

СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МЕРОМИКТИЧЕСКИХ ВОДОЕМОВ БЕЛОГО МОРЯ

С.В. Пацаева*, Д.А. Воронов**, Е.Д. Краснова***

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, spatsaeva@mail.ru*

***Институт проблем передачи информации имени А.А. Харкевича РАН; НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, МГУ, Москва, da_voronov@mail.ru*

****Беломорская биологическая станция имени Н.А. Перцова Биологического факультета МГУ, Москва, e_d_krasnova@mail.ru*

SPECTRAL-OPTICAL PROPERTIES OF THE CHROMOPHORIC DISSOLVED ORGANIC MATTER IN MEROMITIC LAKES OF THE WHITE SEA

S.V. Patsaeva*, D.A. Voronov**, E.D. Krasnova***

**Department of Physics, Moscow State University, Moscow*

***Kharkevich Institute for Information Transmission Problems, Russian Academy of Sciences,
Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology, Moscow State University, Moscow*

****Department of Biology, Moscow State University, Moscow*

Аннотация. Изучены спектрально-оптические свойства РОВ прибрежных меромиктических водоемов Белого моря: спектры поглощения и испускания флуоресценции РОВ природной воды с различной глубины, квантовый выход флуоресценции. Спектральные характеристики РОВ хорошо согласуются с гидрохимическими свойствами воды: в поверхностной воде из-за притока болотной воды содержится больше гуминовых веществ и, соответственно, выше значения оптической плотности в УФ области, плавный монотонный спад в спектре поглощения в УФ области, интенсивная флуоресценция, а нижние слои соленой воды характеризуются спектрально-оптическими свойствами, близкими к свойствам морской воды – меньшими концентрациями гуминовых веществ, более резким спадом оптической плотности в диапазоне длин волн 230-270 нм.

Ключевые слова: Белое море, меромиктические водоемы, растворенное органическое вещество (РОВ) природной воды, гуминовые вещества, флуоресценция, поглощение.

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) выполняют ряд важных биосферных функций и являются активными участниками процессов миграции и концентрации элементов в почве и природной воде [1]. Водные ГВ - важный компонент пресноводных и морских экосистем, играющий ключевую роль в кругообороте углерода и изменении климата на нашей планете. Типичные концентрации ГВ в воде невелики (около 20-50 мг/л), но при этом они составляют значительный резервуар органического углерода на Земле, превышающий запасы органического вещества всех водных организмов. По химической природе ГВ представляют собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты, способные образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах, вступать в гидрофобные, ионные и донорно-акцепторные взаимодействия с различными классами органических соединений. Присутствие в молекулах ГВ как электронодонорных, так и электроноакцепторных функциональных групп обуславливает их способность выступать, соответственно, акцепторами или донорами по отношению к различным соединениям. Экологическими последствиями такого связывания являются изменение формы существования

токсичных соединений и их миграционной способности [2], уменьшение их биодоступности [3] и токсичности [4]. Последнее связано с тем, что максимальной активностью обладает свободная форма токсиканта, а связанное вещество теряет свою токсичность.

Водные ГВ, или окрашенная фракция растворенного органического вещества (РОВ) природной воды (CDOM, Chromophoric Dissolved Organic Matter), обладают характерными оптическими свойствами. Поскольку РОВ природного происхождения из-за наличия гуминовых соединений хорошо поглощает УФ свет и флуоресцирует, его спектрально-оптические характеристики с успехом используются при решении таких задач как мониторинг природных водных экосистем [7-9] и технологических водных сред [10]. Значения оптической плотности РОВ природной воды монотонно убывают с увеличением длины волны в спектрах поглощения. При возбуждении УФ излучением РОВ природной воды флуоресцирует с широкими полосами испускания в УФ и видимой области спектра [5-10]. Длина волны максимума и форма полосы флуоресценции в видимом диапазоне зависят от состава и происхождения РОВ (для РОВ морского происхождения максимум сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектрами РОВ терригенного происхождения). Положение максимума данной полосы флуоресценции зависит также от длины волны возбуждения (λ_{ex}). В отличие от РОВ природной воды, коммерческие гуминовые препараты обладают флуоресценцией, для которой положение максимума интенсивности не зависит от λ_{ex} в диапазоне до 340 нм [11, 12]. Поэтому характеристики спектров испускания флуоресценции и их зависимость от λ_{ex} могут быть использованы для классификации типов ГВ.

