

УДК 556.541/551; 535.37

**Исследование спектральных характеристик флуоресценции
природных вод Кольского полуострова***М.А.Новиков¹, М.Н.Харламова²*

¹Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М.Книповича (ФГБНУ «ПИНРО», г. Мурманск)

²Мурманский арктический государственный университет (МАГУ, г. Мурманск)
e-mail: mnovik@pinro.ru

Содержание растворённого органического вещества (РОВ) естественного происхождения — один из важных показателей качества природных вод. Целью исследования было изучение состава и происхождения флуоресцирующей части РОВ чистых природных вод. С использованием спектрофлуориметра FP-550 фирмы Jasco (Япония) впервые измерена и проанализирована структура спектров флуоресценции и возбуждения природных вод Кольского п-ова. Всего было исследовано более 80 проб речных и озёрных вод в различные сезоны года. Отмечен высокий уровень присутствия в них флуоресцирующих соединений, а также стабильность их присутствия в водоёмах в вегетационный период. Анализ спектров флуоресценции фильтрованных природных вод выявил существование двух основных полос (пики — около 316 и 420 нм) при длине волны возбуждающего света 266 нм. Предпринята попытка установления связи этих полос с наличием углеводородного (нефтяного) загрязнения и показателями бихроматной окисляемости вод. Показано, что среднее содержание РОВ в исследованных водоёмах составило 11,5 мгС/л. На основании анализа спектров возбуждения и других исследованных показателей сделаны предварительные выводы о типах химических соединений, ответственных за флуоресценцию чистых природных вод. Для обеих полос флуоресценции ими, по всей видимости, являлись бесцветные циклические органические соединения сравнительно невысокой молекулярной массы (феноловые кислоты, аминокислоты, пептиды), попадающие в воду в результате выделений гидробионтов (экзометаболиты), преимущественно водных растений и микроорганизмов. Отмечена связь синей полосы флуоресценции с сезонным гидрологическим режимом. Связь спектров излучения с загрязнением нефтепродуктами не выявлена. Обе полосы излучения отражают интенсивность процессов первичного продуцирования. Концентрация флуоресцирующих РОВ может достигать величин порядка 2,5 мг/л.

Ключевые слова: спектры флуоресценции, природные воды, растворённое органическое вещество, циклические органические соединения, сезонная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание и состав растворённого органического вещества (РОВ) в природных водах — один из важных показателей их качества. При обычно применяемых методах количественного анализа РОВ — «мокрое»,

высокотемпературное каталитическое окисление и т. п., состав этих соединений обычно остаётся «за рамками» исследования. Вместе с тем происхождение и химический состав РОВ до сих пор изучены относительно слабо, особенно когда речь заходит о гумусовых кис-

лотах, а спектральным характеристикам РОВ в незагрязнённых природных водах посвящены лишь отдельные исследования. Весьма перспективным методом при изучении РОВ природных вод представляется использование регистрации спектров флуоресценции (Фл) и возбуждения. Целью исследования было изучение содержания и анализ состава флуоресцирующей части РОВ природных вод на основе характеристики спектров их Фл. Актуальность предлагаемого исследования обусловлена, в частности, тем, что в современный период корректировка системы взглядов на химический анализ предполагает более масштабное внедрение обобщённых показателей качества воды, оценивающих совместное присутствие веществ, принадлежащих одному классу или обладающих определённым химическим свойством [Золотов, 2004].

Первые детальные исследования спектров Фл были проведены на морских водах в 1950-е гг. В работах Калле [Kalle, 1962, 1966] обобщены результаты таких исследований, выполненных на относительно несовершенном оборудовании того времени. Флуоресцирующие вещества природных вод К.Калле относил к органическим соединениям, растворимым в морской воде и составляющим так называемое «жёлтое вещество». Отличаясь высокой стабильностью, эти вещества близки к гуминовым веществам почв и поглощают свет в ультрафиолетовой области спектра. В нашей стране подобные исследования были проведены С.В.Люцаревым и М.В.Федосовым [Люцарев, 1968; Люцарев, Федосов, 1970]. Спектр Фл морской воды представлялся первым исследователям малоинформативным, так как состоял из одной широкой бесструктурной полосы с максимумом 463 нм (возбуждение линией ртути — 365 нм). Возможность сдвига длины волны возбуждения в более коротковолновую область не рассматривалась из-за сильного возрастания поглощения морской водой в этой области спектра, обусловленного солёностью. Для поверхностных вод суши подобный подход с методическими усовершенствованиями начал применяться относительно недавно и не получил широкого распространения [Синельников, 1970, 1972; Синельников, Хмылев, 1987].

