

А.И. Лактионов

## О природе растворенного в морской воде органического вещества

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

Поступила в редакцию 10.08.2005 г.

С помощью флуориметрического метода в водах Черного моря изучалось взаимное распределение живого фитопланктона и растворенного органического вещества (РОВ). Исследовалась возможность появления РОВ в морской среде в результате внеклеточных выделений продуктов жизнедеятельности фитопланктона. Полученные результаты дают основание считать, что механизм появления РОВ в морской среде — иной.

Связующая роль растворенного органического вещества в водных сообществах и интенсивное участие его легкоусвояемых компонентов в межорганизменном обмене делают этот параметр источником многогранной информации о состоянии экосистемы моря. С другой стороны, характерное вертикальное распределение флуоресцирующего РОВ ставит его в ряд незаменимых при решении многих прикладных задач, особенно при изучении распространения на больших глубинах внутренних волн, регистрации гидродинамических возмущений и наведенной турбулентности. Однако до сих пор нет четкого понимания природы РОВ и механизма его появления в морской среде.

Существует предположение, что РОВ в водах морей и океанов появляется в процессе выделения растениями и животными внеклеточных продуктов жизнедеятельности. При фиксации углекислого газа в ходе фотосинтеза от 5 до 30% внеклеточных продуктов метаболизма может высвобождаться в виде растворимого органического углерода. Популяции фитопланктона в целом и его отдельные виды высвобождают в процессе жизнедеятельности от 15 до 30% продуктов экскреции в форме РОВ [1, 2]. Образующиеся внеклеточные продукты метаболизма включают полисахариды, полипептиды, аминокислоты, гликоловую кислоту, а также некоторые биологически активные соединения.

Как сообщается в работе [3], при незначительном развитии фитопланктона в морской воде (МВ) преобладают свободные аминокислоты. В [4] приводятся сведения о том, что свободные аминокислоты, концентрации которых крайне низки, содержатся только в поверхностных океанических водах. Присутствие этих аминокислот в МВ, ввиду их быстрой усваиваемости, довольно непродолжительно. Они утилизируются морскими организмами, вступают в реакцию с некоторыми другими органическими веществами, образуя комплексы полимерных веществ, и адсорбируются частицами взвеси. С увеличением продукции фитопланктона увеличивается концентрация в МВ связанных аминокислот, которые могут представлять собой соединения, подобные

очень маленьким частичкам биологического детрита. Содержание в МВ свободных аминокислот также увеличивается, но затем продукция фитопланктона продолжает расти, а концентрация свободных аминокислот резко уменьшается, в воду же выделяются связанные аминокислоты, что вызвано трансформацией органического вещества в клетках фитопланктона. То есть концентрации свободных и связанных аминокислот, растворенных в МВ, — величины не постоянные, и они, так же как и другие гидрохимические и биологические показатели, претерпевают сезонные изменения. Нами на верхних горизонтах моря наблюдались изменения в спектрах возбуждения флуоресценции РОВ в течение года [5]. Очевидно, все эти изменения напрямую связаны со вспышками сезонной биопродуктивности фитопланктона.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению механизма появления РОВ в морской среде и проверке предположения о вкладе продуктов жизнедеятельности фитопланктона в этот процесс. Проведенное исследование основывалось на изучении с помощью флуориметрического метода взаимного распределения живого фитопланктона и РОВ в водах Черного моря. Флуориметрический метод является одним из самых чувствительных методов исследования. Он не вносит искажений в исследуемое поле, позволяет изучать натуральную морскую воду без ее какой-либо предварительной подготовки, практически безынерционен и отличается быстрым действием.

Флуоресценция в фитопланктоне обусловлена присутствием хлорофилла, который содержится только в его живых клетках. Полоса флуоресценции хлорофилла расположена в красной области спектра с максимумом ~ 675 нм и полушириной ~ 20 нм. РОВ обладает характерной для него широкополосной флуоресценцией, расположенной в синей области спектра. Их спектры флуоресценции не перекрываются, что дает возможность с помощью флуориметра различать и регистрировать отдельно присутствие живых клеток фитопланктона и РОВ. Концентрационное тушение флуоресценции хлорофилла фитопланктона и РОВ в МВ отсутствует, поэтому интенсивность флуоресценции (ИФ) хлорофилла

пропорциональна концентрации живых клеток фитопланктона, а ИФ РОВ – концентрации РОВ в морской среде. Таким образом, измеряемые профили ИФ хлорофилла и ИФ РОВ соответствуют профилям концентрации живого фитопланктона и РОВ соответственно, а это позволяет с помощью флуориметрии исследовать и изучать распределения фитопланктона и РОВ в водах морей и океанов, следить за динамикой изменения их концентрации в течение года и на протяжении ряда лет.

