

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА “а”  
В ЯПОНСКОМ МОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЗОНДИРУЮЩЕГО И ПРОТОЧНОГО ФЛУОРИМЕТРОВ**

© 2016 г. С. П. Захарков<sup>1</sup>, Е. А. Штрайхерт<sup>1</sup>, Ю. В. Шамбарова<sup>1</sup>,  
Т. Н. Гордейчук<sup>1</sup>, С. Ши<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Первый Институт океанологии, Циндао, КНР

e-mail: zakharkov@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 11.07.2014 г.

После доработки 07.04.2015 г.

По результатам двух прибрежных экспедиций и рейса на НИС “М.А. Лаврентьев”, проходившем в октябре–ноябре 2010 года в северо-западной части Японского моря, исследована пространственная изменчивость хлорофилла “а”. На разрезах, проходивших через вихри, максимум хлорофилла “а” регистрировался на глубине 40 метров. По данным рейса наибольших значений концентрация хлорофилла “а” достигала в северных районах Японского моря и уменьшалась с продвижением на юг. Параллельно решалась задача сравнения способов определения хлорофилла “а” спектрофотометрического с флуоресцентным зондирующего устройства и проточной системы. Данные флуоресценции хлорофилла “а”, полученные с помощью зонда, хорошо коррелировали со спектрофотометрическими данными по определению концентрации хлорофилла “а”. Напротив, данные концентрации хлорофилла “а”, определенные спектрофотометром и данные проточной системы были не согласованы. Показано, что флуориметр проточной системы наряду с флуоресценцией хлорофилла “а” регистрирует растворенную в воде органику.

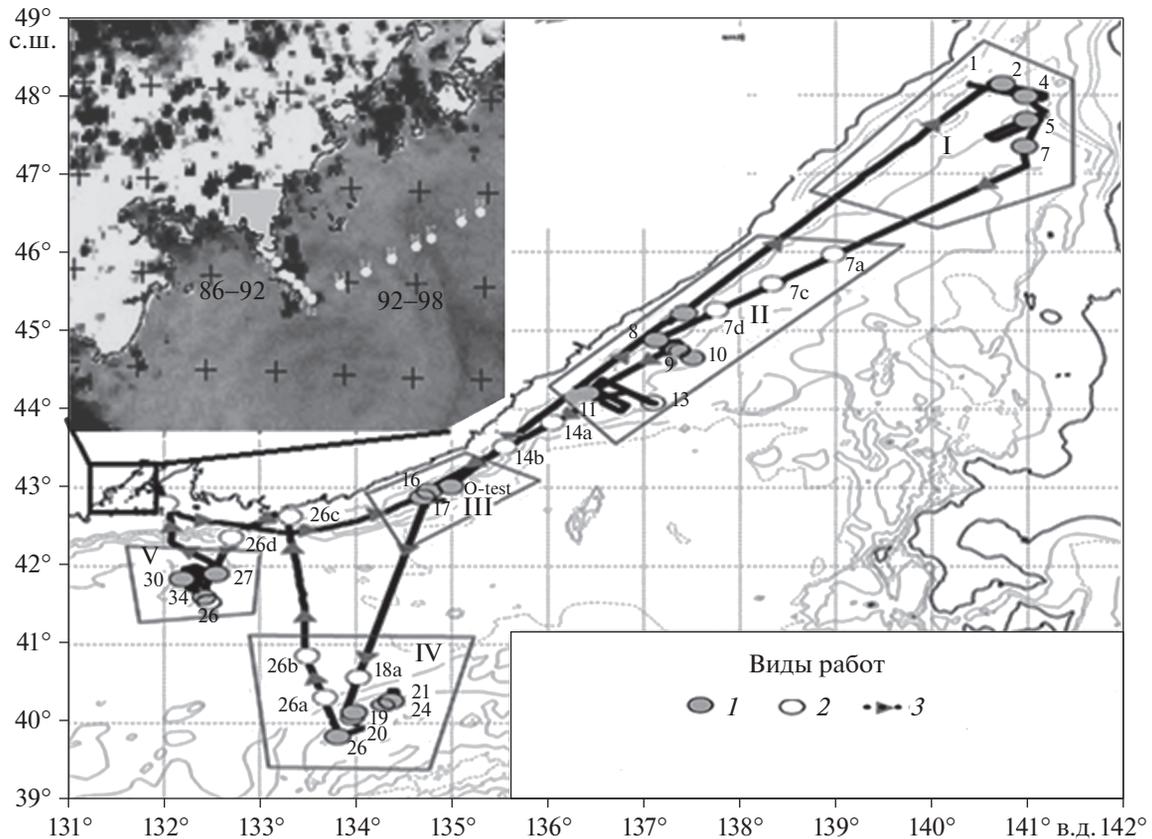
DOI: 10.7868/S0030157416020210

**ВВЕДЕНИЕ**

Данные о содержании хлорофилла “а” (хл “а”) в морской воде традиционно используются для оценки продукционных характеристик фитопланктона – запасов биомассы и первичной продукции, а также как индикатор загрязнения вод [1, 3, 9, 13, 17, 20]. При этом методы определения основного фотосинтетического пигмента клеток фитопланктона различны. В лабораторных условиях чаще всего применяется спектрофотометрический метод [6, 8]. Спектрофотометрический метод определения концентрации хл “а” предполагает измерение оптической плотности изучаемого экстракта на трех участках красной области спектра (630, 647 и 664 нм с учетом влияния светорассеивающей взвеси на 750 нм). В основе метода лежит спектрофотометрирование экстракта пигментов до и после его подкисления раствором соляной кислоты.

