

УДК 551.46.0; 535.243.25; 556.078

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОКРАШЕННОГО РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОНЕЖСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕДИЦИИ С 22 ПО 26 ИЮНЯ 2015 г.)

© 2018 г. А. Ф. Зайцева, И. В. Конюхов, Ю. В. Казимирко, С. И. Погосян

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Россия  
e-mail: pogosyan@biophys.msu.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2016 г., после доработки 09.12.2016 г.

Воды Онежского залива имеют высокое содержание окрашенного растворенного органического вещества (ОРОВ). Распределение содержания ОРОВ в воде, прошедшей через фильтр GF/F, оценивали по спектрам поглощения и по интенсивностям флуоресценции при возбуждении длиной волны 455 нм и регистрации в области  $> 680$  нм. Содержание ОРОВ в разных точках Онежского залива по измеряемым показателям различалось более чем в 4 раза. В поверхностных водах содержание ОРОВ, как правило, больше, чем на более глубоких горизонтах. Более высокое содержание ОРОВ обнаружено вблизи р. Онега, около средней части Онежского берега и у Поморского берега напротив г. Беломорска. Главным источником происхождения ОРОВ в водах Онежского залива является речной сток. Химический состав ОРОВ неоднороден по акватории Онежского залива. Вблизи от речных стоков и в зонах активного перемешивания отношение интенсивности флуоресценции к показателю поглощения значительно выше, чем для вод высокой солености. Между соленостью воды и интенсивностью флуоресценции ОРОВ обнаружено высокое значение линейной корреляции ( $R^2 = 0.7825$ ). Вклад флуоресцирующих веществ в состав ОРОВ речных стоков существенно превосходит их вклад в состав ОРОВ морского происхождения.

DOI: 10.7868/S0030157418020090

### ВВЕДЕНИЕ

Качество воды в прибрежных районах морей является результатом процессов в наземных и морских экосистемах. Растворенное органическое вещество является одним из основных пулов углерода в прибрежных экосистемах и имеет как автохтонные, так и аллохтонные источники [16]. К растворенному веществу в химии океана относят все то, что проходит через фильтры с размером пор 0.45–1 мкм. [12].

Поскольку реки являются основным источником растворенного органического вещества в прибрежных районах, часто наблюдается обратная корреляция между концентрацией растворенной органики и соленостью [17]. Часть растворенного органического вещества, способную поглощать свет, обычно называют окрашенным растворенным органическим веществом (ОРОВ). Химические характеристики, ответственные за наличие таких оптических свойств, определяют и высокую фотохимическую активность ОРОВ [20]. Оптические свойства ОРОВ часто используются в качестве индикаторов водных масс в бухтах и лиманах [23]. ОРОВ является важным параметром

для спутникового мониторинга в связи с тем, что в большой степени определяет оптические свойства воды [2].

Белое море представляет собой относительно небольшой водоем, включающий несколько районов, различающихся по гидрологическим, гидрохимическим и другим параметрам [13]. Онежский залив является существенно менее изученной акваторией Белого моря по сравнению с другими. Гидрофизические условия в Онежском заливе определяют его мелководность и интенсивное действие приливов. Для Онежского залива Белого моря характерно сильное влияние речного стока и горизонтальная термогалинная структурированность при вертикальной однородности вод. Между водами с разной структурой располагаются фронтальные зоны. Через фронты происходят трансфронтальные переносы, обусловленные в основном периодическими приливными течениями, а также эффектом ветра [6]. Для данной акватории характерна пятнистость, высокая сезонная и межгодовая изменчивость физико-химических показателей состояния вод. Изменения климата и ледовой обстановки наряду с антропогенной нагрузкой привели к смещению гидрохимического

режима Белого моря, его структурных и продукционных характеристик [4, 5]. В бореальных и арктических регионах воды имеют высокие концентрации ОРОВ. Дистанционное зондирование таких вод затруднено из-за сильного поглощения ОРОВ, приводящего к очень низкой отражательной способности в видимой части спектра (400–700 нм) [9, 22]. В условиях высокого содержания ОРОВ в Онежском заливе Белого моря оценка состояния водных масс и, в частности, распределение ОРОВ, получаемая контактными методами, представляется актуальной темой исследований. Задачей проведенных исследований было определение распределения ОРОВ контактными оптическими методами в Онежском заливе Белого моря в начале летнего сезона 2015 г.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение распределения окрашенного органического вещества и его оптических характеристик в Онежском заливе Белого моря в период с 22 по 26 июня 2015 г. на НИС “Эколог”. Воду, полученную из батометра, пропускали через стекловолочный фильтр GF/F фирмы Whatman с размером пор около 0.7 мкм для отделения взвешенных в воде частиц.