Принято считать, что в природных водах регистрируемая в сине-голубой области Фл может быть обусловлена главным образом гумусовыми веществами, а в ультрафиолетовой — ароматическими (циклическими непредельными) соединениями антропогенного происхождения, т. е. углеводородами нефти. Кроме того, незначительный вклад могут вносить прижизненные выделения фотосинтезирующих организмов: пептиды, циклические карбоновые и нуклеиновые кислоты [Синельников, 1970; Ерлов, 1980; Карабашев, 1987; Синельников, Хмылев, 1987; Апонасенко и др., 1998; Федотов и др., 2011]. Простейшая стандартизированная методика количественного определения гуминовых веществ в морских водах флуоресцентным методом была разработана только в 1980-х гг. и то на основе зарубежного опыта [Almgren et al., 1975; Методические основы..., 1988]. Из неё следует, что предел обнаружения гуминовых кислот составляет 0,5 мг/л; основана методика на регистрации одного пика Фл с максимумом 430–450 нм при длине волны возбуждения 365 нм.

Сравнительно малый интерес к Фл поверхностных вод, по нашему мнению, обусловлен следующей причиной. При выбранной длине волны возбуждения (365 нм), заимствованной из морских исследований, ультрафиолетовая часть Фл с учётом эффекта комбинационного рассеивания воды (эффект Рамана) практически выпадала из анализа. В то же время Фл гумусовых веществ в синей области спектра в пресных водах экранирует флуоресценцию других соединений, если первые содержатся в концентрации $25,0 \pm 10$ мг/л и выше [Синельников, Хмылев, 1987].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Пробы воды отбирали с поверхностного горизонта (глубина — 0,2–0,5 м) [Руководство..., 1977]. В ходе исследований было проанализировано более 80 проб воды из различных водоёмов преимущественно западной части Кольского п-ова (Мурманская область), включая г. Мурманск. Забор проб проводили для ряда водных объектов в различные сезоны года в стеклянные бутылки.

Природную воду предварительно отстаивали в течение нескольких часов в тёмном

прохладном месте, а затем фильтровали через бумажный фильтр марки «синяя лента» (диаметр пор — 1–1,5 мкм) для удаления органической взвеси (сестона) в соответствии с методикой для последующего определения бихроматной окисляемости [Руководство..., 1977]. После фильтрования исследуемую воду отстаивали 30 мин. для осаждения частичек бумажного фильтра и мелкодисперсной взвеси, оставшейся в воде. Возможное единичное попадание частиц бумажного фильтра, а также некоторой части мелкой взвеси в исследуемую воду не мешает измерениям Фл при выбранной длине волны возбуждения, т. к. рассеиванием света отдельными частичками можно пренебречь [Ерлов, 1980; Карабашев, 1987]. Здесь следует оговорить, что Фл может давать не только РОВ, но и макромолекулы, находящиеся в составе коллоидных соединений, прошедших через фильтр. Однако понятно, что свечение флуорофоров (фенильных, индольных и т. п. групп) в составе макромолекул коллоидных частиц будет аналогично Фл тех же флуорофоров в составе простых соединений. В этом смысле Фл низкомолекулярной и коллоидной фракций РОВ в природной воде неразделима.

Для определения спектров Фл и возбуждения воды использовали спектрофлуориметр FR-550 фирмы Jasco (Япония). Прибор позволяет регистрировать спектры Фл и возбуждения в области 220–750 нм в отдельных пробах и проточной воде. Погрешность измерения длины волны составляла $\pm 1,5$ нм. Спектры регистрировали в кювете длиной 10 мм и объемом 3 мл. Длина волны возбуждения Фл была предложена нами как 266 нм. Такая длина волны была выбрана с учетом того, чтобы в максимальной степени избежать перекрытия области Фл РОВ полосой рассеянного излучения Рамана. Спектры Фл регистрировали на длинах волн 300–520 нм. При этом пик комбинационного рассеяния воды приходился на 292 нм, а излучение рэлеевского типа, именуемое «двойным порядком рассеяния дифракционной решетки», соответственно, на 532 нм. Внутри этого диапазона и регистрировали собственно флуоресценцию РОВ природных вод.

