

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОТДЕЛЯЮЩИХСЯ ОЗЕР БЕЛОГО МОРЯ

Хунджуа Дарья Александровна, Горшкова Ольга Михайловна, Краснова Елена Дмитриевна, Пацаева

Светлана Викторовна, Чевель Кира Анатольевна,

Южаков Виктор Илларионович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

В ряде водоемов, расположенных рядом с Беломорской биологической станцией (ББС) МГУ им. М.В.Ломоносова, были отобраны пробы воды и донных отложений. Ранее было показано, что часть этих водоемов отделяется от акватории Белого моря и представляет собой сложную систему смешения пресных и морских вод [1-3]. Подобные водоемы стали называть отделяющимися или отшнуровывающимися. Некоторые гидрологические и физико-химические параметры таких водоемов были описаны ранее [4-6]. Эти водоемы являются уникальным объектом для изучения природного органического вещества, его форм и трансформации в процессе превращения морских водоемов в пресноводные. Растворенное органическое вещество (РОВ) присутствует во всех без исключения типах природной воды, составляет значительный резервуар органического углерода на Земле и играет ключевую роль в кругообороте углерода. Однако РОВ воды и органическое вещество (ОВ) донных отложений (ДО) отделяющихся водоемов до сих пор практически не были изучены.

В работе проводится изучение оптических свойств РОВ воды с различной глубины и ОВ донных отложений, а также его гидрофобных компонентов в гексановых экстрактах образцов воды и донных отложений для ряда отделяющихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря.

Отбор проб и приготовление экстрактов

Во время экспедиции в августе 2013 г. в каждом из изученных водоемов при помощи погружаемого насоса через каждые 0,5 м от поверхности до максимальной глубины отобраны образцы воды и измерены следующие характеристики: температура воды, соленость, рН и концентрация растворенного кислорода. Поверхностные воды изученных озер имеют слабощелочной рН, это связано с хорошей аэрацией озера и процессами фотосинтеза. Глубинные и придонные воды имеют слабо-кислый рН в результате накопления сероводорода и органических кислот вследствие брожения органического вещества. Исключением является придонная вода озера Верхнее, где рН – нейтральный.

Для изучения флуоресцентных свойств гидрофобных компонентов ОВ воды и донных отложений были приготовлены гексановые экстракты образцов поверхностной воды, из водной толщи с различной глубины и образцов донных отложений. Гидрофобные компоненты РОВ экстрагировались из 100 мл воды десятью мл гексана «Криохром» 1 сорта (ОСЧ) с УФ поглощением на 200 нм 0,5 о.е./см [7]. Таким образом, вместе с экстракционным выделением гидрофобных компонент РОВ происходило их десятикратное концентрирование из природных вод. Экстракция ОВ из донных отложений проводилась при предварительной подготовке проб. Образцы донных отложений предварительно высушивали на воздухе, растирали и просеивали через сито с диаметром пор 0,5 мм. Далее, просеянную пробу доводили в сушильном шкафу до постоянного веса при 50 оС и на ультразвуковой бане проводили экстракцию 10 мл гексана из 0,5 г пробы [7].

Для количественной характеристики гидрофобных компонентов ОВ воды и донных отложений была определена концентрация углеводородов (УВ) для всех проб воды и донных отложений на спектрофлуориметре «Флюорат-02-3М» [7]. В качестве стандарта использовали государственный стандартный образец (ГСО): СО Люм-НПП – раствор масла турбинного Т22 по ГОСТ 32-74 в гексане. Концентрации углеводородов в пробах воды и донных отложений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Углеводороды в поверхностной, придонной воде и донных отложениях

Водоем	УВ поверхностной воды, мг/л	УВ придонной воды, мг/л	УВ донных отложений, мг/кг
оз. Кисло-Сладкое	-	-	93,12±9,31
бухта Биофильтров	0,015±0,002	0,056±0,006	28,85±2,89
оз. Н.Ершовское	-	0,057±0,006	94,87±9,49
оз. Верхнее	-	0,049±0,005	48,47±4,85
лагуна на Зеленом мысу	0,022±0,002	0,061±0,006	43,85±4,39
оз. Трехцветное	0,015±0,002	0,066±0,007	133,40±13,34
оз. Еловое	0,013±0,001	0,041±0,004	83,54±8,35
оз. Водопроводное	0,012±0,001	-	33,97±3,40

Концентрация углеводородов в поверхностной воде озер находится в диапазоне 0,01...0,02 мг/л. Это в 3 – 4 раза меньше, чем в придонной иловой воде. Придонная вода с анаэробными условиями над восстановленными осадками отличается высоким содержанием РОВ. Это связано с большой микробной биомассой придонных вод и восстановленных осадков, являющейся источником образования ОВ.