Абсорбционные характеристики окрашенных растворенных органических веществ определяли в полости интегрирующей сферы [11].

Спектрофотометр для измерения поглощения ОРОВ построен на базе спектрометра Ocean Optics USB 2000 (США) и имеет следующие характеристики:

Источник света: галогенная лампа накаливания 100 Вт, 24 В.

Диапазон 390–800 нм.

Спектральное разрешение –3 нм.

Дрейф нулевой линии <0.005 единиц оптической плотности в час (на длине волны 700 нм).

Интегрирующая сфера диаметром 80 мм и внутренним объемом 300 мл.

USB-порт для сбора данных и подключения к ПК.

Средняя длина оптического пути в интегрирующей сфере составляет около 150 см [11].

Для определения спектров поглощения ОРОВ нулевую линию спектрофотометра записывали при заполнении сферы дистиллированной водой. После этого в полость интегрирующей сферы помещали пробу морской воды, отфильтрованную через фильтр GF/F. Полученный спектр поглощения принимали за спектр поглощения ОРОВ.

Измерения интенсивности флуоресценции ОРОВ ( $F_f$ ) проводили за вычетом фонового сигнала дистиллированной воды в кварцевой кювете объемом 30 мл на приборе Mega-25 [10]. Данный прибор предназначен для измерения флуоресценции хлорофилла и имеет следующие характеристики: длина волны светодиодного источника возбуждающего света с максимумом 455 нм при пиковой интенсивности в импульсах возбуждающего света  $1000 \text{ Вт/м}^2$  и длине волны регистрации флуоресценции > 680 нм. Измерения флуоресценции ОРОВ при возбуждении в синей области спектра и регистрации в области люминесценции хлорофилла имеют большое значение для введения поправки при флуоресцентном определении хлорофилла фитопланктона в пробах воды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Воды Онежского залива имеют высокое содержание ОРОВ. Типичные спектры поглощения ОРОВ представлены на рис. 1. Они близки к ранее описанным закономерностям относительно экспоненциального изменения коэффициента поглощения в зависимости от длины волны [18]. Содержание ОРОВ в разных точках Онежского залива по данным спектров поглощения различается более чем в 4 раза (таблица). В приповерхностных водах содержание ОРОВ, как правило, больше, чем на более глубоких горизонтах. На ряде станций (станции 124; 225; 326; 426; 526; 127) содержание ОРОВ практически неизменно по глубине (таблица). Тогда как на станциях 123; 223; 424; 523 обнаружена значительная стратификация ОРОВ по глубине. Распределение содержания ОРОВ, оцениваемое по поглощению на длине волны 400 нм, в приповерхностных водах обследованной акватории представлено на рис. 2а. Наиболее высокие содержания ОРОВ обнаружены вблизи р. Онега,