Для уточнения химической природы флуоресцирующих соединений (вида флуорофоров) были измерены и проанализированы спектры

возбуждения. Они в значительной мере отражают спектральные характеристики поглощения флуоресцирующих соединений, но более информативны ввиду большей чувствительности и селективности. Спектры возбуждения регистрировали на длинах волн максимумов Фл в диапазоне от 220 до 350 нм.

Параллельно со спектральными характеристиками в пробах определяли бихроматную окисляемость (БО) и содержание нефтепродуктов. БО измеряли по известной стандартной методике с последующим пересчетом на содержание РОВ с применением коэффициента 0,75 [Скопинцев, 1950; Руководство..., 1977]. Нефтепродукты определяли флуориметрически по стандартной сертифицированной методике на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» (с экстракцией гексаном).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе В.Е. Синельникова и А.Н. Хмылева [1987] показано, что при изменении длины волны возбуждающего света с 365 нм на 312 нм максимум полосы Фл группы соединений, именуемых первичным гумусом, сдвигался с 470 на 425 нм соответственно. Аналогичные данные были получены и для морских вод [Карабашев, 1987]. Нами также установлено, что при уменьшении длины волны возбуждения от 365 до 250 нм пик свечения первичного гумуса смещается в сторону коротких волн (влево) — с 480 до 416 нм.

Как видно на примерах полученных спектров, представленных на рис. 1, полоса Фл с максимумом излучения 480–500 нм, соответствующая по данным литературы [Синельников, Хмелев, 1987; Апонасенко и др., 1997] собственно гуминовым кислотам (ГК) и фульвокислотам (ФК), в исследованных водах Кольского п-ова в оформленном виде практически не наблюдалась, по нашему мнению, по двум причинам. Во-первых, количество указанных соединений, очевидно, было невелико. Во-вторых, свечение данной группы «маскировалось» сильной Фл соединений, имеющих максимум свечения в области 416–436 нм. Последнее обстоятельство представляется нам более значимым.

Косвенно о наличии группы высокомолекулярных веществ гуминовой природы можно

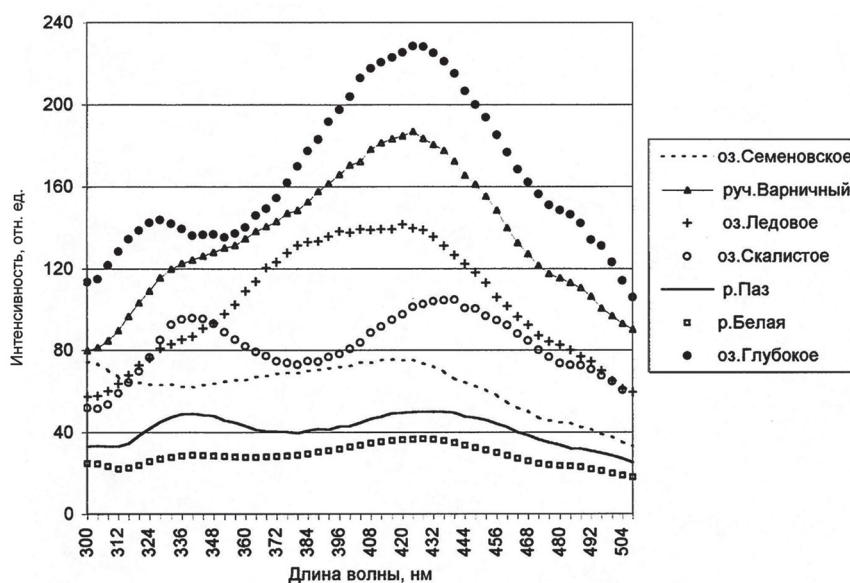


Рис. 1. Спектры флуоресценции некоторых природных вод Мурманской области на длине волны возбуждения 266 нм

судить по точкам перегиба на многих спектральных кривых около 490 нм и возрастанию величины минимума, обычно наблюдаемого в области 508–512 нм. Упомянутые точки перегиба наблюдались на большинстве спектров, что позволяет с уверенностью указывать на наличие в исследованных водах небольшого количества соответствующих органических кислот.

