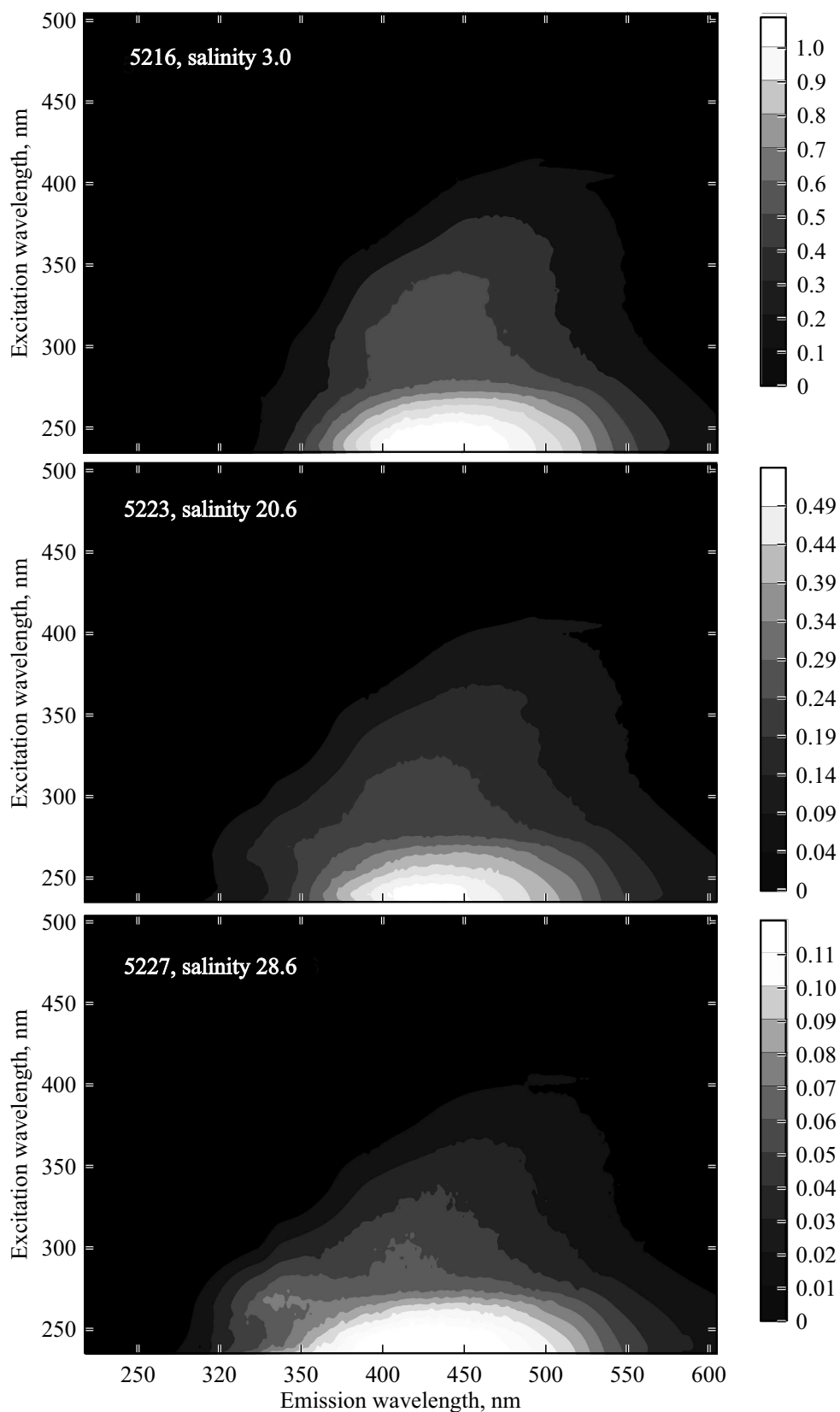


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции от длин волн возбуждения и испускания.