Для промежуточной по глубине пробы воды (4,5 м) лагуны на Зеленом мысу отмечается 50-кратное увеличение концентрации углеводородов по сравнению с придонной водой и 150-кратное увеличение концентрации углеводородов по сравнению с поверхностной водой (3,23 ± 0,30 мг/л). Это связано с наличием большой концентрации фототрофных и хемоавтотрофных микроорганизмов в ярко окрашенном слое воды, переходном от окислительных к восстановительным условиям.

Спектральные измерения

Спектры поглощения и флуоресценции при различной длине возбуждающего излучения были измерены с использованием спектрофотометра Unicо и флуориметра Solar CM2203 как для исходных образцов воды, так и для гексановых экстрактов.

В отличие от типичных спектров оптической плотности природной воды, в которых не наблюдаются четко выраженные пики поглощения в УФ области [8], спектры оптической плотности гексановых экстрактов ОВ воды и донных отложений выявили пики поглощения на длинах волн 223, 264 и 280 нм. Помимо поглощения в УФ области, для гексановых экстрактов слоев воды с яркой окраской, вызванной обильным присутствием микроорганизмов, в видимой области спектра в диапазоне 400...500 нм наблюдали полосы поглощения каротиноидов (рис. 1) и полосу поглощения хлорофилла а на 663 нм.

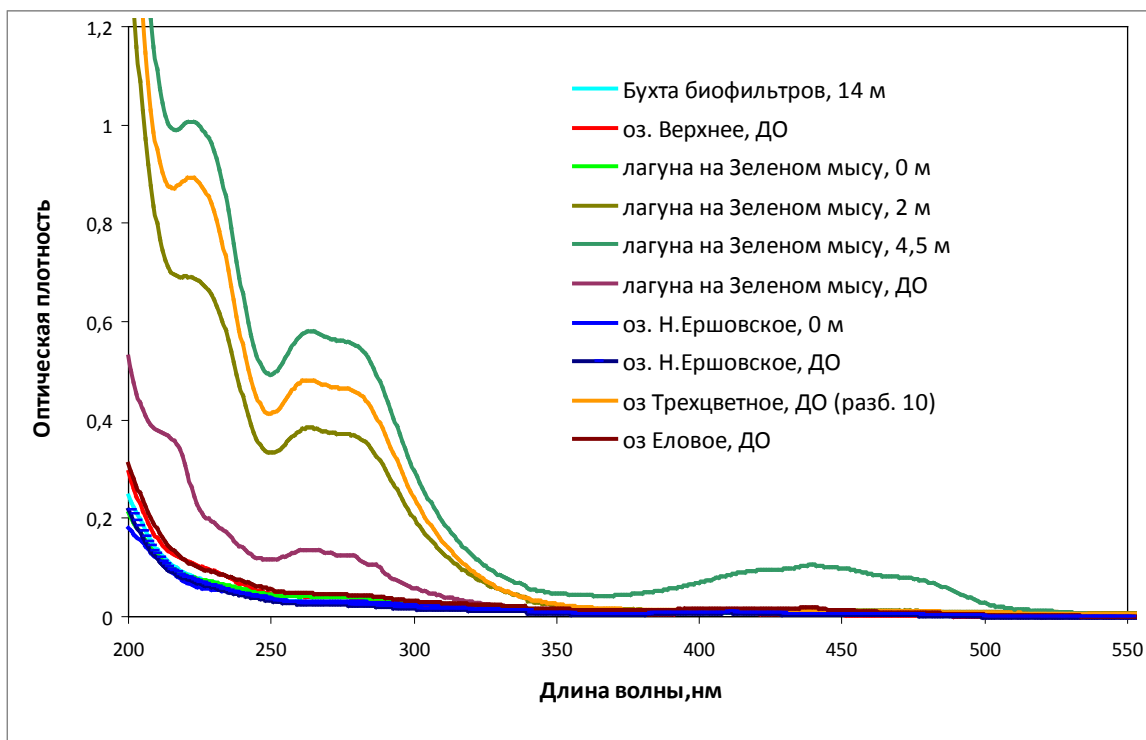


Рис. 1. Спектры поглощения гексановых экстрактов ОВ поверхностной воды и ДО для различных водоемов