В судовых измерениях наиболее часто используется флуоресцентный анализ. На океанологических станциях в режиме дрейфа судна для измерения вертикального профиля хл “а” используются флуориметры, выполненные в виде зонда или дополнительной насадки на гидрологиче-

ский зонд. Также, зондирующие флуориметры используют на буйах “Argo”. На ходу судна хл “а” измеряется с помощью проточных флуориметров. В флуориметрах, как правило, регистрируется интенсивность флуоресценции в одном спектральном канале – на одной длине волны, соответствующей максимуму линии флуоресценции хл “а”. Недостатком одноканальной спектральной регистрации таких флуориметров является то, что спектры излучения хл “а” и растворенной органики (РОВ) одновременно присутствуют в области регистрации флуоресценции данных приборов [2, 11, 12]. В последнее время появились двухканальные проточные системы, которые позволяют учитывать влияние флуоресценции РОВ на сигнал флуоресценции хл “а” [5, 14]. Помимо этого флуоресценция хл “а” зависит не только от его концентрации, но и от квантового выхода флуоресценции, который может меняться в зависимости от видового состава фитопланктона, его физиологического состояния [10]. Несмотря на оперативность флуоресцентного метода и возможность получения большого количества данных по сравнению с трудоемким стандартным спектрофотометрическим методом, точность которого зависит от абсолютной величины хл “а”,



**Рис. 1.** Расположение станций 53-го рейса НИС “Академик М.А. Лаврентьев”: 1 – зондирование с отбором проб, 2 – отбор проб по ходу судна, 3 – наблюдения проточной системой. На врезке: район работ НИС “Малахит” в 2009 г., белыми точками обозначены станции 1-го (ст. 86–92) и 2-го разрезов (ст. 92–98) через область вихрей.

и, например, при концентрации хл “а”, равной  $1 \text{ мг/м}^3$  составляет  $0.05 \text{ мг/м}^3$  [4], он имеет существенные недостатки по точности получаемых концентраций хл “а”. При калибровке данных флуоресцентного метода требуется деление изучаемой акватории на районы с относительно одинаковыми гидробиологическими условиями, определяющими содержание хл “а” в клетках и их состоянии [7]. Поэтому деление на районы может быть произведено и по этому коэффициенту. Кроме того, квантовый выход флуоресценции хл “а” зависит от времени суток. Совокупность всех перечисленных выше особенностей калибровки оценок хл “а” очень усложняет коррекцию спутниковых значений хл “а” по данным флуоресцентного метода.

Целью настоящей работы явилось изучение концентрации хл “а” по данным флуоресцентного метода в северо-западной части Японского моря. Это включало сопоставление результатов определения концентрации хл “а” различными методами, а также выявление особенностей пространственного распределения хл “а” по данным

судовых спектрофотометрических и флуориметрических измерений с учетом гидрологических характеристик Японского моря.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Гидрологические и биологические измерения были выполнены в водах северо-западной части Японского моря в прибрежных экспедициях на НИС “Малахит” в 2009 г. и 53-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, проходившем с 27 октября по 13 ноября 2010 г. Работы по изучению распределения хл “а”, температуры ( $T$ ) и солености ( $S$ ) были выполнены в Заливе Петра Великого на НИС “Малахит” в 2009 г., вблизи полуострова Гамова, в том числе на двух разрезах по маршруту МЭС Шульц – МЭС о. Попова, проходящих через мезомасштабные вихри (рис. 1).

При анализе данных рейса изучаемая акватория была разбита на пять районов, условно названных: I район – Татарский пролив ( $138^\circ$ – $142^\circ$  в.д.,  $46^\circ$ – $49^\circ$  с.ш.; станции № 1, 2, 4, 5, 7), II район – склон центрального Приморья ( $136^\circ$ –

140° в.д., 42°–46° с.ш.; станции № 0-03, 7d, 8, 10, 11, 12, 13), III район – склон южного Приморья (134°–136° в.д., 42°–44° с.ш.; станции № 0-test, 14a, 14b, 17, 18), IV район – банка Кито-Ямато (133°–135° в.д., 39°–41° с.ш.; станции № 18a, 19, 20, 21, 24, 26, 26a, 26b), V район – возвышенность “Первенца” (132°–133° в.д., 41°–42° с.ш.; станции № 27, 30, 34). Разбиение изучаемой акватории Японского моря на пять районов было произведено на основании гидрологических характеристик и распределения хл “а”, полученного по 8-ми дневным синтезированным изображениям, выполненным во время проведения 53-го рейса НИС “Академик М.А. Лаврентьев”. Всего было выполнено 35 станций. Схема их расположения приведена на рис. 1.

Пробы воды для определения концентрации хл “а” брали из батометров Нискина объемом 10 л системой “Rosette” 1015. Пробы отбирались с горизонтов, выбранных после предварительного STD-зондирования в эвфотической зоне. Глубина эвфотической зоны определялась с помощью датчика освещенности и диска Секки [16]. Концентрация пигментов определялась стандартным спектрофотометрическим методом [6, 8]. Для этого метода проба воды объемом 1.5 литра пропускалась через фильтры ФМАЦ с диаметром пор 0.65 мкм. Фильтры замораживались и хранились при температуре –18°С для дальнейшей обработки в лабораторных условиях на берегу.

При планировании съемки и последующего анализа пространственной структуры вод и распределения хл “а” использовалась спутниковая информация, полученная в Центре космического мониторинга ИАПУ ДВО РАН ([www.satellite.dvo.ru](http://www.satellite.dvo.ru)) и в Центре хранения и обработки спутниковой информации NASA-GSFC (Goddard Space Flight Center – [www.oceancolor.gsfc.nasa.gov](http://www.oceancolor.gsfc.nasa.gov)). Данные по хл “а” были получены по алгоритму OC3 с использованием программного обеспечения SeaDAS версии 6.4. Величины *in situ* хл “а” были получены по данным STD-зонда Sea Bird 19plus (НИС “Малахит”), STD-зонда Sea Bird 911 (НИС “Академик М.А. Лаврентьев”) производства Sea Bird Electronic (США) и основаны на заводской калибровке штатного флуориметра. В течение 53-го рейса НИС “Академик М.А. Лаврентьев” по ходу судна выполнялась автоматическая регистрация параметров *T*, *S* и флуоресценции (для измерения флуоресценции хл “а” использовался флуориметр 10-AU Turner Designs Incorporated) автоматической системой, подключенной к штатной водозаборной системе, отбирающей воду с глубины около 4 м. Эта система позволяет работать на ходу судна и проводить непрерывные измерения концентрации хл “а” в верхнем слое на строго определенном горизонте. Система работала в автоматическом режиме, но с контролем качества измерений. Так, в случае штормовой погоды и “завоздушивания” системы