Забегая вперёд, следует сразу отметить, что присутствие нефтепродуктов (НП) в исследуемой природной воде, оценённое с использованием анализатора «Флюорат-02-3М», было относительно невелико.

Особенностью исследованных вод Кольского п-ова является их относительная чистота, низкая цветность (10–50°), олиготрофность, незначительное содержание гумуса и низкая температура. Отсутствие заметных количеств ГК в изучаемых водах объясняется довольно просто: особенности климатических условий Кольского п-ова обуславливают формирование гидрохимического режима водоёмов в основном за счёт атмосферных осадков: примерно 75% в питании рек составляют талые снеговые и летне-осенние дождевые воды [Кудрявцева, 1996]. Известно также, что обменный комплекс почв севера России обычно весьма мал и преобладают в нём ФК [Справочник по ги-

дрохимии, 1989]. По причине низких величин температуры воды и сапробности гумификация в водоёмах происходит медленно и в малой степени. Дополнительным подтверждением этого является то обстоятельство, что большинство исследованных нами вод обладало относительно низким содержанием РОВ. Среднее содержание РОВ в исследованных нами водоёмах Кольского п-ова за пределами г. Мурманска составило $11,5 \pm 8,3$ (SD) мгС/л. Размах колебаний этого показателя для эвфотического слоя различных водоёмов составил: от уровня, ниже предела обнаружения (<4,5), до 119,2 мгС/л (табл.). Максимальные концентрации РОВ отмечены в водоёмах, расположенных в черте города. Согласно известным данным [Харкевич, 1985], отличительной чертой малогумусных, олиготрофных водоёмов, например озёр Карелии, является высокий процент органических веществ, находящихся в воде в истинном растворе: 46–55% по БО (ФК, белки, аминокислоты, углеводы и др.). Группа гуминовых кислот составляет 4–14%, а фульвокислот в коллоидном состоянии — 35–50%.

Как видно из спектров, представленных на рис. 1, на них можно выделить существование двух полос Фл, возбуждаемых длиной волны 266 нм. Первая — коротковолновая с максимумом свечения в области 316–340 нм.

Таблица. Выборочные результаты исследований проб из водоёмов Кольского п-ова

Место взятия пробы воды	БО, мг/л	РОВ, мгС/л	1-й макс., отн. ед.	2-й макс., отн. ед.	НП, мг/л
оз. Глубокое, Мурманск (лето)	14,0	10,5	136,4	228,5	0,075
оз. Глубокое, Мурманск (осень)	10,9	8,2	110,8	259,8	0,120
оз. Ледовое, Мурманск (лето)	56,2	42,1	41,4	141,5	н/д
оз. Ледовое, Мурманск (осень)	120,4	90,3	47,4	154,0	н/д
Большое Питьевоое озеро (лето)	9,2	6,9	6,5	62,3	н/д
Большое Питьевоое озеро (осень)	17,3	13,0	164,8	95,1	н/д
оз. Алла-Аккаярви (лето)	10,5	7,9	25,0	68,2	0,049
оз. Алла-Аккаярви (осень)	9,1	6,8	0,0	80,5	0,130
оз. Скалистое, Мурманск (осень)	13,9	10,4	88,1	104,6	0,040
р. Кола, исток (весна)	14,9	11,2	25,1	102,3	н/д
р. Кола, Кильдинстрой (весна)	9,2	6,9	8,6	93,0	н/д
р. Кола, устье (весна)	15,6	11,7	3,3	78,5	н/д
р. Кола, р-н Молочного (осень)	30,7	23,0	180,5	107,0	0,066
р. Печа, приток Туломы (лето)	18,8	14,1	2,4	70,8	0,004
р. Тулома, исток (лето)	11,3	8,5	0,0	71,7	0,007
р. Паз, пос. Раякоски, выше сброса	6,9	5,2	64,6	0,0	0,044
р. Паз, пос. Раякоски, ниже сброса	8,9	6,7	51,1	94,6	0,039
р. Паз, выше пл. Раякоски (осень)	н/д	н/д	41,5	50,1	0,060
р. Паз, ниже пл. Раякоски (весна)	н/д	н/д	124,9	223,0	н/д
р. Паз, ниже пл. Раякоски (осень)	14,9	11,1	199,0	82,1	0,100
р. Паз, выше пл. Кайтакоски (весна)	24,6	18,5	80,9	189,0	н/д
р. Паз, выше пл. Кайтакоски (осень)	<6	<4,5	23,5	40,3	0,260
р. Паз, ниже пл. Янискоски (весна)	27,7	20,8	165,0	221,0	н/д
р. Паз, ниже пл. Янискоски (осень)	7,9	5,9	20,3	44,2	0,139
р. Печенга, исток (лето)	6,3	4,7	2,0	74,0	0,043
р. Печенга, исток (осень)	12,9	9,7	1,8	90,6	0,080
руч. Варничный, Мурманск (лето)	38,5	28,9	63,7	186,7	н/д
руч. Варничный, Мурманск (осень)	68,8	51,6	230,5	210,0	0,107