## Аппаратура и методика проводимых измерений

Измерения проводились в ноябре 1990 г. у Крымского п-ва в районе, ограниченном координатами:  $43^{\circ}50'$  –  $44^{\circ}15'$  по широте и  $33^{\circ}50'$  –  $34^{\circ}50'$  по долготе. Антропогенное загрязнение морской среды здесь исключалось. Измерения выполнялись в разное время суток с промежутком 4 ч. Минимальное удаление станции от берега составляло 9 миль, максимальное – 60 миль. Расстояние между станциями вдоль широты соответствовало 20 милям, вдоль долготы – 12 милям.

Измерения профилей ИФ хлорофилла и определение диапазона глубин залегания живых клеток фитопланктона проводились *«in situ»* в реальном масштабе времени погружным флуориметром «Variosens», модернизированным измерительной головкой с датчиками температуры и давления.

ИФ РОВ определялась в пробах МВ, отобранных с разных горизонтов моря, сразу же после их поднятия на борт судна. Измерения выполнялись с помощью разработанной к спектрофотометру СФ-26 флуориметрической приставки [6]. Флуоресценция РОВ возбуждалась азотным лазером ИЛГИ-503 ( $\lambda_{\text{рез}} = 337,1 \text{ нм}$ ), который во избежание разьюстировки оптической схемы возбуждения при качке судна был смонтирован непосредственно на спектрофотометре СФ-26. Количественная оценка ИФ РОВ проводилась экспрессным методом, с использованием «внутреннего репера» по предложенной в [7] методике.

Пробы МВ отбирались в диапазоне глубин 0–125 м гирляндой из 9 батометров БМ-48. Одновременно опрокидывающимися термометрами (типа ТГ) определялась температура МВ на всех горизонтах забора проб. Измерения солености во взятых пробах выполнялись с помощью электросолемера ГМ-65 на борту судна. По данным гидрологии, с помощью стандартной методики на ПЭВМ рассчитывались профиль плотности МВ и другие параметры.

## Экспериментальные результаты

Результаты эксперимента, полученные в Крыму, полностью совпали с результатами многолетних измерений, выполненных в восточной части Черного моря.

На основании проведенного исследования можно обобщенно сказать, что в Черном море вертикальное распределение фитопланктона носит сезонный характер. Оно представлено, в основном, в виде распределения с максимумом на поверхности и квазивихмодального распределения, при котором первый

максимум находится в верхнем перемешанном слое, а второй – под слоем скачка плотности МВ или в его области. Максимальная глубина залегания живых клеток фитопланктона в среднем не превышает 60 м, а мощность его слоя, в зависимости от сезона, колеблется от 20 до 50 м, причем сезонные вариации интенсивности флуоресценции хлорофилла относительно ее среднегодовой величины составляют  $\pm 14\%$ .