Типичный спектр флуоресценции природной воды при УФ возбуждении состоит из двух широких перекрывающихся полос: полосы флуоресценции белковых и фенольных соединений в УФ области с максимумом 300–350 нм и флуоресценции гумусовых соединений в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм [8]. Максимум свечения гумусовых соединений зависит от длины волны возбуждения. При изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн (так называемый «синий сдвиг» спектров испускания). Величина «синего сдвига» зависит от типа пробы и различается для гумусовых веществ речной и морской воды [9-10].

Для гексановых экстрактов при возбуждении светом с короткими длинами волн наблюдается УФ флуоресценция, интенсивность которой зависит от концентрации гидрофобной компоненты ОВ в образце (рис. 2). При возбуждении синим светом для некоторых проб наблюдается свечение хлорофилла а. Его интенсивность выше для проб донных отложений и для некоторых горизонтов толщи воды, чем для гексановых экстрактов поверхностной воды.

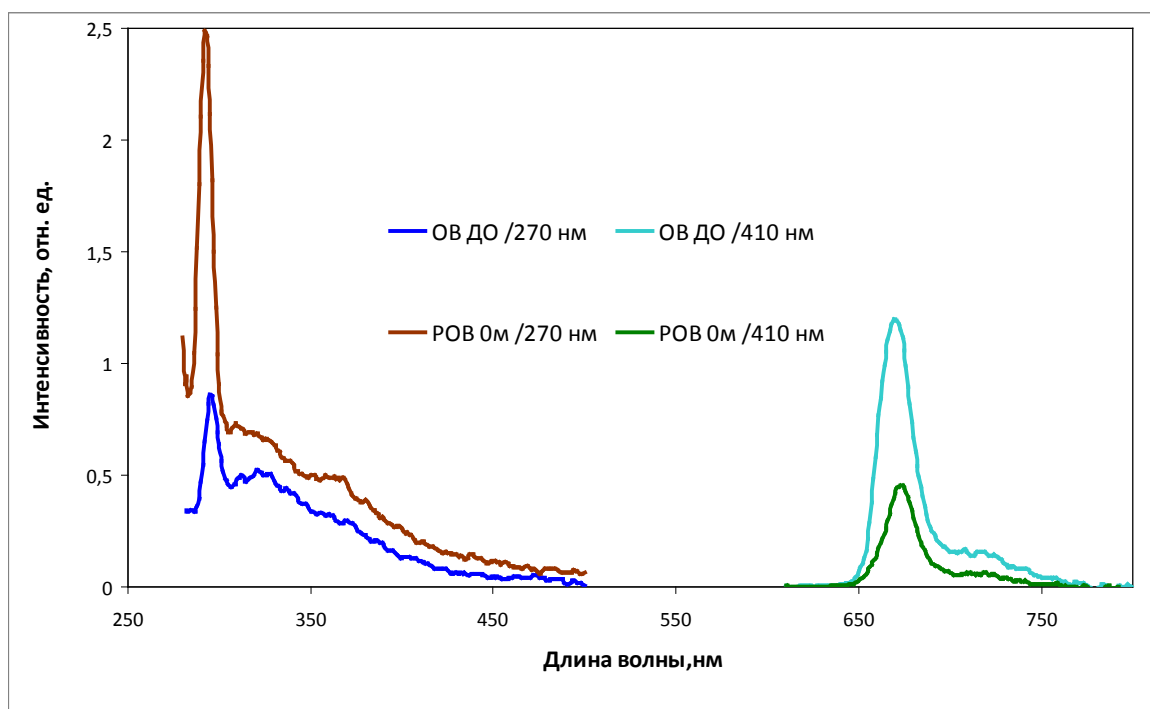


Рис. 2. Спектры флуоресценции гексановых экстрактов ОВ поверхностной воды и ДО для лагуны на Зеленом мысу.