Примечания: 1-й макс. — уровень первого максимума Фл (316–340 нм), 2-й макс. — уровень второго максимума Фл (416–436 нм), НП — нефтепродукты, отн. ед. — относительные единицы, н/д — нет данных, пл. — плотина

Согласно данным литературы, Фл в этой области могут обладать только антропогенные соединения ароматической природы: фенолы и нефтепродукты, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [Синельников, 1970, 1972; Синельников, Хмылев, 1987]. Но это не так, поскольку ранее нами было показано присутствие этой полосы Фл при культивировании микроводорослей и элодеи в искусственных средах, приготовленных на дистиллированной воде [Харламова, 2000].

Вторая широкая полоса Фл охватывала синюю область спектра. Для многих природных вод было характерно присутствие одной из двух основных полос Фл: либо первой, либо второй. Чаще наблюдался только второй пик или оба одновременно, и совсем редко — только первый. Величины пиков Фл, а также другие измеренные показатели для большинства исследованных вод представлены в таблице.

Остановимся сначала на второй полосе излучения, связанной с присутствием в воде группы веществ циклической природы, отно-

симых отдельными авторами (В.Е. Синельников, Л.А. Сиренко) к первичному гумусу — «сумме фенольных соединений из водорослей и высших растений» [цит. по: Синельников, Хмылев, 1987]. Эта полоса характеризовалась весьма большой шириной и максимумом, приходящимся у большинства вод на 416–436 нм. Колебания длины волны максимума, очевидно, прямо зависят от молекулярной массы преобладающих в составе данной фракции органических соединений. Описываемая полоса излучения присутствовала в изученных водах почти постоянно. Интенсивность Фл второго пика в подавляющем большинстве случаев была больше первого. Соединения, излучающие синюю флуоресценцию, очевидно, имеют большую молекулярную массу, чем излучающие в УФ-диапазоне. Вполне возможно присутствие в этой группе флуоресцирующих соединений типа ФК или их предшественников. При статистическом анализе данных была обнаружена достоверная корреляция величины второго пика с показателем БО ($r_{\text{Спирмена}} = 0,55$; $n = 43$, при уровне значимости 0,002).

Следует отметить, что в соответствующей научной литературе сложилось мнение об отсутствии корреляции между интенсивностью Фл РОВ и величинами его общего содержания (бихроматной окисляемостью). Суточную, сезонную динамику и другую изменчивость общей концентрации РОВ обычно связывают с её нефлуоресцирующей мобильной компонентой: углеводами, липидами, жирными кислотами и т. д. [Ерлов, 1980; Карабашев, 1987; Апонасенко и др., 1998]. Таким образом, за счёт применения более короткой длины волны возбуждающего света (266 нм) нам удалось выявить относительно устойчивую флуоресцирующую компоненту РОВ.