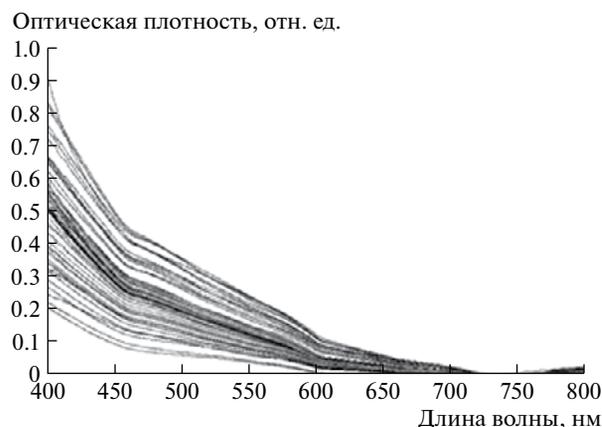
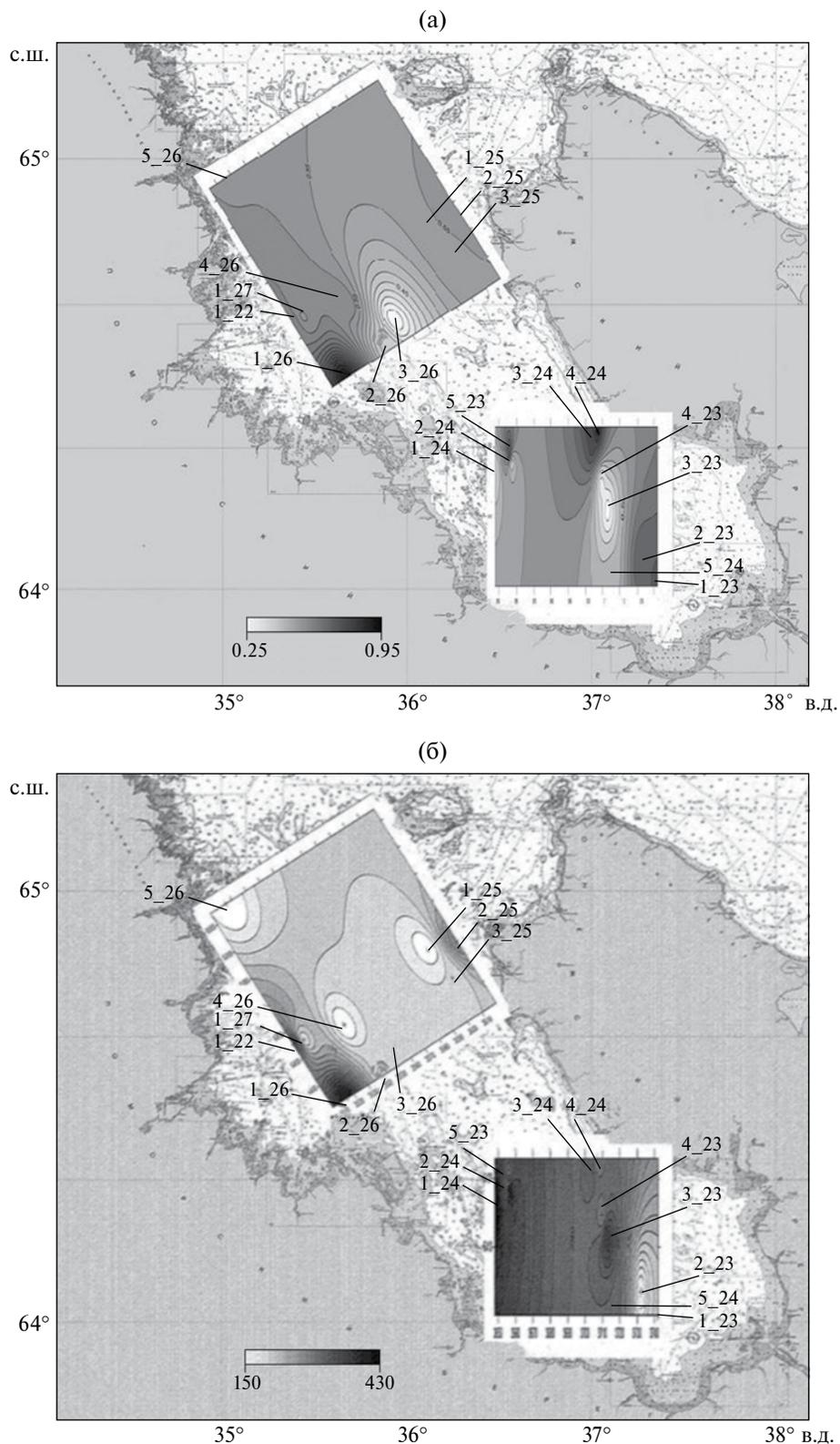


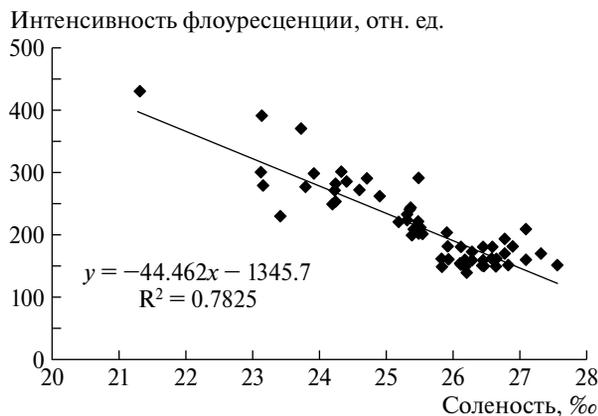
Рис. 1. Спектры поглощения ОРОВ вод Онежского залива Белого моря.



**Рис. 2.** Карты распределения содержания ОРОВ в поверхностном слое Онежского залива Белого моря. (а) – По показателю поглощения на длине волны 400 нм, (б) – по интенсивности флуоресценции на длине волны >680 нм при возбуждении 455 нм.