Основные результаты и выводы

1. Определены суммы углеводов в гексановых экстрактах в поверхностных водах, в водах в зоне, переходной от окислительных условий в восстановительным условиям, в придонных водах.

2. При изучении изменения количества углеводов с глубиной, для лагуны Зеленого мыса отмечено максимальное их содержание в зоне геохимического барьера, где очевидно наблюдается наибольшая микробная активность.

3. В спектрах поглощения для гексановых экстрактов проб воды с различных глубин, придонной воды и донных отложений с увеличением глубины и нарастания восстановительных условий отмечается появление полос в ультрафиолетовой области с максимумами при длинах волн 223, 264 и 280 нм.

4. Для ярко окрашенного за счет фототрофных микроорганизмов переходного слоя воды (лагуна Зеленого мыса, 4,5 м) наблюдается максимум поглощения в видимой области спектра, характерный для каротиноидов. Это соответствует пику максимальной концентрации фототрофных и хемоавтотрофных микроорганизмов в зоне, пограничной геохимическому барьеру.

5. При сравнительном анализе спектров флуоресценции гидрофобных компонентов РОВ для гексановых экстрактов отмечено увеличение интенсивности флуоресценции хлорофилла а при переходе от поверхностных вод к придонным водам и донным отложениям.

Отделяющиеся соленые озера на разных стадиях изоляции могут стать модельным объектом для фундаментальных комплексных исследований сукцессии водных и прибрежных экосистем, в том числе и в рамках программы изучения растворенного органического вещества природной воды.

Список литературы

1. Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н. Кисло-сладкие озера, полные чудес. //Природа, 2013, № 2, с. 39-48.
2. Пантюлин А.Н., Краснова Е.Д. Отделяющиеся водоемы Белого моря: новый объект для междисциплинарных исследований. //Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, место издания ГЕОС Москва, 2011, том 3, с. 241-245.
3. Шапоренко С.И., Корнеева Г.А., Пантюлин А.Н., Перцова Н.М. Особенности экосистем отшнуровывающихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря. //Водные ресурсы, 2005, том 32, № 5, с. 517-532.
4. Краснова Е.Д., Воронов Д.А.. Освещенность в разных слоях меромиктических озер на побережье Белого моря. - Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием: в 3 ч. / Институт промышленной экологии Севера. Апатиты, 23-27 июня 2014г. - Апатиты: КНЦ РАН, 2014. - Ч.2. - с. 183-186.
5. Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Краснова Е.Д. Сероводородное заражение озера «Кисло-Сладкое» (ББС МГУ) — Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием: в 3 ч. / Институт промышленной экологии Севера. Апатиты, 23-27 июня 2014г. - Апатиты: КНЦ РАН, 2014. - Ч.3. - с. 187-189.
6. Kharcheva A.V.; Meschankin A.V.; Lyalin I.I.; et al. The study of coastal meromictic water basins in the Kandalaksha Gulf of the White Sea by spectral and physicochemical methods //Saratov Fall Meeting 2013: Optical Technologies in Biophysics and Medicine Xv; and Laser Physics and Photonics XV Volume: 9031, 2014. DOI: 10.1117/12.2051737
7. Лабораторные методы изучения и контроля состояния окружающей среды: Учебное пособие под ред. А.П.Капицы, А.В.Краснушкина. - М., Географический факультет МГУ, 2008, 180 с.
8. Горшкова О., Пацаева С., Федосеева Е., Шубина Д., Южаков В. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды //Вода: химия и экология. 2009. №.11. С.31–37.
9. Shubina D., Gorshkova O., Patsaeva S., Terekhova V., Yuzhakov V. The "blue shift" of emission maximum and the fluorescence quantum yield as quantitative spectral characteristics of dissolved humic substances //EARS eProceedings. 2010. V. 9. P. 13–21.
10. Гостева О.Ю., Изосимов А.А., Пацаева С.В., Южаков В.И., Якименко О.С. Флуоресценция водных растворов промышленных гуминовых препаратов. Журнал прикладной спектроскопии. Т.78. №6. С.943-950 (2011).