Можно утверждать, что группа соединений, флуоресцирующих в синей области спектра и именуемых первичным гумусом, — достаточно мобильная фракция веществ автохтонного происхождения, по своему генезису связанная с собственно водным гумусом (ФК и ГК). По мнению К.М. Хайлова [1971], например, «негуминовая» часть «жёлтоокрашенных веществ» природных вод представляет собой низкомолекулярных предшественников

(или, наоборот, осколки) макромолекул ГК. Не исключено также, что низкомолекулярная фракция ГК представляет собой низшие меланины [Хайлов, 1971]. В работе Е. Дурсмы [Duursma, 1965] ещё в 1965 г. показано, в частности, что образование меланинов в море происходит при участии аминокислот.

Регистрация спектров возбуждения на длине волны эмиссии Фл 432 нм выявила существование максимумов поглощения в областях 246–252 и 326–330 нм. Первое определение спектра возбуждения в пробах воды было сделано С.В. Люцаревым [1968], который получил его для морской воды в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом около 370 нм. Интерпретация происхождения синей Фл, даже при наличии данных о спектрах возбуждения, сильно затруднена. В литературе есть указания на то, что параметры Фл, свойственные первичному гумусу, могут иметь ароматические соединения с конденсированными ядрами (би- и трициклические арены) [Теренин, 1974; Синельников, Хмылев, 1987]. Наши исследования, проведённые ранее на культурах водорослей и макрофитов, позволяют предполагать, что основная масса соединений упомянутого первичного гумуса появляется в водоёмах в результате деятельности бактерий, преобразующих прижизненные выделения фитопланктона и макрофитов [Харламова, 2000; Харламова, Новиков, 2000].

Первый из регистрируемых максимумов на спектрах Фл природных вод обычно наблюдался в ультрафиолетовом диапазоне 316–340 нм, при этом обнаруживался минимум в области 304–312 нм, отделяющий данную полосу Фл от пика комбинационного рассеивания воды (КРВ) (рис. 1). Первые данные о существовании ультрафиолетовой полосы флуоресценции РОВ природных вод были опубликованы нами в 2000 г. [Харламова, 2000; Харламова, Новиков, 2000]. На тот момент из доступной нам научной литературы сведений о существовании этого явления нами обнаружено не было. Для ряда вод первая полоса свечения чётко не проявлялась, но высокие значения в начале регистрации (при 300 нм) свидетельствуют о том, что данная полоса излучения присутствует, а её максимум смещён в левую сторону, где накладывается на пик

комбинационного рассеивания воды. Для би-дистиллированной воды и очень чистых озёрных вод показано, что величина Фл на длине волны 300 нм приблизительно равна 16–17 относительным единицам. Следовательно, величины, превышающие эти значения, а также сдвиг полосы Фл вправо указывают на наличие полосы Фл РОВ, частично перекрывающейся с полосой комбинационного рассеивания воды в случае смещения максимума свечения в область короче 312 нм.

Регистрация спектров возбуждения Фл с максимумом эмиссии 328 нм обнаружила две широкие полосы поглощения с пиками в области 232–236 и 276–282 нм. Очевидно, что присутствие указанных пиков связано с наличием в составе флуоресцирующей фракции по меньшей мере двух химических соединений, поглощающих в данных областях. Именно присутствие нескольких соединений, формирующих одну общую полосу Фл, может при попеременном их преобладании сдвигать максимум этой полосы в ту или иную сторону. На основании ряда справочных данных [Гордон, Форд, 1976; Досон и др., 1991; Артюхов, Путинцева, 1996] можно предположить, что излучение с пиками на длинах волн 300–328 нм испускается ароматическими карбоновыми кислотами типа коричных и феноловых (пик поглощения — около 236 нм с коэффициентом экстинкции $\varepsilon = 9400\text{--}10000$), но главным образом аминокислотами тирозином и триптофаном. Тирозин имеет следующие пики поглощения: 240 нм с $\varepsilon = 11050$ и 293,5 нм с $\varepsilon = 2330$. Для триптофана известны три пика поглощения в ультрафиолетовой области: 218 нм с $\varepsilon = 33500$, 278 нм с $\varepsilon = 5550$ и 287,5 нм с $\varepsilon = 4550$. Последнее согласуется с данными К.М.Хайлова [1970] и Э.П.Бурлаковой [1970], показавших, что экзометаболиты одноклеточных водорослей в значительной мере состоят из белков и пептидов, для идентификации которых они использовали показатели поглощения света на длинах волн 230 и 280 нм.