**Таблица.** Значения оптической плотности ОРОВ на длине 400 нм (отн. ед.), интенсивности флуоресценции ОРОВ (Ff, отн. ед.) и солёности (SAL, ‰)

Станция	Горизонт	POB (400)	Ff	SAL	Станция	Горизонт	POB (400)	Ff	SAL
1_22	0	0.609	210	25.4575	1_25	0		150	27.5964
	2	0.677	210	25.4226		2		150	27.5964
	5	0.509	210	25.4447		4		150	27.5978
1_23	0	0.77	390	23.1405		7		150	27.5992
	2	0.671	370	23.7348	2_25	0	0.562	190	26.7834
	5	0.471	290	24.7233		2	0.554	170	26.7809
2_23	0	0.749	430	21.3046		5	0.545	170	26.7998
	2	0.725	430	21.3192		10	0.53	180	26.8937
	5	0.377	290	25.5133	20	0.489	170	27.3341	
	10		220	25.4939	3_25	0	0.547	160	26.2905
3_23	0	0.271	230	25.3078		2	0.533	170	26.2939
	2	0.211	225	25.3046		4	0.525	180	26.4655
4_23	0	0.327	300	24.3437		10	0.505	180	26.5958
	2		285	24.3972	1_26	0	0.828	230	23.40673
	5	0.294	260	24.9152		2	0.653	230	23.41564
	10	0.223	200	25.4874		5	0.542	240	25.34617
5_23	0	0.829	300	23.9353	2_26	0	0.442	160	25.83724
	2	0.724	300	23.9332		2	0.412	150	25.84683
	5	0.627	270	24.6201		5	0.323	160	25.94328
	10	0.528	240	25.3782		10	0.378	160	26.20146
1_24	0	0.4	180	25.9322	3_26	0	0.353	160	26.65978
	2	0.383	180	25.9322		2	0.358	150	26.65619
	5	0.361	180	25.9166		5	0.347	150	26.816121
	10	0.348	200	25.9038		10		210	27.09191
2_24	0	0.386	200	25.4002		15	0.321	160	27.08684
	2	0.381	200	25.4002	4_25	0	0.589	150	26.46233
	8	0.348	210	25.4331		2	0.584	160	26.46620
	15	0.333	210	25.538		5	0.562	150	26.47770
3_24	0	0.842	270	24.2449		15	0.539	160	26.60213
	2	0.67	270	24.2468		20	0.522	150	26.68053
	4	0.662	255	24.2468	5_26	0	0.568	150	26.12293
	10	0.576	220	25.2029		2	0.529	180	26.13538
4_24	0	0.934	300	23.1469		5	0.514	150	26.15739
	2	0.664	280	23.1469		10	0.508	150	26.16847
	5	0.596	250	24.2154		20		140	26.20490
	10	0.33	200	25.54	1_27	0	0.567	160	25.86775
5_24	0	0.465	280	23.8034		2	0.589	160	25.82948
	2	0.463	280	23.8034		5	0.579	150	
	5	0.43	280	24.2749		10	0.578	150	
	10	0.245	230	25.2997		20	0.563	150	25.87374



**Рис. 3.** Соотношение интенсивности флуоресценции на длине волны  $>680$  нм и солености вод Онежского залива Белого моря.

около средней части Онежского берега и у Поморского берега напротив г. Беломорска.

Как известно, ОРОВ обладают флуоресценцией в широкой области спектра [3, 7]. При возбуждении с длиной волны 455 нм и регистрации флуоресценции в области  $> 680$  нм фильтрованная вода обладала значительной интенсивностью флуоресценции сопоставимой с флуоресценцией хлорофилла фитопланктона (таблица). Распределение интенсивностей флуоресценции ОРОВ в приповерхностных водах обследованной акватории представлено на рис. 2б.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ОРОВ морской воды имеет сложный набор разнородных соединений [19]. Показатель поглощения ОРОВ – важнейший оптический параметр, обуславливающий поглощение света морской водой и характеризующий содержание окрашенной органики. Для большинства вод его величина вносит существенный вклад в значение показателя диффузного ослабления подводной облученности, определяющего проникновение солнечного излучения в водную толщу. Особенно сильно влияние ОРОВ проявляется в коротковолновой области спектра [2]. В ряде случаев высокое содержание ОРОВ приводит к существенному лимитированию фотосинтеза фитопланктоном [22]. Такое лимитирование фотосинтеза часто происходит в бореальных и арктических регионах.