выполнялось отключение регистрации с целью исключить ошибочные данные. Преимущество способа измерения состоит в том, что основное дорогостоящее оборудование находится всегда на борту судна и дает возможность организовать непрерывные измерения. В сочетании со спутниковыми измерениями, способ позволяет интерполировать данные судовых маршрутных измерений на большие площади. Измерения записывались в электронной форме. При этом оптические системы регистрации флуоресценции хлорофилла существенно отличались: STD-зонд Sea Bird 911 был оснащен флуориметром фирмы SeaPoint Inc с узкими полосами каналов возбуждения и регистрации – 30 нм, и соответственно максимумами этих каналов при 470 нм и 685 нм. Проточный флуориметр 10-AU Turner Designs Incorporated имеет более широкие каналы возбуждения и регистрации, спектры светофильтров каналов возбуждения и пропускания приведены на рис. 4, канал возбуждения имеет максимум 420 нм, и ширину пропускания около 200 нм. Канал регистрации пропускает излучение с длиной волны свыше 680 нм. STD-зонд Sea Bird 19 оснащен флуориметром WETstar с узкими полосами каналов возбуждения и регистрации – 30 нм, и соответственно максимумами этих каналов при 460 и 695 нм.

Для оценки вклада растворенной органики в точность измерений проточного флуориметра нами использовалась разница в коэффициентах поглощения на длинах волн 412 и 443 нм, полученная со спутника MODIS Aqua, поскольку разница в поглощении на длинах волн 412 и 443 нм для растворенной органики всегда положительна, а разница между поглощением хл “а” на этих длинах волн отрицательна. Коэффициенты поглощения на длинах волн 412 и 443 нм были рассчитаны по квазианалитическому алгоритму [15]. В пробах, отобранных в январе 2014 года на ледовых съемках в северной части Амурского залива (т. 8 координаты: 43°11.96′ с.ш. и 131°54.04′ в.д.; т. 17 – 43°12.36′ с.ш. и 131°52.62′ в.д.; т. 26 – 43°13.12′ с.ш. и 131°50.92′ в.д.; т. 22 – 43°12.83′ с.ш. и 131°51.75′ в.д.) и бухте Алексева о. Попова (координаты: 42°58.84′ с.ш. и 131°43.75′ в.д.), флуоресценция растворенной органики оценивалась по интенсивности свечения в пробах воды, отфильтрованных от хлорофилла через фильтры ФМАЦ с диаметром пор 0.65 мкм. Для того, чтобы клетки фитопланктона не разрушались на фильтре, и их хлорофиллсодержащие фрагменты не проходили через фильтр, фильтрация проводилась при разряжении не больше 2-метров водяного столба.