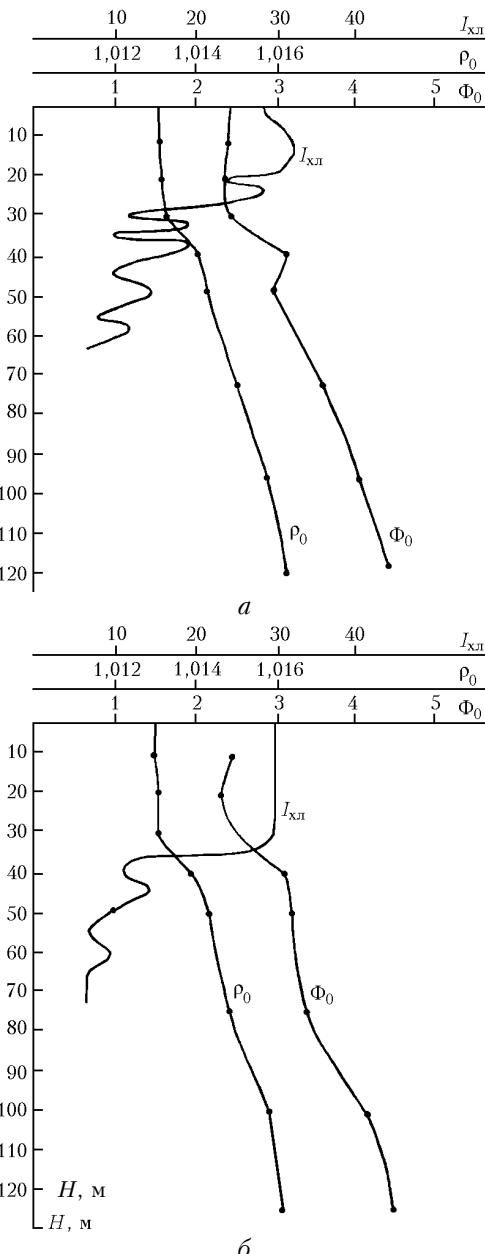


Рис. 1. Профили измеряемых характеристик:  $I_{\text{хл}}$  – ИФ хлорофилла фитопланктона, отн. ед.;  $\rho_0$  – относительная плотность МВ;  $\Phi_0$  – в единицах нормирования интенсивности флуоресценции РОВ в максимуме ( $L$ ) на интенсивность пика комбинационного рассеяния воды ( $R$ ), т.е.  $L/R$

Вертикальное распределение ИФ РОВ подобно распределению плотности МВ (рис. 1). Такая закономерность, притом что величина плотности РОВ близка к плотности МВ [8 и др.], обусловлена, оче-

видно, консервативным характером распределения флуоресцирующего РОВ в МВ, определяемым в основном статическим равновесием и внутренней динамикой вод моря.

Вертикальные профили интенсивности флуоресценции хлорофилла фитопланктона в исследуемый период представляли собой распределение с залеганием основной массы фитопланктона в приповерхностной зоне моря, характерное для этого времени года. На рис. 1, в частности, представлены профили ИФ хлорофилла, полученные на противоположных по долготе краях полигона. Из рис. 1 видно, что в западной части полигона вертикальное рас-

пределение фитопланктона характеризовалось «профицированным» (рис. 1, а), а в его восточной части – «сплошным» равномерным по концентрации основным слоем, глубина залегания которого достигала 40 м (рис. 1, б).

Горизонтальные распределения значений ИФ хлорофилла фитопланктона и ИФ РОВ в исследуемом полигоне были неоднородны и изменялись по величине, что свидетельствует о «пятнистости» распределения фитопланктона и РОВ в морской среде. На рис. 2 представлены изолинии интенсивности флуоресценции хлорофилла фитопланктона и РОВ на разных глубинах.