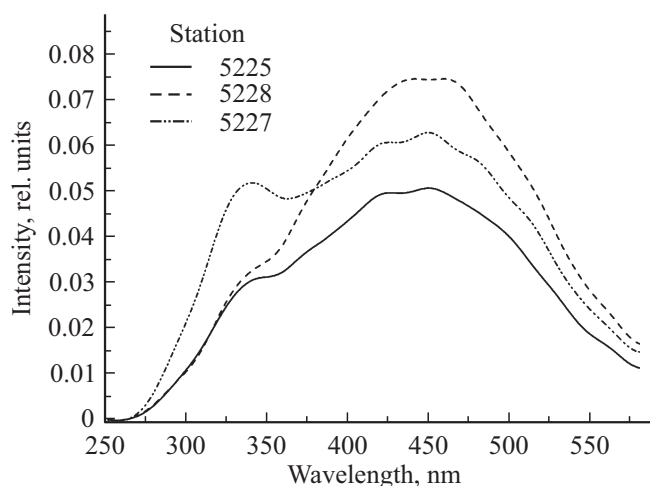


Рис. 6. Флуоресценция РОВ при длине волны возбуждения 270 nm на 3-х соседних станциях в области континентального склона в море Лаптевых.

тре флуоресценции РОВ слабо выражена. На рис. 4 представлены зависимости интенсивности флуоресценции гуминовых соединений от содержания РОУ. Линейная зависимость для трех представленных на рисунке длин волн наблюдалась для диапазона концентраций 193–445 $\mu\text{M/L}$ или 2.32–5.34 mg/L. Величина R^2 составила 0.967, 0.954 и 0.930 для длин волн возбуждения 270, 310 и 355 nm соответственно. Уменьшение интенсивности флуоресценции в диапазоне 400–500 nm для проб морской воды с содержанием РОУ 493.6 $\mu\text{M/L}$ (станция 5222) и 496.8 $\mu\text{M/L}$ (станция 5216) по сравнению со станцией 5218, где содержание РОУ составило 444.8 $\mu\text{M/L}$, связано, по-видимому, с концентрационным тушением флуоресценции и/или эффектом внутреннего фильтра. Исследование РОВ шведских озер показало, что эффект внутреннего фильтра необходимо учитывать для природных вод, содержание РОУ в которых превышает 175 $\mu\text{M/L}$. При этом необходимо принимать во внимание, что эффект внутреннего фильтра сказывается в первую очередь на интенсивности флуоресценции, возбуждаемой на коротких длинах волн, поскольку поглощение природных вод монотонно убывает с увеличением длины волны [13].

На рис. 5 приведены трехмерные спектры флуоресценции (зависимости интенсивности флуоресценции от длин волн возбуждения и испускания) РОВ со станций 5216, 5223 и 5227. Эти данные наглядно демонстрируют увеличение доли автохтонного органического вещества, максимумы поглощения и испускания которого находятся в диапазонах 270–280 nm и 350–360 nm соответственно.

Отдельно следует отметить станцию 5227, на которой наблюдается повышенное содержание РОУ в поверхностном слое воды. На этой станции флуоресценция в области 350–360 nm сопоставима по интенсивности с флуоресценцией гуминовых соединений и примерно

в два раза превышает интенсивность флуоресценции в этой области спектра для проб с соседних станций 5228 и 5225, рис. 6. Таким образом, повышенное содержание РОУ, вероятно, обусловлено автохтонной составляющей РОВ.

Выводы

Показано, что коэффициент поглощения a_{350} может быть использован для экспрессной оценки содержания РОУ в поверхностном слое воды моря Лаптевых. Рассмотрены особенности флуоресценции гуминовых соединений терригенного происхождения, выносимых со стоком реки Лена. Положение максимума полосы флуоресценции зависит от длины волны возбуждения и варьируется в диапазоне от 422 до 453 nm. Линейная зависимость интенсивности флуоресценции при длинах волн испускания выше 420 nm нарушается при концентрациях РОУ выше 445 $\mu\text{M/L}$ или 5.34 mg/L.