Исследуемые реликтовые водоемы Белого моря находятся на разной стадии изоляции от моря вследствие постепенного поднятия морского дна и изменения береговой линии. В процессе эволюции такие водоемы становятся стратифицированными: из-за микробной деятельности образуется богатый сероводородом нижний слой, в котором сохраняется морская вода, а поверхностная вода опреснена из-за постоянного притока воды болотного происхождения, из подземных родников и атмосферных осадков. Разные по глубине слои отличаются концентрацией и происхождением РОВ, поэтому в работе ставилась цель изучить спектрально-оптические свойства РОВ на разной глубине в нескольких прибрежных меромиктических водоемах Белого моря.

Объекты и методы

Спектры поглощения в диапазоне от 200 до 1000 нм измеряли на спектрофотометре Solar PB 2201 в кварцевых кюветах с длиной оптического хода 1 см. Спектры испускания флуоресценции регистрировали на флуориметре Solar SM2203 в диапазоне от 240 до 550 нм, особое внимание уделяли регистрации спектров испускания с возбуждением на длинах волн 270, 310 и 355 нм. Выбор этих длин волн для возбуждения обусловлен опытом предыдущих исследований [8], а также предположениями о спектральных компонентах полосы РОВ [7]. После измерения спектров проводилась коррекция интенсивности флуоресценции с учетом поглощения умножением детектируемой интенсивности флуо-

ресценции на величину $10^{0,5 \cdot (D_{ex} + D_{em})}$, где D_{ex} и D_{em} – оптические плотности на длине волны возбуждения и испускания. Расчет квантового выхода флуоресценции проводили методом эталонного соединения, примененного ранее для проб природной воды [8,9,10] и коммерческих гуминовых препаратов [12, 13]. В качестве эталонного соединения использовался водный раствор сульфата хирина, поскольку по форме спектральной линии и положению максимума его спектры испускания близки к спектрам флуоресценции природных ГВ.

Результаты и их обсуждение

РОВ в поверхностной воде меромиктических водоемов обладает характерными оптическими свойствами природных ГВ: поглощает свет в УФ и коротковолновой видимой области, поэтому вода с большим содержанием ГВ болотного происхождения – желтого или коричневого цвета. Значения оптической плотности РОВ во всех слоях и всех изученных водоемах монотонно убывают с увеличением длины волны в спектрах поглощения.

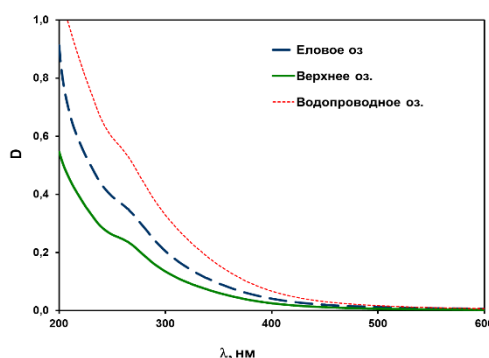


Рис. 1. Спектры поглощения поверхностной воды в меромиктическом оз. Еловом и двух других изученных водоемах с большим содержанием ГВ болотного происхождения.