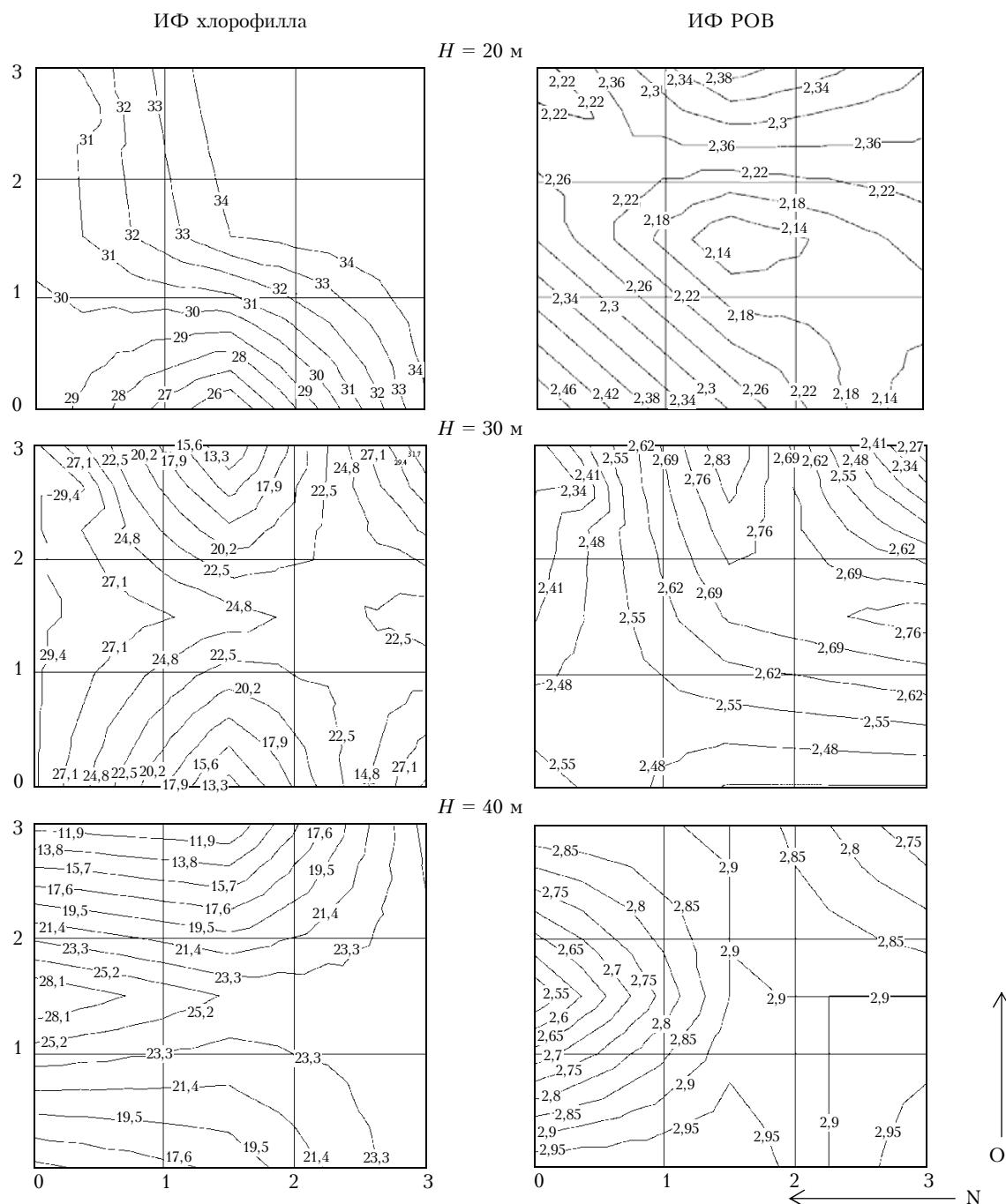


Рис. 2. Изолинии ИФ хлорофилла, отн. ед., и РОВ на разных глубинах исследуемого полигона

Наблюдаемые различия в вертикальных профилях и «пятнистость» на горизонтальных разрезах, очевидно, являются следствием внутренней динамики вод моря в исследуемом районе, обусловленной в том числе сформировавшимся или сезонным распространением морских течений.

О сравнительных распределениях относительной концентрации живых клеток фитопланктона и РОВ на горизонтальных разрезах полигона можно судить по представленным на рис. 3 графикам распределения ИФ хлорофилла и РОВ.

## Обсуждение полученных результатов

Как уже упоминалось, плотность РОВ близка к плотности МВ. Согласно уравнению Стокса, его вертикальное перемещение в таком случае возможно только вместе с МВ или, в адсорбированном виде, на поверхности оседающей органической взвеси. Поэтому предположение о том, что РОВ появляется в морской воде в результате внеклеточных выделений фитопланктона в фотической зоне, а затем в результате гравитационного осаждения само-