SPECTRAL PROPERTIES OF HYDROPHOBIC COMPONENTS OF ORGANIC MATER OF NATURAL WATER AND SEDIMENTS IN SEPARATING BASINS OF THE WHITE SEA

Khundzhua Daria Aleksandrovna, Gorshkova Olga Mikhailovna, Krasnova Elena Dmitrievna, Patsaeva Svetlana Viktorovna, Chevel Kira Anatolievna, Yuzhakov Viktor Illarionovich

M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Water and sediment sampling we performed from some water relic basins located near the White Sea Biological Station (WSBS) of Moscow State University. As it was previously shown, these water bodies separating from the White Sea represent a complex system of mixing of fresh and marine waters [1-3]. These reservoirs were called “separating basins” and some of their hydrological and physico-chemical parameters have been described previously [4-6]. Basins separating from the sea are the unique natural objects for investigations of natural organic matter, its form and transformation in the process of turning the marine into fresh water environment. Dissolved organic matter (DOM) occurs in all types of natural water representing a significant reservoir of organic carbon, and plays a key role in the carbon cycle on the Earth. However, aquatic DOM and nonliving organic matter (NOM) in sediments from separating basins still have not been studied.

The target of this work was to study optical properties of sediment NOM and aquatic DOM from different depths in water basins, as well as its hydrophobic components in the hexane extractions of natural water and sediment samples in several separated basins of the Kandalaksha Gulf of the White Sea.

Sampling and extractions preparation

During the expedition in August 2013 water sampling from each of the studied basins was performed from every 0.5 m from the surface to a maximum depth using a submersible pump, and characteristics like water temperature, salinity, pH and dissolved oxygen concentration were measured in the field. Surface water in the studied lakes has sub-alkali pH due to good aeration of the lake and the processes of photosynthesis. Deep and bottom waters are sub-acid pH resulting from accumulation of hydrogen sulfide and organic acids as caused by fermentation of organic matter. The exception is the bottom water of Verkhnee Lake which pH is neutral.

To study fluorescence properties of hydrophobic components NOM of the water and bottom sediments were prepared hexane extractions from surface water, from the water column with different depths and samples of bottom sediments. Hydrophobic components of DOM were extracted from 100 ml of water by ten ml of 1st grade hexane "Crogram" with the UV absorbance at 200 nm equal to 0.5 r.u./cm [7]. Thus, with the extraction selection the DOM hydrophobic component grew tenfold concentration of natural waters. Extraction of NOM from bottom sediments was conducted during the preliminary sample preparation. Samples of bottom sediments was pre-dried in air, ground and sieved through a sieve with a pore diameter of 0.5 mm. Further, the sieved sample was brought in a drying camera to constant weight at 50 °C and extraction was performed with 10 ml of hexane from 0.5 g of the sample using ultrasonic bath [7].

For the quantitative characterization of hydrophobic components of NOM of the water and bottom sediments the concentration of hydrocarbons (HC) was determined for all water samples and bottom sediments on “Fluorat-02-3M” [7]. “State standard sample” was used as the standard: solution of turbine oil T22 in hexane according to GOST 32-74. Concentrations of hydrocarbons in water samples and sediment are given in the table 1.

Table 1. Hydrocarbons (HC) in the surface, bottom water and sediments

Lake or water body	HC in surface water, mg/l	HC in bottom water, mg/l	HC in sediments, mg/kg
Kislo-Sladkoe lake	-	-	93,12±9,31
Biofilters bay	0,015±0,002	0,056±0,006	28,85±2,89
Nizhnee Ershovskoe lake	-	0,057±0,006	94,87±9,49
Verkhnee lake	-	0,049±0,005	48,47±4,85
Lagoon on the Green Cape	0,022±0,002	0,061±0,006	43,85±4,39
Tricolor lake	0,015±0,002	0,066±0,007	133,40±13,34
Elovoe lake	0,013±0,001	0,041±0,004	83,54±8,35
Vodoprovodnoe lake	0,012±0,001	-	33,97±3,40