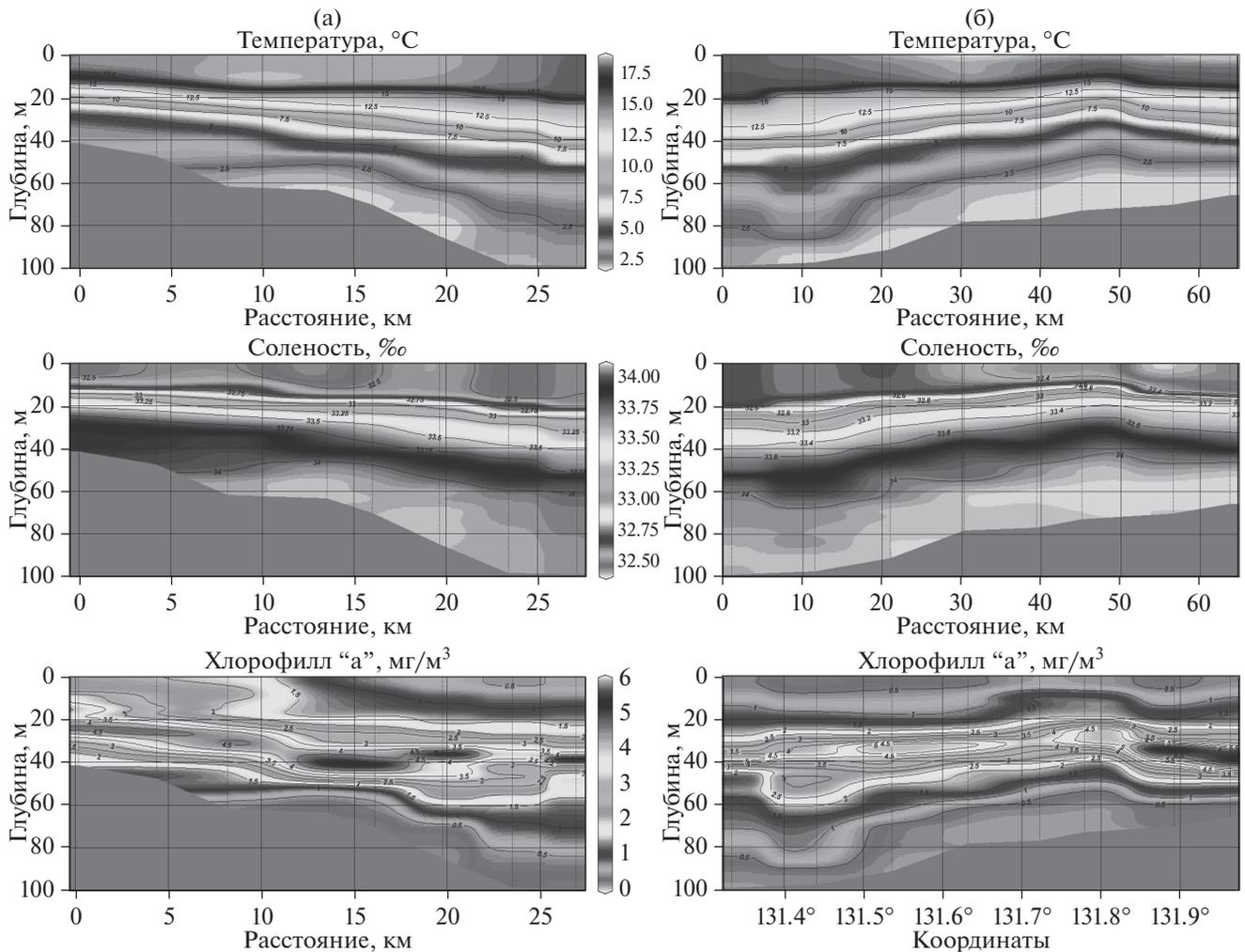


Рис. 2. Распределение температуры, солёности и хл. "а" на разрезах 1 (а) и 2 (б) через вихри залива Петра Великого.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

**Распределение температуры, солёности и концентрации хл "а", измеренного лабораторным методом и методом флуоресценции, измеренной зондом Sea Bird**

Синоптические вихри представляют собой явления, которые служат источником энергии и средством "перемешивания" и переноса огромного количества воды. Изучение вихрей является актуальной задачей для понимания процессов, влияющих на биологическую продуктивность с целью выяснения причин, определяющих образование органического вещества, его утилизацию на более высоких трофических уровнях, что связано с рыбохозяйственными прогнозами и промысловым ресурсом.

Первый разрез от МЭС Шульц на юго-восток частично пересекал край антициклонического вихря и состоял из 8-ми станций, расположенных с интервалом примерно в 2 мили. Распределения

*T*, *S* и хл "а" на этом разрезе изображены соответственно на рис. 2а. При пересечении теплой струи вихря, оконтуренной на поверхности по температуре более 17.5°C станциями 87 и 90, *S* в центре снижалась и составляла менее 32.5‰. На поверхности этой струи хл "а" вел себя разнонаправленно: его концентрация варьировала от 0.5 до 2 мг/м<sup>3</sup>. Максимальные значения наблюдались в центре струи на глубине 40 м (~5 мг/м<sup>3</sup>). Возможно, такое распределение хл "а" объясняется взаимодействием его водных масс с рельефом дна.

Второй разрез протяженностью более 60 км располагался перпендикулярно первому и пересекал антициклонический вихрь и часть смежного циклонического вихря (рис. 1). Поверхностная *T* на разрезе варьировала от 17.5 до 18°C (рис. 2б). Изотерма 10 °С поднималась с 40 до 20 м при продвижении от центра к границе вихря. Солёность по разрезу уменьшалась от антициклонического к циклоническому вихрю. Минимальная концентрация хл "а" отмечалась на поверх-

ности ( $\sim 0.5$  мг/м<sup>3</sup>), максимум приходился на центральную часть циклонического вихря на глубине 30–40 м и составлял до 7 мг/м<sup>3</sup>.

По результатам экспедиционных работ выявлено, что пониженные концентрации фитопланктона в вихрях зал. Петра Великого соответствуют низким значениям солености.

При сравнении данных приповерхностных концентраций хл “а”, определенных в лабораторных условиях, и флуоресценции хл “а”, определенной зондом Sea Bird 19 plus, между этими параметрами на 83 станциях, выполненных в заливе Петра Великого, была выявлена хорошая корреляция (коэффициент корреляции = 0.72).