Типичный спектр флуоресценции РОВ при возбуждении светом с длиной волны (λ_{ex}) короче 270 нм состоит из двух перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм (флуоресценция белковых или фенольных соединений, protein-like fluorescence) и свечения в видимой области спектра (флуоресценция гуминовых соединений, humic-like fluorescence). «Гуминовая» флуоресценция – бесструктурная полоса испускания более 100 нм шириной – имеет максимум в диапазоне 400...460 нм, положение которого меняется в зависимости от λ_{ex} . При λ_{ex} в диапазоне от 270 нм до некоторого значения около 310 нм, зависящего от типа РОВ, длина волны максимума полосы испускания практически не изменяется. При превышении λ_{ex} этого значения наблюдается так называемый «синий сдвиг» максимума испускания флуоресценции в коротковолновую область. При дальнейшем росте λ_{ex} максимум испускания вновь сдвигается в длинноволновую область. Такое поведение спектров испускания в зависимости от λ_{ex} является уникальным для РОВ и характеризует гетерогенность состава флуорофоров ГВ природного происхождения. Зависимость $\Phi(\lambda_{ex})$ квантового выхода флуоресценции РОВ от λ_{ex} также является немонотонной; он достигает максимального значения при $\lambda_{ex} \sim 340-360$ нм и уменьшается при λ_{ex}

более 370 нм (см. рис.2 и табл. 1). Это дополнительно подтверждает неоднородность флуорофорного состава ГВ изучаемой природной воды.

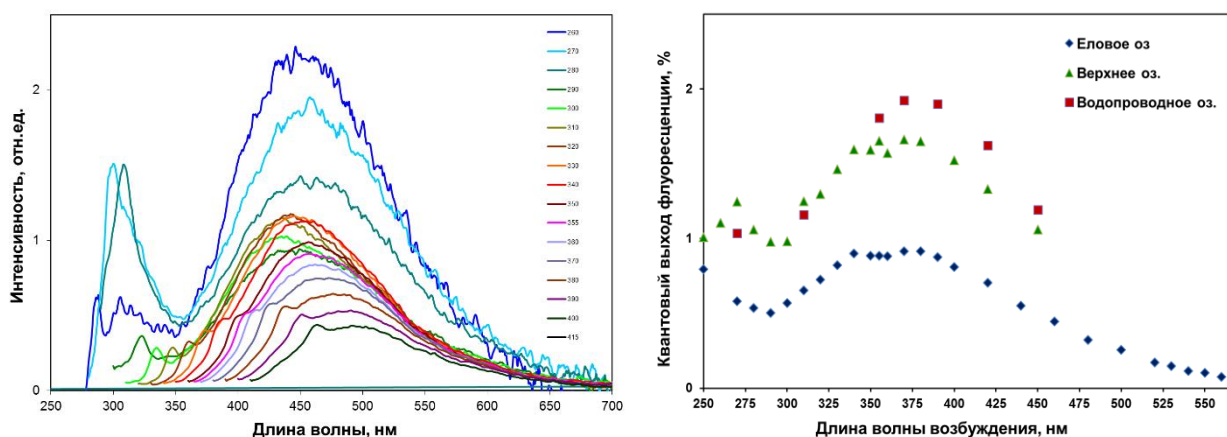


Рис. 2. Спектры флуоресценции РОВ поверхностной воды в оз. Еловом в зависимости от длины волны возбуждения (слева) и зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения РОВ поверхностной воды в трех озерах (справа).

Таблица 1
Зависимость солености S и квантового выхода флуоресценции РОВ $\Phi(\lambda_{ex})$ от глубины h для оз. Елового

h	0 м	1 м	1,5 м	2 м	2,5 м	2,75 м	3 м	3,5 м	4 м	4,5 м	5 м
$S, \%$	0,0	6,7	21,4	23,6	23,7	23,8	23,8	23,7	24,1	24,5	24,4
$\lambda_{ex}, \text{нм}$	$\Phi, \% (\lambda_{ex})$										
270	0,58	1,14	1,25	1,85	1,62	1,49	1,36	1,45	1,18	1,38	1,40
310	0,65	1,37	1,22	1,85	1,64	1,63					1,08
355	0,89	1,97	1,82	2,50	2,04	1,88					
390	0,88	2,27	2,10	2,71	2,06	2,00	1,79	1,56	1,12	1,50	1,33

Спектральные характеристики РОВ хорошо согласуются с гидрохимическими свойствами воды: в поверхностной воде из-за притока болотной воды содержится больше гуминовых веществ и, соответственно, выше значения оптической плотности, интенсивнее флуоресценция, а нижние слои соленой воды характеризуются спектрально-оптическими свойствами, близкими к свойствам морской воды – меньшие концентрации гуминовых веществ, более резкий спад оптической плотности в диапазоне длин волн 230-270 нм. Наибольшие значения квантового выхода флуоресценции наблюдались для РОВ в случае массового развития фитопланктона в зоне в повышенным содержанием кислорода (см. табл.1).