На корреляцию между содержанием растворенного органического вещества коэффициентом поглощения на длине волны 390 нм указывал Шифрин [15]. Типичный спектр поглощения ОРОВ в диапазоне от 300 до 750 нм близок к экспоненциальной функции от длины волны. Измеренные в полости интегрирующей сферы спектры погло-

щения имеют заметные перегибы при 450–460 нм и 600–610 нм, а также минимум на 730–740 нм. Причины повышенного значения оптической плотности ОРОВ в области 460–600 нм не ясны и требуют дополнительных исследований. Возможно этот эффект обусловлен значительным вкладом в ОРОВ фикобилинов (продуктов распада цианобактерий и красных водорослей), имеющих значительное поглощение в данной области спектра [8]. По данным анализа фитопланктона эти организмы широко представлены в тех же пробах воды Онежского залива [1]. Минимум в спектре поглощения в области 730–740 нм соответствует флуоресценции феопигментов – продуктов деградации хлорофиллов фитопланктона.

На ряде станций (станции 1 24; 2 25; 3 26; 4 26; 5 26; 1 27), где содержание ОРОВ было практически неизменно по глубине, видимо, происходило интенсивное перемешивание вод. На станциях 1 23; 2 23; 4 24; 5 23 была обнаружена значительная стратификация ОРОВ по глубине, что обусловлено линзами менее соленых вод низкой плотности, видимо, речного происхождения (таблица).

В качестве опорной длины волны поглощения ОРОВ были использованы различные участки спектра [16, 18]. В работе [16] в качестве опорной была выбрана длина волны 443 нм. В наших измерениях содержания ОРОВ было оценено по поглощению на длине волны 400 нм. Как видно из рис. 2а, наибольшее содержание ОРОВ обнаружено вблизи р. Онега, около средней части Онежского берега и у Поморского берега напротив г. Беломорска. Такое распределение ОРОВ свидетельствует о том, что главным источником их происхождения в водах Онежского залива является речной сток.

Воды, содержащие ОРОВ, обладают флуоресценцией в области  $> 680$  нм при возбуждении в сильной области спектра. Интенсивность этой флуоресценции в полосе 680–750 нм (Мега-25) была сопоставима с интенсивностью флуоресценции хлорофилла фитопланктона (таблица). Измеряемая при таких условиях флуоресценция ОРОВ обусловлена продуктами распада фотосинтетических пигментов (феопигментами). Между значениями содержания ОРОВ, измеренными по спектрам поглощения, и интенсивностью флуоресценции не было выявлено соответствия (коэффициент корреляции между этими параметрами –  $R^2 = 0.16$ ). Видимо, это обусловлено большими неоднородностями химического состава ОРОВ по акватории Онежского залива. Вблизи от речных стоков и в зонах активного перемешивания отношение интенсивности флуоресценции к показателю поглощения значительно выше, чем для вод высокой солености. Между соленостью воды и интенсивностью флуоресценции ОРОВ обнаружено высокое значение линейной

корреляции ( $R^2 = 0.7825$ , рис. 3). Таким образом, вклад флуоресцирующих веществ в состав ОРОВ речных стоков существенно превосходит их вклад в состав ОРОВ морского происхождения. Аналогичные данные были получены ранее в различных прибрежных акваториях [21].

Зависимость концентрации РОВ от солености в маргинальном фильтре р. Кеми  $y = -0.1546x + 8.198$   $R^2 = 0.8432$  [14].