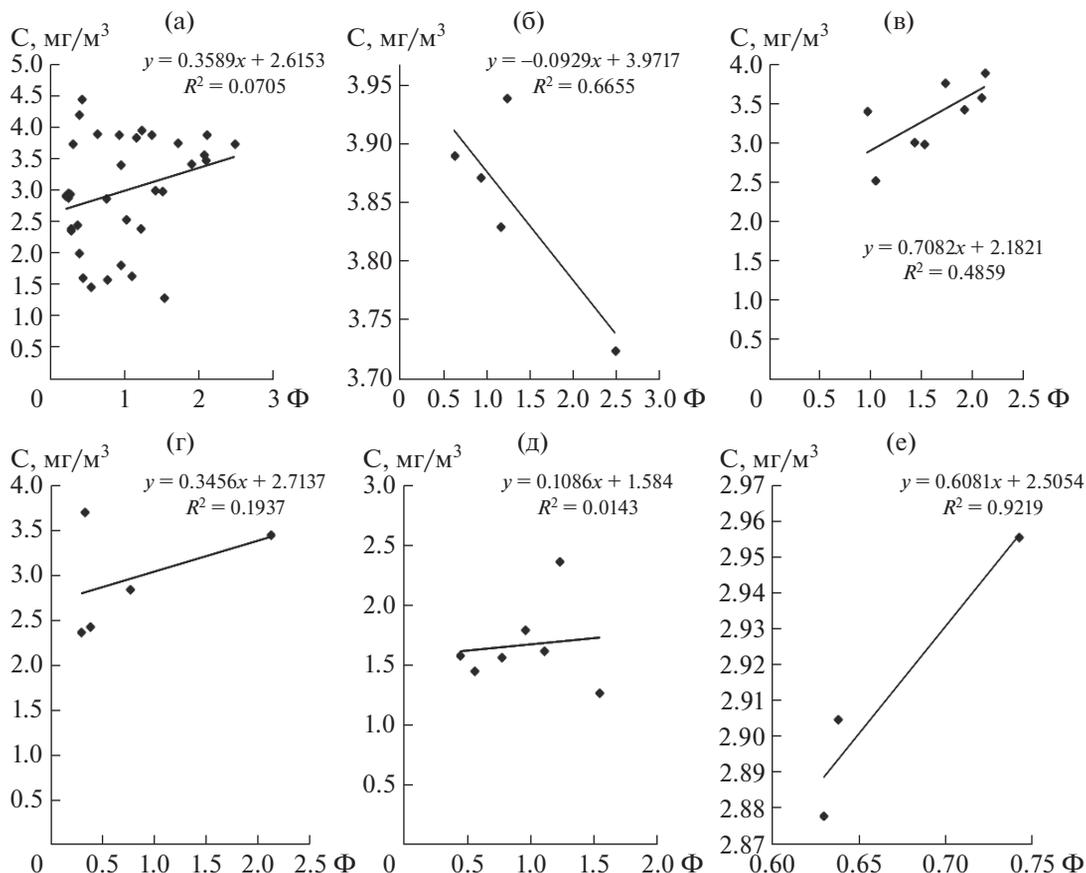
По данным 53-го рейса “Академик М.А. Лаврентьев” концентрация хл “а”, измеренная спектрофотометрическим методом, и флуоресценция хл “а”, измеряемая зондом Sea Bird 911 по всему маршруту, как нами было описано ранее [7], показали не высокую взаимную корреляцию,  $R^2 = 0.22$ , соответственно,  $R = 0.45$ . Корреляция существенно возростала при разбиении на пять районов, выбранных по гидрологическим и гидробиологическим параметрам. Для зоны Татарского пролива коэффициент детерминации  $R^2$  составил 0.59, для склона центрального Приморья 0.76, для склона южного Приморья 0.59, для банки Кито-Ямато 0.57 и для возвышенности “Первенца” 0.91. Выход флуоресценции зонда Sea Bird 911, калиброванного в заводских условиях в мг хл “а” на единицу хл “а”, измеренного стандартным спектрофотометрическим методом [6, 8] в зоне Татарского пролива составил 0.85, для склона центрального Приморья – 0.76, для склона южного Приморья – 1.46, для банки Кито-Ямато – 1.70 и для возвышенности Первенца – 1.30. Полученные высокие значения корреляции между концентрацией хл “а” и флуоресценцией хл “а”, измеряемой зондом Sea Bird 911 для выделенных районов, позволяют использовать последнюю для калибровки спутниковых данных по хл “а” после валидации этих данных стандартным спектрофотометрическим методом.

По данным натурных измерений по трем горизонтам (до 75 м) максимум хл “а” отмечался в северной части Японского моря (склон центрального Приморья – 1.278 мг/м<sup>3</sup>, район Татарского пролива – 1.017 мг/м<sup>3</sup>). При продвижении на юг средние показатели хл “а” снижались (склон южного Приморья – 0.352 мг/м<sup>3</sup>, возвышенность “Первенца” – 0.509 мг/м<sup>3</sup>). В районе Банки Кито-Ямато, находящейся в мористой части моря, концентрация хл “а” равнялась 0.795 мг/м<sup>3</sup>.

### Распределение концентрации хл “а” и флуоресценции проточной системы

Сравнение данных проточной системы фирмы Turner Designs Incorporated, предназначенной для измерения концентрации хл “а” на НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, с данными стандартного спектрофотометрического метода, показало низкую взаимную корреляцию. Квадрат коэффициента корреляции (коэффициент детерминации  $R^2$ ) для данных всего рейса составил 0.07 при параллельных измерениях на 34 станциях. Несмотря на малое количество точек для районов, выделенных нами ранее [7], мы провели оценки коэффициентов связи между хл “а”, определенным стандартным спектрофотометрическим методом, и флуоресценцией хл “а” проточной системы. Выяснилось, что разбиение на районы, которое увеличило коэффициент корреляции между флуоресценцией хл “а”, определенного зондом Sea Bird 911 [7] и хл “а”, определенным лабораторным методом, в данном случае не привело к увеличению соответствия этих параметров (рис. 3). Для зоны Татарского пролива наблюдалась отрицательная связь между флуоресценцией и концентрацией хл “а”, т.е. при возрастании флуоресценции концентрация хл “а” падала. Для склона центрального и южного Приморья, банки Кито-Ямато связь между флуоресценцией и концентрацией хл “а” была положительной, но не значимой. В районе возвышенности “Первенца” при трех параллельных измерениях, наблюдался высокий коэффициент корреляции между этими параметрами, но не значимый даже для доверительного интервала 0.95.

Для понимания этого явления нами были измерены спектры поглощения светофильтров в излучающем и поглощающем канале Turner Designs Incorporated марки 10-AU-005-СТ (рис. 4). Измерения проводились на спектрофотометре Shimadzu 1651. Светофильтры возбуждающего и излучающего канала соответствуют заявленным производителем параметрам. Но, несмотря на это, наблюдалась низкая корреляционная связь между флуоресценцией, измеренной проточной системой и концентрацией хл “а”, определенного спектрофотометрически. Мы предположили, что существенную роль в показаниях флуоресценции вносит растворенная органика, присутствующая в морской воде. Типичные спектры излучения флуоресцирующих примесей в прибрежной морской воде были опубликованы в статье Букина и др. [2]. Из приведенных в работе спектров видно, что при возбуждении флуоресценции на длинах волн 355 и 532 нм существенный вклад в выход флуоресценции на длинах волн больше 675 нм вносит наряду с хл “а” флуоресценция (РОВ). Соответственно можно представить такую ситуацию, когда при разных концентрациях органики



**Рис. 3.** Связь между показаниями флуориметра проточной системы и концентрацией хл. "а" для: (а) – всего рейса, (б) – Татарского пролива, (в) – склона северного Приморья, (г) – склона южного Приморья, (д) – банки Кито-Ямато, (е) – возвышенности "Первенца".