Выводы

В работе изучены спектрально-оптические свойства РОВ прибрежных меромиктических водоемов Белого моря. Спектральные характеристики РОВ согласуются с гидрохимическими свойствами воды и отличаются для приповерхностной воды, богатой гуминовыми веществами, среднего слоя с массовым

развитием фитопланктона, и в нижнем слое с соленой водой и РОВ морского происхождения.

Благодарности

Работа поддержана грантами РФФИ №19-05-00377 и 19-05-00056.

Литература

- [1] Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1992.
- [2] Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. Журнал аналит. химии, 1983, 38 (12), 2155-2167
- [3] Black M.C., McCarthy J.F. Dissolved organic macromolecules reduce the uptake of hydrophobic organic contaminants by the gills of rainbow trout (*Salmo gairdneri*), Environm. Toxicol. Chem., 1988, 7, 593-600.
- [4] Bollag J.-M., Mayers K. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. Sci. Total Environ., 1992, 117/118, 357.
- [5] Sierra M.M.D., Donard O.F.X., Lamotte M., Belin C., Ewald M. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. Marine Chemistry, 1994, 47, 127-144.
- [6] Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. Marine Chemistry, 1996, 51, 325-346.
- [7] Sierra M.M.D., Giovanella M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. 3D-Fluorescence spectroscopic analysis of HPLC fractionated estuarine fulvic and humic acids. J. Braz. Chem. Soc., 2006, 17(1), 113-124.
- [8] Милюков А.С., Пацаева С.В., Южаков В.И., Горшкова О.М., Пращкина Е.М. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде. Вестник Моск. ун-та. Физика. Астрономия. 2007, № 6, 34-38.
- [9] Дроздова А.Н., Пацаева С.В., Хунджуа Д.А. Флуоресценция растворенного органического вещества как маркер распространения пресных вод в Карском море и заливах архипелага Новая Земля. Океанология, 2017, 57(1), 49-56.
- [10] Patsaeva S., Khundzhua D., Trubetskoj O.A., Trubetskaya O.E. Excitation-dependent fluorescence quantum yield for freshwater chromophoric dissolved organic matter from Northern Russian lakes. J. Spectroscopy, 2018, Article ID 3168320.
- [11] Буриков С.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И. Лазерный анализатор жидкостей с комплексным программным обеспечением. Вода: химия и экология, 2010, № 1, 31-37.
- [12] Гостева О.Ю., Изосимов А.А., Пацаева С.В., Южаков В.И., Якименко О.С. Флуоресценция водных растворов промышленных гуминовых препаратов. Журнал прикладной спектроскопии, 2011, 78(6), 943-950.
- [13] Yakimenko O., Khundzhua D., Izosimov A., Yuzhako V., Patsaeva S. Source indicator of commercial humic products: UV-vis and fluorescence proxies. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18 (4), 1279-1291.

S u m m a r y. The spectral-optical properties of CDOM in coastal meromictic water bodies of the White Sea were studied: absorption and fluorescence of CDOM from various depths, fluorescence quantum yield. The CDOM spectral characteristics are in a good agreement with the hydrochemical properties of water: the influx of swamp water to surface water brings more humic substances and, accordingly, leads to higher absorbances and smaller slope values in the UV region of absorption spectra, intense fluorescence, while the lower laying salt water is characterized by properties similar to those of sea water: smaller concentrations of humic substances and more rapid decrease in absorbance within the wavelengths range of 230-270 nm.