The concentration of hydrocarbons in the surface water of lakes is in the range of 0.01-0.02 mg/l. It's in 3-4 times less than in the sludge bottom water. Bottom water with anaerobic conditions over the recovered sediments is noted with high content of DOM. This is due to the high microbial biomass of bottom water and the recovered sediments, which are a source of NOM formation. The lagoon on the Green Cape intermediate water layer sample (4.5 m) demonstrates the 50-fold increase in the concentration of hydrocarbons in comparison with the near-bottom water and 150-fold increase in the concentration of hydrocarbons in comparison with surface water ($3,23 \pm 0.30$ mg/l). This is due to the presence of a large concentration of photoautotrophic and chemoautotrophic microorganisms in brightly colored water layer, which transition from oxidizing to reducing conditions.

Spectral investigations

Absorption and fluorescence spectra for hexane extracts and initial samples were measured at different excitation wavelength using UV-Vis spectrophotometer Unico and luminescence spectrometer Solar CM2203.

In contrast to typical absorption spectra of natural water, for which distinct peaks in the UV region are absent [8], the absorption spectra of hexane extractions of water and sediments showed peaks at wavelengths 223, 264, and 280 nm. In addition to absorption in the UV region, for hexane extractions from brightly colored water layers (pigmentation caused by the abundant presence of microorganisms) were observed absorption bands of carotenoids in the visible spectrum in a range of 400 to 500 nm (Fig. 1) and the absorption band of chlorophyll a at 663 nm.

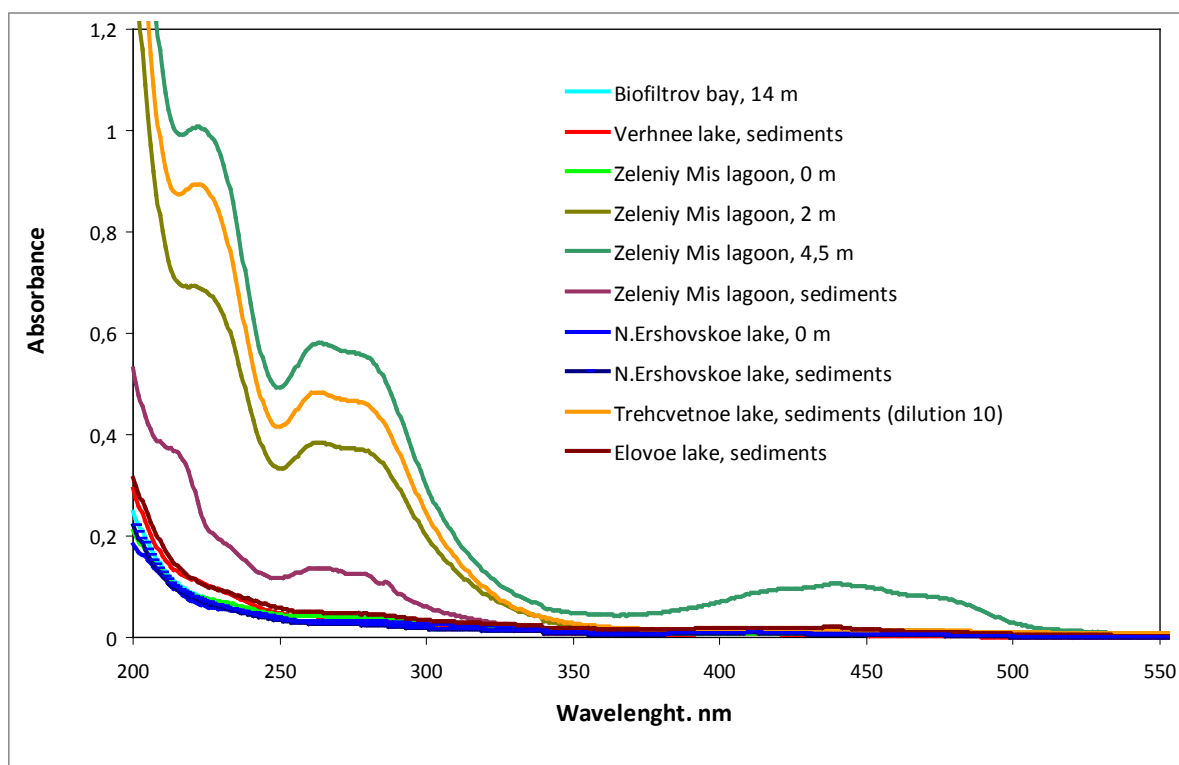


Fig.1. Absorption spectra of the hexane extractions from surface water NOM and bottom sediments in different basins.