показания данного прибора будут изменяться даже при неизменной концентрации хл "а".

Чтобы проверить это предположение, по данным 53-го рейса "Академик М.А. Лаврентьев" для безоблачных дней была составлена табл. 1, состоящая из 4-х колонок: первая – концентрации хл "а", измеренного лабораторным методом, вторая – показания флуоресценции хл "а", измеренного проточной системой, третья – показаний разницы поглощения на длинах волн 412 и 443 нм, измеренных спутником и четвертая – суммы концентраций хл "а", измеренного лабораторным методом с показаниями третьей колонки.

Исходя из данных работы [2], мы предполагаем, что флуоресценция, регистрируемая проточной системой, имеет, по крайней мере, два компонента: 1-й – это флуоресценция хл "а" и 2-й компонент – флуоресценция органики, которая также проявляется при тех же условиях возбуждения. Поскольку флуоресценция хл "а" пропорциональна концентрации хл "а", и флуоресценция РОВ пропорциональна разнице в поглощении при длинах волн 412 и 443 нм, мы использовали

**Таблица 1.** Значения измеренного хл "а" и растворенной органики

Широта	Долгота	1	2	3	4
45°13.6'	137°25.3'	0.402	4.189	1.892	2.294
48°14.5'	140°29.6'	1.236	3.939	0.670	1.906
48°06.4'	140°42.8'	0.639	3.891	0.629	1.268
47°59.4'	140°57.7'	0.932	3.873	0.916	1.848
47°41.2'	140°58.8'	1.167	3.831	0.424	1.591
47°20.9'	140°58.2'	2.490	3.725	0.308	2.799
45°57.5'	138°59.1'	2.111	3.873	0.208	2.319
45°35.4'	138°20.8'	1.719	3.745	0.157	1.876
44°39.5'	137°30.3'	1.908	3.405	0.141	2.048
44°17.0'	136°32.9'	1.515	2.977	0.124	1.639
44°12.0'	136°25.2'	1.413	3.000	0.107	1.520
43°53.2'	136°09.1'	2.096	3.471	0.502	2.599
43°28.2'	135°30.4'	0.758	2.862	0.363	1.120
42°52.4'	134°40.9'	0.291	2.385	0.141	0.432
42°56.4'	134°44.1'	0.373	2.450	0.154	0.528
40°22.1'	133°38.7'	0.555	1.470	0.173	0.728

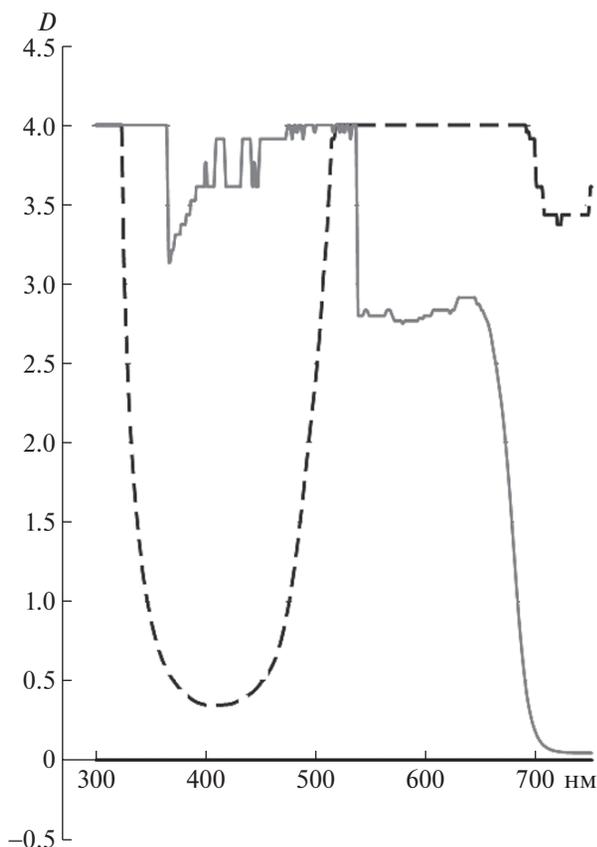
Примечание. 1 – показания концентрации хл "а", измеренного лабораторным методом в мг/м³; 2 – показания флуоресценции хл "а", измеренного проточной системой; 3 – показания разницы поглощения на длинах волн 412 и 443 нм по спутниковым данным; 4 – сумма концентрации хл "а", измеренного лабораторным методом, и показаний третьей колонки.

**Таблица 2.** Сравнение измерений проточной системы проб морской воды до и после фильтрации с концентрацией хл “а”, определенного спектрофотометрическим методом

1	2	3	4	5
16.01.2014 (т17)	1.6	0.97	0.63	0.84
16.01.2014 (т26)	2.52	0.98	1.54	2.54
27.01.2014 (т22)	2.3	0.84	1.46	3.79
27.01.2014 (т8)	3.07	0.85	2.22	6.26
29.01.2014 (т22)	3.98	0.81	3.17	5.09
29.01.2014 (т8)	2.02	0.80	1.22	1.58
11.05.2014	0.95	0.65	0.31	0.34
16.06.2014	1.45	0.81	0.64	0.95
08.06.2014	1.21	0.72	0.49	0.87

Примечание. 1 – дата и место отбора проб, 2 – флуоресценция отобранной пробы, 3 – флуоресценция отфильтрованной пробы, 4 – разница флуоресценции нефильтрованной пробы и фильтрата, 5 – концентрация хл “а”, определенного спектрофотометрическим методом в мг/м<sup>3</sup>.

эти параметры для оценки связи, как по отдельности, так и сумму значений РОВ и концентрации хл “а”. При сопоставлении рядов данных флуоресценции и измеренной спектрофотомет-



**Рис. 4.** Оптическая плотность светофильтров каналов возбуждения (пунктирная линия) и излучения (сплошная линия) флуориметра проточной системы Turner Designs Incorporated марки 10-AU-005-CT.