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.И. ГЕРЦЕНА
ФАКУЛЬТЕТ ГЕОГРАФИИ
НОЦ «ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ»
ИНСТИТУТ ОЗЕРОВЕДЕНИЯ РАН
РУССКОЕ ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

RUSSIAN STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY OF A.I. HERZEN
FACULTY OF GEOGRAPHY
REC «ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT»
LIMNOLOGY INSTITUTE OF RAS
RUSSIAN GEOGRAPHIC SOCIETY

**География:
развитие науки и образования
Geography: Development of
Science and Education**

I

Коллективная монография
по материалам ежегодной международной научно-практической
конференции LXXIII Герценовские чтения 22-25 апреля 2020 года

Collective monograph
on the materials of Scientific-Practical Conference
LXXIII Herzen readings 22-25 April 2020

Санкт-Петербург
2020

Рецензенты:

Д.В. Севастьянов, Ал.А. Григорьев

Ответственные редакторы:

С.И. Богданов, Д.А. Субетто, А.Н. Паранина

Редакционная коллегия:

*Д.А. Гдалин, Ю.Н. Гладкий, С.В. Ильинский, В.Ф. Куликов, С.И. Махов, Л.Г. Мачавариани,
В.Г. Мосин, Е.М. Нестеров, Л.А. Пестрякова, В.Д. Сухоруков*

Техническое редактирование:

*А.С. Баранов, М.А. Бахир, В.В. Брылкин, И.М. Греков, А.А. Дмитриева, Ю.А. Кублицкий,
М. Морозова, Р. Паранин, А.Н. Паранина*

География: развитие науки и образования. Том I. Коллективная монография по материалам ежегодной международной научно-практической конференции LXXIII Герценовские чтения, Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена, 22-25 апреля 2020 года / Отв. ред. С.И. Богданов, Д.А. Субетто, А.Н. Паранина. – СПб: Астерион, Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2020. – 498 с.

Geography: development of science and education. Part I. Collective monograph on materials of the scientific and practical conference LXXIII Gertsenovskiy readings, St. Petersburg, RSPU of A.I. Herzen, on April 22-25, 2020 / by ed. S.I. Bogdanov, D.A. Subetto, A.N. Paranina. – St. Petersburg: Asterion, Publ. house of Herzen State Pedagogical University of Russia, 2020. – 498 p.

Коллективная монография «География: развитие науки и образования» отражает результаты работы научно-практической конференции 73 Герценовские чтения, посвященной важной географической дате – 200-летию открытия Антарктиды экспедицией Ф.Ф. Беллинсгаузена и М.П. Лазарева, а также людям, связанным с историей герценовского университета:

150-летию со дня рождения Э.Ф. Лесгафта, 145-летию со дня рождения Г.Г. Шенберга, 140-летию со дня рождения В.Н. Сукачева; 130-летию со дня рождения Б.Н. Городкова, 130-летию со дня рождения В.Н. Васильева, 120-летию со дня рождения А.Д. Гожева, 110-летию со дня рождения А.В. Даринского, 110-летию со дня рождения В.Г. Махлаева, 105-летию со дня рождения П.Г. Сутягина, 100-летию со дня рождения Ю.Д. Дмитриевского, 90-летию со дня рождения Е.В. Максимова, 90-летию со дня рождения И.В. Игнатенко, 90-летию со дня рождения Д.П. Финарова.

Материалы монографии сгруппированы в два тома. Том I включает вступительную теоретическую главу и разделы: 1. физическая география: направления, методы и междисциплинарные исследования; 2. полярные исследования и пути освоения Арктики и Антарктики; 3. современные проблемы теоретической и прикладной лимнологии и гидрологии; 4. эволюционная и историческая география, ритмика процессов и явлений. Том II включает разделы: 1. геоэкология, природопользование и охрана окружающей среды; 2. социально-экономические системы и географические аспекты глобализации; 3. развитие географического образования; 4. регионоведение, краеведение, туризм, природное и культурное наследие.

Материалы публикуются в авторской редакции

ООО «Астерион»

ISBN 978-5-00045-867-9 (общий)

ISBN 978-5-00045-868-6 (1 том)

Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена

ISBN 978-5-8064-2885-2

© Издательство «Астерион», 2020

© Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2020

© Институт озероведения РАН, 2020

© РГО, 2020

© Авторы статей, 2020