Авторы благодарят за предоставленные материалы участников экспедиции: О.В. Копелевича, Т.А. Белевич, А.Н. Храпко, А.В. Григорьева, А.В. Зими́на, М.А. Родионова, Е.Д. Добротину и А.Е. Новихина.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-17-00800), предоставленного через Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белевич Т.А., Ильяш Л.В., Зимин А.В. и др. Зависимость особенностей пространственного распределения летнего фитопланктона Онежского залива Белого моря от локальных гидрофизических условий // Вестн. МГУ. Сер. 16: Биология. 2016. № 3. С. 27–33.
2. Вазюля С.В., Копелевич О.В., Шеберстов С.В. и др. Оценка по спутниковым данным показателей поглощения окрашенного органического вещества и диффузного ослабления солнечного излучения в водах Белого и Карского морей // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2014. Т. 11. № 4. С. 31–41.
3. Горшкова О.М., Пацаева С.В. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 31–37.
4. Ильяш Л.В., Белевич Т.А., Ступникова А.Н. и др. Влияние локальных гидрофизических условий на пространственную изменчивость фитопланктона Белого моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 241–251.
5. Ильяш Л.В., Житина Л.С., Федоров В.Д. Фитопланктон Белого моря: М.: Янус-К, 2003. 168 с.
6. Ильяш Л.В., Ратькова Т.Н., Радченко И.Г. и др. Состав и пространственно-временная изменчивость фитопланктона // Биологические ресурсы Белого моря: изучение и использование. СПб.: ЗИН РАН, 2012. С. 48–67.
7. Карабашев Г.С. Флуоресценция в океане: Л.: Гидрометеиздат, 1987. 200 с.
8. Мерзляк М.Н., Погосян С.И., Лехимена Л. и др. Спектральная характеристика продуктов фотоокисления хлорофилла в растворах и при фотоокислении цианобактерий *Anabaena variabilis* // Физиология растений. 1996. Т. 43. № 2. С. 160–168.
9. Пугач С.П., Пупко И.И., Семилетов И.П. и др. Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на Восточно-Сибирском шельфе // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 608.
10. Погосян С.И., Гальчук С.В., Казимирко Ю.В. и др. Применение флуориметра “МЕГА-25” для определения количества фитопланктона и оценки состояния его фотосинтетического аппарата // Вода: Химия и экология. 2009. № 6. С. 34–40.
11. Погосян С.И., Дургарян А.М., Конюхов И.В. и др. Абсорбционная спектроскопия микроводорослей, цианобактерий и растворенного органического вещества: измерения во внутренней полости интегрирующей сферы // Океанология. 2009. Т. 49. № 6. С. 934–939.
12. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане: М.: Наука, 1977. 256 с.
13. Филатов Н.Н., Толстиков А.В., Здоровеннов Р.Э. Закономерности изменчивости гидрофизических процессов по данным натуральных изменений // Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов / Под ред. Филатова Н.Н., Тержевика А.Ю. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2007. С. 118–185.
14. Шевченко В.П., Широкова Л.С., Здоровеннов Р.Э. и др. Распределение растворенного органического углерода в маргинальном фильтре реки Кеми (Белое море) в летний период // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: материалы V Всерос. симп. с междунар. участием (Петрозаводск, 10–14 сент. 2012 г.). Петрозаводск, 2012. С. 279–282.
15. Шифрин К.С. Введение в оптику океана: Л.: Гидрометиздат, 1983, С. 40.
16. Babin M., Stramski D., Ferrari G.M. et al. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe // J. Geophys. Res. 2003. V. 108(C7). 3211 p.
17. Blough N.V., Del Vecchio R. Chromophoric DOM in the coastal environment // Biogeochemistry of marine dissolved organic matter / Ed. Hansell D.A., Carlson C.A., London: Academic Press, 2002. P. 509–545.
18. Bricaud A., Morel A., Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains // Limnol. Oceanogr. 1981. V. 26. P. 43–53.
19. Coble P.G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of Ocean color // Chemical Rev. 2007. V. 107. P. 402–418.
20. Hansell D.A., Kadko D., Bates N.R. Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean // Science. 2004. V. 304. P. 858–861.

21. *Kowalczyk P., Ston-Egiert J., Cooper W.G. et al.* Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Baltic Sea by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy // *Marine Chemistry*. 2005. V. 96. Is. 3–4. P. 272–292.
22. *Kutser T., Paavel B., Verpoorter C. et al.* Remote Sensing of Black Lakes and Using 810 nm Reflectance Peak for Retrieving Water Quality Parameters of Optically Complex Waters // *Remote Sens*. 2016. V. 8. Is. 6. P. 497.
23. *Murphy K.R., Stedmo C.A. et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy // *Marine Chemistry*. 2008. V. 108. P. 40–58.

## **Optical Characteristics and Distribution of Chromophoric Dissolved Organic Matter Onega Bay of the White Sea in Summer**

**A. F. Zaitseva, I. V. Konyukhov, Y. V. Kazimirko, S. I. Pogosyan**

Water quality in coastal regions is a result of processes in terrestrial and marine ecosystems. Dissolved organic matter is a major carbon pools in coastal ecosystems and it has both autochthonous and allochthonous sources. Because the river is the main source of dissolved organic matter in coastal areas, there is often an inverse correlation between the concentration of dissolved organic matter and salinity. Part of the dissolved organic material capable of absorbing light, commonly referred to as chromophoric dissolved organic matter (CDOM). The optical properties of CDOM often used as indicators of water in bays and estuaries. CDOM is an important parameter for monitoring the satellite due to the fact that to a large extent determines the optical properties of water.