ром концентрации хл “а”, коэффициент корреляции составил 0.39. Когда мы сравнили ряд данных концентрации хл “а”, измеренный проточной системой, и ряд, суммирующий показания хл “а”, определенного спектрофотометрически с РОВ, коэффициент корреляции вырос до 0.74.

Для оценки вклада флуоресценции РОВ в сигнал проточной системы, измеряющей концентрацию хл “а”, нами также определялась флуоресценция проб воды, отобранных в различные месяцы 2014 г. до и после фильтрации (табл. 2). Предполагая, что подавляющая часть хлорофиллсодержащих частиц задерживается фильтром, мы считали, что флуоресценция отфильтрованных проб связана с растворенной органикой и, соответственно, разница в сигналах флуоресценции нефильтрованной и фильтрованной проб определяется концентрацией хл “а”. Из данных табл. 2 видно, что величина сигнала РОВ к сигналу хл “а” может составлять от 26% (для т. 22 от 29 января 2014 г.) до 154% (для т. 17 от 16 января 2014 г.).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пигмент водорослей – хл “а” – основной показатель обилия фитопланктона, и качество его измерения крайне важно для понимания ряда оценок водной среды. В данной работе наряду с изучением распределения хл “а” в северо-западной части Японского моря предпринята попытка сравнить и дать оценку наиболее часто используемым методам исследования в условиях морских экспедиций: методу измерения флуоресценции хл “а” с помощью зондирующих флуориметров Sea Bird 19 plus и Sea Bird 911, и измерениям этого показателя проточной калиброванной автоматической регистрационной системой Turner Designs Incorporated, установленной на специализированных судах. Контролем оценки являлся стандартный лабораторный спектрофотометрический метод. Также привлекались данные дистанционного зондирования по определению РОВ с детритом по разнице поглощения на длинах волн 412 и 443 нм.

Метод измерения флуоресценции хл “а” с помощью зондирующих флуориметров является полезным и часто используемым методом, т.к. флуориметрия может обеспечить быстрые оценки профиля и обнаружения максимума хл “а” при достаточно высоком вертикальном разрешении без необходимости большого количества лабораторных измерений [19].

Изучение распределения концентрации хл “а”, на разрезах в ходе экспедиции на НИС “Малахит” с помощью зонда Sea Bird 19 plus показало низкие значения хл “а” и солености на поверхности, наблюдаемые на краю вихря. Эти показатели имеют опосредованную связь и обусловлены, по-

видимому, концентрацией поверхностных вод в границах вихря под действием сил Кориолиса. Максимальные значения концентрации хл “а” были обнаружены с помощью флуориметра на глубине 40 м. Биомасса фитопланктона в целом низкая на поверхности, главным образом благодаря истощению питательных веществ, накапливается в глубоком максимуме хлорофилла на глубине, где биогенных веществ достаточно, чтобы поддержать рост фитопланктона.

Результаты данных концентраций хл “а”, полученные в рейсе в октябре—ноябре показали, что высокие концентрации хл “а” наблюдались в северных областях Японского моря. По всей видимости, такое распределение хл “а” связано с завершением осеннего цветения в южной части моря. Пространственно-временное распределение концентрации хл “а” в целом соответствует известному представлению о развитии фитопланктона в Японском море, где осеннее цветение наступает сначала в юго-западном регионе, затем в юго-восточном и северо-восточном регионах и, наконец, появляется в северо-западном регионе [18].

Сравнение измерений хл “а”, полученных параллельно флуориметрическим (с помощью зондов) и спектрофотометрическими методами показало в целом неплохое соответствие данных этих двух методов. Была зафиксирована высокая изменчивость выхода флуоресценции. Обращает на себя внимание тот факт, что при этом необходимо учитывать гидрологические условия и видовой состав микроводорослей изучаемых акваторий [7].

Низкие коэффициенты корреляционной связи данных по определению хл “а” проточной системой фирмы Turner Designs Incorporated с данными стандартного спектрофотометрического метода объясняются тем, что линия флуоресценции хл “а” перекрывается с интенсивной и широкой линией флуоресценции РОВ. Это вносит существенную систематическую ошибку при измерении хл “а” в шельфовых и прибрежных водах с большим содержанием РОВ и наиболее богатых фитопланктоном. При сравнении рядов данных флуоресценции хл “а”, измеренного проточной системой и первых приближений оценок флуоресценции хл “а” и РОВ, (показатель получается арифметическим суммированием значений концентрации хл “а”, определенного спектрофотометрически, с РОВ) была отмечена высокая корреляция, что указывает на то, что флуориметр проточной системы наряду с флуоресценцией хл “а” определяет растворенную в воде органику. Регистрация высокой флуоресценции проточным флуориметром в пробах воды, отфильтрованных от фитопланктона, также указывает на этот фактор.

Наши исследования показывают, что, несмотря на то, что флуориметрический метод представляет наибольшее количество доступных дан-

ных *in situ* и регулярно используется в океанографических экспедициях с 1970 г., он требует корректировки, в том числе и с использованием спутниковых наблюдений.