Характер флуоресценции РОВ на разрезе „Дельта реки Лена–континентальный склон“ указывает на распространение пресных речных вод в поверхностном слое на протяжении всего шельфа моря Лаптевых в сентябре 2015 г. При этом гуминовые соединения являются доминирующей составляющей РОВ. В пробах, отобранных у границы шельфа, зафиксировано присутствие лабильного автохтонного органического вещества с повышенным его содержанием на станции 5227.

Поскольку в условиях изменения климата большой интерес представляет сезонная и межгодовая динамика изменения спектров поглощения и флуоресценции РОВ, в дальнейшем планируется отбор и изучение оптических свойств поверхностного слоя воды моря Лаптевых и их сравнение с полученными в данной работе результатами.

Изучение оптических свойств РОВ моря Лаптевых выполнено при поддержке РФФИ, грант № 16-35-60032 мол_а_дк. Анализ спектров флуоресценции для выявления флуорофоров, присутствующих в Арктических морях, выполнен при поддержке гранта РНФ № 18-77-00053.

Список литературы

- [1] Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическая геохимия океана / Мировой океан. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли. Т. 2. / Под ред. Нигматулина Р.И., Лобковского Л.И. М.: Науч. мир, 2013. С. 130.
- [2] Mcguire A., Anderson L., Christensen T., Scott D., Laodong G., Hayes D., Martin H., Lorensen T., Macdonald R., Nigel R. // Ecol. Monogr. 2009. V. 79. № 4. P. 523. doi 10.1890/08-2025.1
- [3] Amon R.M.W. The role of dissolved organic matter for the organic carbon cycle in the Arctic Ocean / The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Eds. Stein R.S., Macdonald R.W. Berlin: Springer, 2004. P. 83.

- [4] *Gonçalves-Araujo R., Stedmon C.A., Heim B., Dubinenkov I., Kraberg A., Moiseev D., Bracher A.* // *Front. Mar. Sci.* 2015. V. 2. N 108. doi 10.3389/fmars.2015.00108
- [5] *Kostianoy A.G., Nihoul J.C.* *Frontal Zones in the Norwegian, Greenland, Barents and Bering Seas. Influence of climate change on the changing Arctic and sub-Arctic conditions.* Netherlands: Springer, 2009. P. 171.
- [6] *Frey K.E., McClelland J.W.* // *Hydrol. Process.* 2009. V. 23. P. 169. doi 10.1002/hyp.7196
- [7] *Stedmo C.A., Nelson N.B.* *The optical properties of DOM in the ocean. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 2nd edn.* / Eds. Hansell D.A., Carlson C.A. Cambridge, MA: Academic Press, 2014. P. 509.
- [8] *Тен Г.Н., Глухова О.Е., Слепченков М.М., Щербак ова Н.Е., Баранов В.И.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 121. № 4. С. 655; *Ten G.N., Glukhova O.E., Slepchenkov M.M., Shcherbakova N.E., Baranov V.I.* // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 121. N 4. P. 599. doi 10.1134/S0030400X16100246
- [9] *Горшкова О.М., Пацаева С.В.* // *Вода. Хим. и экол.* 2009. № 11. С. 31.
- [10] *Walker S.A., Amon R.M.W., Stedmon C.A.* // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2013. V. 118. N 4. P. 1689. doi 10.1002/2013jg002320
- [11] *Drozдова A.N., Kravchishina M.D., Khundzhua D.A., Freidkin M.P., Patsaeva S.V.* // *Int. J. Remote Sens.* 2018. P. 1 (in press). doi 10.1080/01431161.2018.1506187
- [12] *Stedmon C.A., Amon R.M.W., Rinehart A.J., Walker S.A.* // *Mar. Chem.* 2011. V. 124. P. 108. doi 10.1016/j.marchem.2010.12.007
- [13] *Kothawala D.N., Murphy K.R., Stedmon C.A., Weyhenmeyer G.A., Tranvik L.J.* // *Limnol. Oceanogr. Methods.* 2013. V. 11. P. 616. doi 10.4319/lom.2013.11.616
- [14] *Hudson N., Baker A., Reynolds D.* // *River Res. Appl.* 2007. V. 23. N 6. P. 631. doi 10.1002/rra.1005