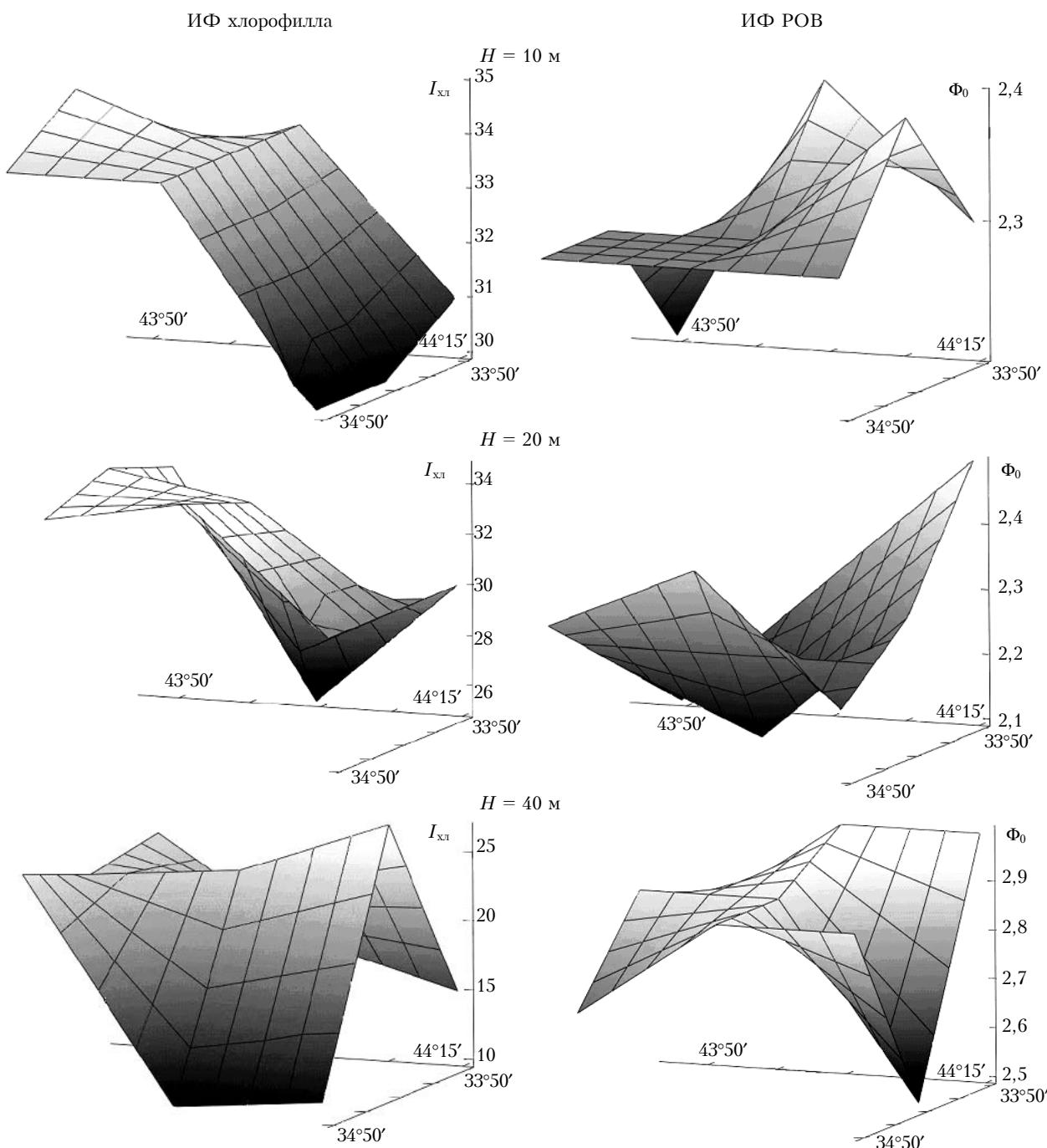


Рис. 3. Горизонтальные разрезы ИФ хлорофилла и ИФ РОВ по полигону

стоятельно распространяется на всю толщу морской среды, — довольно спорно. При таком механизме его появления и плотности РОВ должно накапливаться в области нахождения живого фитопланктона и здесь бы наблюдался устойчивый максимум ИФ РОВ. Однако из анализа совместных вертикальных профилей ИФ хлорофилла и РОВ следует, что на область максимальной концентрации живых клеток фитопланктона приходится область с минимальной интенсивностью флуоресценции РОВ (см. рис. 1). Причем, согласно многолетним наблюдениям, такое взаимное распределение этих параметров в Черном море сохраняется и в период бурного цветения фитопланктона и после него.