Typical fluorescence spectrum of natural water under the UV excitation consists of two broad overlapping bands: fluorescence band of protein and phenolic compounds in the UV region with a maximum of 300-350 nm and fluorescence of humic compounds in the visible spectral range with a maximum of 400-450 nm [8]. Fluorescence maximum of humic compounds depends on excitation wavelength. The emission maximum shifts to shorter wavelengths with changing in excitation wavelength from 270 to 310 nm (so-called "blue shift of the emission spectra"). The value of "blue shift" depends on the type of sample and varies for humic substances from river and marine waters [9-10].

For hexane extracts under short wavelengths excitation the UV fluorescence is observed, which intensity depends on the concentration of hydrophobic components of NOM in the sample (Fig. 2). For some samples fluorescence of chlorophyll a is observed with excitation with blue light. Its intensity is higher for sediments samples and for some horizons of the water column than for hexane extracts of surface water.

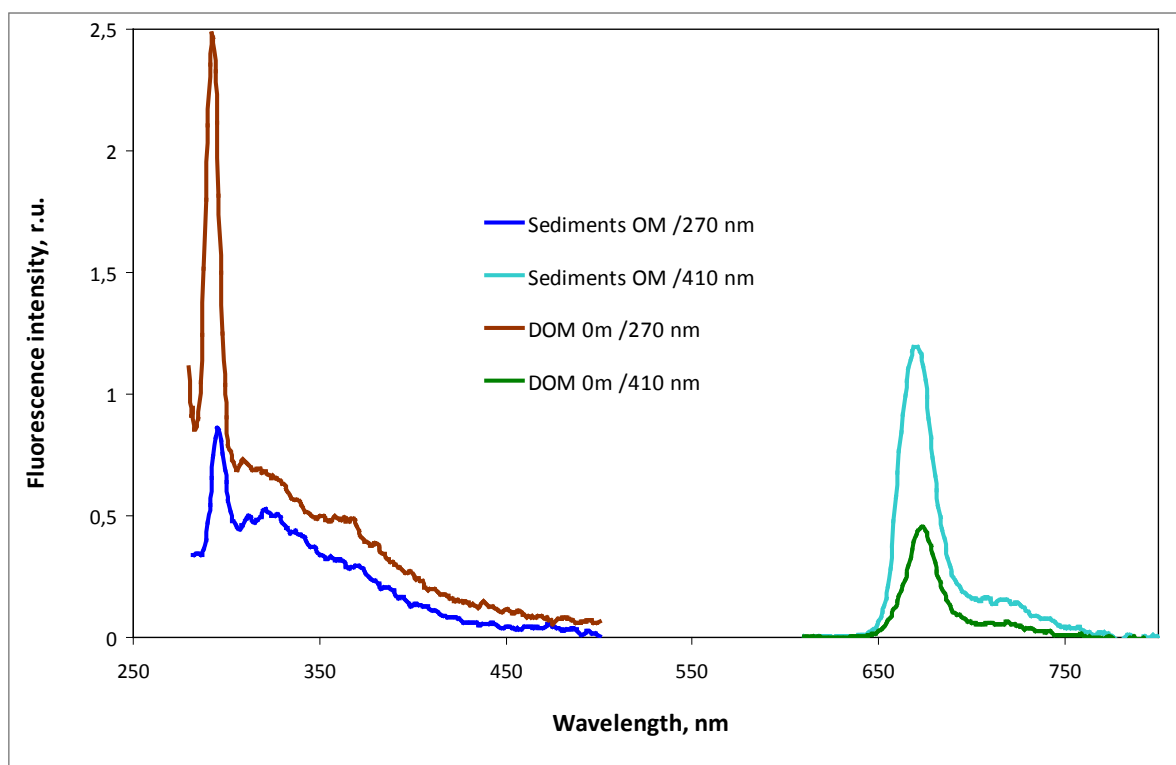


Fig.2. Fluorescence spectra of the NOM hexane extractions from surface water and sediments in the lagoon on the Green Cape excited at 270 or 410 nm.