Авторы благодарят соруководителя 1-го российско-китайского рейса (53-го рейса “Академик М.А. Лаврентьев”) д.г.-м.н. С.А. Горбаренко (ТОИ ДВО РАН) сотрудников ТОИ ДВО РАН Воронина А.А., к.т.н. Лазарюк А.Ю., к.ф.-м.н. П.А. Салюка, к.г.н. Д.Д. Каплуненко за помощь в организации и проведении экспедиций.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ мол-а № 14-05-31219, гранта “Дальний Восток” № 15-1-1-045 и грантов Национального естественно-научного фонда Китая (№ 41420104005, № 40710069004 и № 40431002).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоненко Т.В., Захарчук Е.А., Колдунов А.В. и др. Опыт использования спутниковой информации для оценки и прогноза биологической и промысловой продуктивности различных районов Мирового океана // Вопросы промысловой океанологии. 2010. № 1. Вып. 7. С. 206—226.
2. Букин О.А., Голик С.С., Салюк П.А. др. Изменение спектров лазерно-индуцированной флуоресценции морской воды в процессе деградации растворенного органического вещества // Журн. прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 1. С. 103—107.
3. Бурлакова З.П., Шемшур В.Е., Чмыр В.Д. Взаимосвязь между первичной продукцией, хлорофиллом “а” и относительной прозрачностью морских вод // Экология моря. 1988. Т. 30. С. 6—8.
4. Ведерников В.И., Коновалов Б.В., Кобленц-Мишке О.И. Результаты применения спектрофотометрического метода определения феофитина-а в пробах морской воды // Тр. ИО АН СССР. М., 1973. Т. 95. С. 138—146.
5. Гольдин Ю.А., Шатравин А.В., Левченко В.А. и др. Исследование пространственной изменчивости интенсивности флуоресценции морской воды в западной части Черного моря // Фунд. и прикл. гидрофизика. 2015. Т. 7. № 1. С. 11—20.
6. ГОСТ 17.1.04.02-90 Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла. М.: Изд-во стандартов Госкомприроды, 1990. 16 с.
7. Захарков С.П., Шамбарова Ю.В., Гордейчук Т.Н. и др. Калибровка спутниковых данных концентрации хлорофилла “а” с использованием данных зонда SBE 19plus в Японском море // Изв. ТИНРО. 2014. Т. 177. С. 209—218.
8. Кобленц-Мишке О.И. Экстрактный и безэкстрактный методы определения фотосинтетических пигментов в пробе // Современные методы количественной оценки распределения морского планктона. М.: Наука, 1983. С. 114—125.
9. Кудрявцева Е.А., Пименов Н.В., Александров С.В., Кудрявцев В.М. Первичная продукция и хлорофилл

- в юго-восточной части Балтийского моря в 2003–2007 гг. // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 1. С. 33–41.
10. Маторин Д.Н., Рубин А.Б. Флуоресценция хлорофилла высших растений и водорослей. М.- Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. 256 с.
  11. Салюк П.А., Стёпочкин И.Е., Голик И.А. и др. Разработка эмпирических алгоритмов восстановления концентрации хлорофилла-а и окрашенных растворенных органических веществ для Дальневосточных морей из дистанционных данных по цвету водной поверхности // *Исслед. Земли из космоса*. 2013. № 3. С. 45–57.
  12. Сапрыгин В.В. Изучение распределения хлорофилла “а” в Азовском море по данным дистанционного зондирования Земли из космоса и результатам судовых измерений. Автореф. дис. канд. геогр. наук. Ростов-на-Дону: Институт аридных зон Южного научного центра РАН, 2011. 24 с.
  13. Юнев О.А. Эвтрофикация и годовая первичная продукция фитопланктона глубоководной части Чёрного моря // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 4. С. 658–668.
  14. Goldin Yu.A., Shatravin A.V., Levchenko V.A. et al. Spatial variability of the seawater fluorescence intensity in the western Black Sea // *Proc. VII International Conference “Current Problems in Optics of Natural Waters”*. St. Petersburg Russia. “Nauka”, 2013. P. 62–66.
  15. IOCCG. Remote Sensing of Inherent Optical Properties: Fundamentals, Tests of Algorithms, and Applications / Ed. Lee Z. P. Reports of the International Ocean-Color Coordinating Group. Dartmouth. Canada. 2006. № 5. P. 73–85.
  16. Pilgrim D.A. Measurement and estimation of the extinction coefficient in turbid estuarine waters // *Continental Shelf Res.* 1987. V. 7. P. 1425–1428.
  17. Pung-Guk J., Tong S.L., Jung-Hoon K., Kyoungsoon S. The influence of thermohaline fronts on chlorophyll a concentrations during spring and summer in the south-eastern Yellow Sea // *Acta Oceanol. Sin.* 2013. V. 32. № 9. P. 82–90.
  18. Sang-Woo Kim, Sei-Ichi Saiton, Joji Ishizaka et al. Temporal and Spatial Variability of Phytoplankton Pigment Concentrations in the Japan Sea Derived from CZCS Images // *J. of Oceanography* 2000. V. 56. P. 527–538.
  19. Tetsuichi Fujiki, Kazuhiko Matsumoto, Toshiro Saino et al. Distribution and photo-physiological condition of phytoplankton in the tropical and subtropical North Pacific // *J. Oceanogr.* 2013. V. 69. P. 35–43.
  20. Yoshikazu S., Kelvin J.R., Akio I., Hideharu S. Spatial and temporal variabilities of the chlorophyll distribution in the northeastern tropical Pacific: The impact of physical processes on seasonal and interannual time scales // *J. of Marine Systems*. 2012. V. 96–97. P. 24–31.

## Determination of the Concentration of Chlorophyll “a” in the Sea of Japan with the Probe and Flow Fluorometers

S. P. Zakharkov, E. A. Shtraikhert, Yu. V. Shambarova, T. N. Gordeichuk, X. Shi

Spatial variability chlorophyll “a” (Chl) concentration was investigated on the results two coastal expeditions and cruise of the R/V “Academician M.A. Lavrentev” organized in October–November 2010 in the north-western part of the Sea of Japan. Maximum of Chl concentration was discovered at a depth of 40 meters on the transects across two eddies. During the cruise highest values of Chl concentration obtained in northern Japan Sea and decreased with advancement to the south. In parallel, it was solved the problem of comparing the methods for determining of Chl: spectrophotometric method with fluorescent probes, and fluorescent flow system. Fluorescence of Chl data obtained with the probe are well correlated with spectrophotometric data to determine concentration of Chl. In contrast, the data of Chl concentration, certain spectrophotometer and data flow system were not conform. It is shown, that the fluorimeter flow system together with a fluorescence of Chl registers dissolved organics.