Взаимные распределения интенсивностей флуоресценции хлорофилла и РОВ на горизонтальных разрезах носили такой же характер. Проведенные измерения в исследуемом полигоне (см. рис. 3) и многолетние измерения в восточной части Черного моря показали, что распределения интенсивностей флуоресценции хлорофилла и РОВ взаимно противоположны. То есть области максимальных концентраций живых клеток фитопланктона соответствуют областям с наименьшей концентрацией РОВ, а там, где концентрация РОВ наибольшая, содержание живых клеток фитопланктона мало.

Таким образом, исследование взаимного распределения профилей ИФ хлорофилла и РОВ в водах Черного моря позволило выяснить, что в зоне максимальной продуктивности фитопланктона, где в результате его жизнедеятельности должна содержаться максимальная концентрация продуктов метаболизма и прижизненных внеклеточных выделений, содержание флуоресцирующего РОВ — минимально. В то же время с глубиной, где живые клетки фитопланктона уже отсутствуют, концентрация РОВ значительно превышает ее уровень в фотической зоне и продолжает расти (см. рис. 1). Отсюда можно заключить, что внеклеточные продукты жизнедеятельности фитопланктона не являются основным источником поступления РОВ в морскую среду, подтверждая сделанное в [9] предположение о том, что растворимое в МВ органическое вещество появляется в морской среде иным образом. Это сле-

дует и из теоретических расчетов, представленных в работе [10].

Скорее всего, это вещество образуется внутри частиц органической взвеси, где для этого существуют самые благоприятные условия. Вынос растворимого органического вещества в морскую среду происходит в результате диффузии и вымывания его из отмирающей и разваливающейся органической взвеси в процессе ее седиментации.

1. Секи Хумитаке. Органические вещества в водных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 199 с.
2. Виноградов М.Е., Менишуткин В.В., Шушина Е.А. Математическое моделирование педагогической экосистемы в тропических водах океана // Морская биол. 1972. 16. С. 161–168.
3. Налетова М.А., Владимирская Е.В. Аминокислоты, растворенные в морской воде, как один из показателей физиологического состояния экосистемы // Океанология. 1977. Т. 17. Вып. 6. С. 1010–1015.
4. Bada J.L., Lee C. Decomposition and alteration of organic compounds dissolved in seawater // Mar. Chem. 1977. N 5. P. 523–534.
5. Лактионов А.И., Сидоренко В.М., Эмдин В.С. Новые данные о флуоресценции РОВ фотической зоны вод Черного моря // 2-я Междунар. конф. «Современные проблемы оптики естественных вод ONW'2003»: Труды конф. СПб., 2003. С. 302–306.
6. Лактионов А.И. Приставка к спектрофотометру СФ-26 для измерения флуоресценции // Завод. лаб. 1989. № 2. С. 20–23.
7. Лактионов А.И., Эмдин В.С. Экспрессный метод количественной оценки флуоресценции РОВ в морской среде // 2-я Междунар. конф. «Современные проблемы оптики естественных вод ONW'2003»: Труды конф. СПб., 2003. С. 276–279.
8. Stewart A.J., Wetzel R.G. Fluorescence:absorbance ratio: a molecular-weight tracer of dissolved organic matter // Limnol. Oceanogr. 1980. V. 25(3). P. 559–564.
9. Лактионов А.И., Эмдин В.С. Об одном из возможных механизмов появления флуоресцирующего РОВ в морской среде // 2-я Междунар. конф. «Современные проблемы оптики естественных вод ONW'2003»: Труды конф. СПб., 2003. С. 270–275.
10. Лактионов А.И., Мезох З.И., Панютин В.Л., Чижиков В.И. Модель вертикального распределения флуоресцирующего растворенного органического вещества в морской среде // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Приложение. 2005. № 2. С. 56–64.

#### A.I. Laktionov. About the nature of the dissolved organic matter in sea water.

Distributive diffusion of living phytoplankton and the dissolved organic matter (DOM) in the Black Sea waters was investigated by the fluorimetric method. The possibility of DOM emergence in the sea medium as the result of extracellular excretion of phytoplankton vital activity secretory products was studied. Data obtained from the tests make reasonable to consider that the mechanism of DOM emergence in the sea medium is different.