Main results and conclusions

1. Amounts of hydrocarbons were defined in hexane extracts from surface waters, from the waters in the zone of transition from oxidative to reducing conditions and from the bottom waters.
2. During the study of changes in the number of hydrocarbons with depth, lagoon on the Green Cape showed the maximum content in the zone of geochemical barrier, where obviously there is the greatest microbial activity.
3. In the absorption spectra of hexane extractions of water samples from different depths, bottom water and sediments the appearance of bands in the ultraviolet region with maxima at wavelengths 223, 264, and 280 nm it was observed with increasing depth and increasing reducing conditions.
4. For brightly colored due to the phototrophic microorganisms transition layer of water (lagoon on the Green Cape, 4.5 m) there is the maximum absorption in the visible region of the spectrum, that is characteristic of carotenoids. This corresponds to the peak of maximum concentration of photoautotrophic and chemoautotrophic microorganisms in the zone borders on geochemical barrier.
5. A comparative analysis of the fluorescence spectra of hydrophobic components of DOM for hexane extracts showed increase in the intensity of fluorescence of chlorophyll a in the transition from surface waters to the bottom waters and sediments.

Separating salt lakes at different stages of isolation can become a model object for comprehensive fundamental research of succession of aquatic and coastal ecosystems, including the framework of the program which study dissolved organic matter in natural water.

References

1. Krasnova E.D., Pantylin A.N. Sweet-and-sour lakes full of wonders // Priroda, 2013, № 2, pp. 39-48.
2. Pantylin A.N., Krasnova E.D. Separating basins of the White Sea as novel subject for interdisciplinary research // Geology of seas and oceans. Proceedings of XIX Intern. Sci. Conf. (Workshop) on marine geology. Moscow. GEOS, 2011. Vol. 2, pp. 241-246.(in Russian)
3. Shaporenko S.I., Korneeva G.A., Pantyulin A.N., Pertsova N.M. The features of ecosystems of separating water basins in the Kandalaksha Gulf of the White Sea //Water resources, 2005, Vol. 32, № 5, pp. 517-532.
4. Krasnova E.D., Voronov D.A., Illumination in different water layers in meromictic lakes of the White Sea coast //Ecological problems of Northern regions: 2014. – Part .2. - pp. 183-186. (in Russian)
5. Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Krasnova E.D. Hydrogen sulfide contamination of the lake “Kislo-Sladkoe” (WSBS MSU) // Ecological problems of Northern regions: 2014. – Part .3. - pp. 187-189. (in Russian)
6. Kharcheva A.V.; Meschankin A.V.; Lyalin I.I.; et al. The study of coastal meromictic water basins in the Kandalaksha Gulf of the White Sea by spectral and physicochemical methods //Saratov Fall Meeting 2013: Optical Technologies in Biophysics and Medicine Xv; and Laser Physics and Photonics XV Volume: 9031, 2014. DOI: 10.1117/12.2051737
7. Laboratory techniques to study and control environmental conditions. Tutorial. Edts. Kapitsa A.P., Krasnushkin A.V. Moscow, Faculty of Geography of Moscow State University, 2008, 180 pages.
8. Горшкова О., Пацаева С., Федосеева Е., Шубина Д., Южаков В. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды //Вода: химия и экология. 2009. №.11. С.31–37.
9. Shubina D., Gorshkova O., Patsaeva S., Terekhova V., Yuzhakov V. The "blue shift" of emission maximum and the fluorescence quantum yield as quantitative spectral characteristics of dissolved humic substances //EARS eL eProceedings. 2010. V. 9. P. 13–21.
10. Gosteva O.Yu., Izosimov A.A., Patsaeva S.V., Yuzhakov V.I., Yakimenko O.S Fluorescence of aqueous solutions of commercial humic products //Journal of Applied Spectroscopy 2012. Vol. 78, No 6, pp 884-891, DOI: 10.1007/s10812-012-9548-8.