Факт возможного присутствия в природных водах аминокислот тирозина и триптофана в свободном и связанном виде не противоречит известным данным [Злобин, 1976; Перлюк, 1994]. Так, в прибрежных районах Баренцева и Белого морей содержание аминокислот

в РОВ может достигать 5,3 мгС/л [Перлюк, 1994].

Дополнительное подтверждение аминокислотного происхождения ультрафиолетовой Фл природных вод получено нами из сравнения спектров, регистрируемых в искусственных минеральных средах, где культивировали планктонные водоросли, и спектров исследованных природных вод [Харламова, 2000; Харламова, Новиков, 2000]. Структурные характеристики сравниваемых спектров полностью совпадали, причём это касалось и спектров возбуждения. По мнению некоторых авторов [Daglay, Johnson, 1956], аминокислоты накапливаются в культуральной жидкости из-за превышения их синтеза над использованием клетками, а по другой трактовке [Злобин, 1976], интенсивный обмен аминокислот между средой и клеткой предполагает, скорее, наличие механизмов избирательного выделения и поглощения этих веществ для поддержания активного баланса необходимых веществ при изменении факторов среды обитания.

Изучение нами спектральных характеристик растворов аминокислот тирозина (Тир) и триптофана (Три) при различных концентрациях и их смеси, а также салициловой (СК), или 2-гидроксibenзойной, кислоты (все вещества марки ч. д. а.) для моделирования ситуации также подтвердило выдвинутые выше предположения о высокой вероятности присутствия amino- и фенольных кислот в природной воде, по всей видимости, в результате жизнедеятельности гидробионтов (рис. 2 и 3).

Известно, что оксибензойная кислота рекомендована в качестве образца сравнения для флуоресцентного метода определения гумусовых кислот в морских водах [Методические основы..., 1988]. Спектры Фл на рис. 2 получены для концентраций Тир, Три и СК по 1,0 мг/л соответственно. На рис. 2 видно, что интенсивность Фл раствора Три заметно выше Фл других соединений.

На рис. 3 показаны спектры флуоресценции смеси Тир и Три в концентрациях по 0,5 мг/л каждого, а в случае трёхкомпонентного раствора концентрации Тир, Три и СК составляли 1,0; 0,5 и 1,0 мг/л соответственно.

Методом построения калибровочных кривых установлено, что порог минимальных

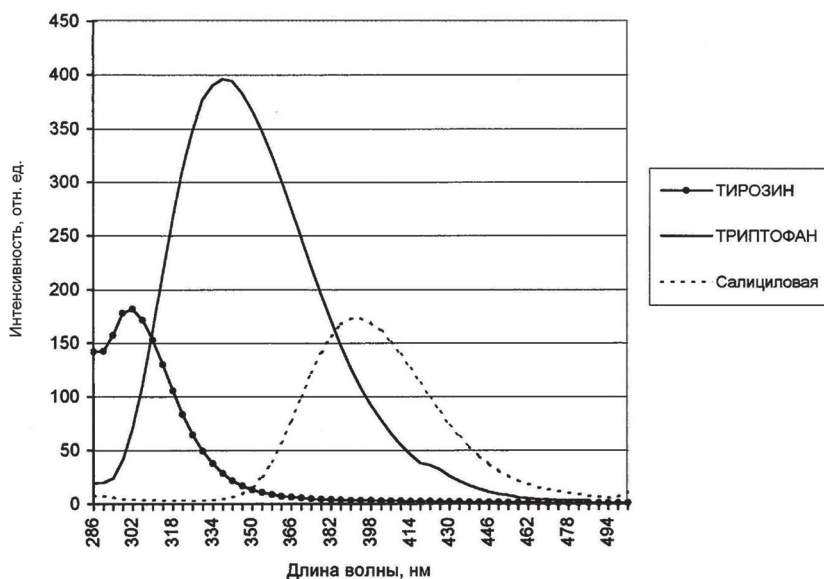


Рис. 2. Спектры флуоресценции исследованных растворов циклических органических кислот на длине волны возбуждения 266 нм

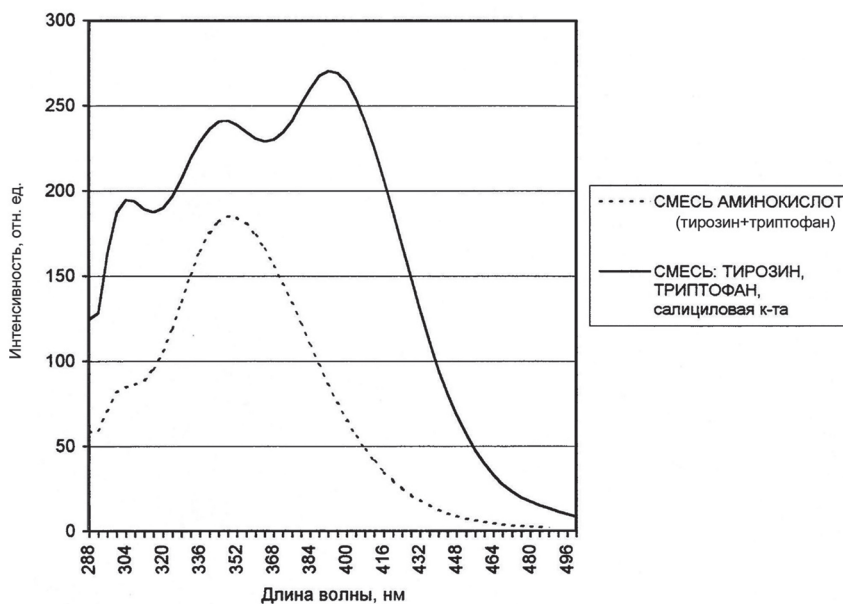


Рис. 3. Спектры флуоресценции смесей циклических органических кислот на длине волны возбуждения 266 нм

надёжно обнаруживаемых в водных растворах флуоресцентным методом на длине 266 нм количества Тир и Три составляет порядка 0,06 и 0,03 мг/л на длинах волн регистрации 303 и 350 нм соответственно. Кроме того, на основании проведённых исследований водных растворов циклических органических кислот можно сделать заключение о том, что величина Фл на уровне 200–250 отн. ед. примерно со-

ответствует концентрации флуоресцирующих компонентов РОВ порядка 2,5 мг/л и выше, вычисленной в результате суммирования концентраций упомянутой выше смеси трёх кислот и сравнения со значениями Фл, приведёнными в таблице.

Таким образом, из сказанного следует, что ультрафиолетовая Фл, возможно, обусловлена прижизненными выделениями водорослей

и макрофитов. Эти выделения (экзометаболиты) являются важной частью продукции водных фотосинтезирующих организмов. Подобные соединения могут появляться в водной среде и при гибели растений, например, в результате лизиса клеток фитопланктона.

Месторасположение водоёмов, имеющих выраженными обе полосы Фл, а также максимальные значения БО, указывает на их приуроченность к населённым пунктам. Это, прежде всего, г. Мурманск и его окрестности, пос. Молочный и каскад ГЭС р. Паз. Вероятно, влияние антропогенных сточных вод вызывает ту или иную степень эвтрофикации водоёмов за счёт присутствия органического хозяйственно-бытового загрязнения. Эвтрофикация сопровождается повышенной продукцией микроорганизмов. Одними из наибольших значений обеих полос Фл характеризовались воды руч. Варничного (табл.) в г. Мурманске, в который попадают стоки городского канализационного коллектора. Русло этого ручья почти на всём протяжении забрано в трубу и проходит под городской застройкой. Пробы брались в месте выхода ручья на поверхность.

Сравнение концентраций нефтепродуктов, определяемых на анализаторе «Флюорат-02-3М», и величины первого максимума

спектра Фл показало отсутствие корреляции между этими параметрами (табл.), а также невозможность непосредственной регистрации присутствия нефтепродуктов в воде спектрофлуориметром ФР-550, по крайней мере в концентрациях ниже 0,14 мг/л.

При сопоставлении данных, полученных в разные сезоны года, отмечена существенная сезонная динамика спектров Фл (табл. и рис. 4).

Анализ сезонной динамики выявил прямую зависимость величины второго пика (416–432 нм) от гидрологического режима водоёмов. Величина максимума всегда была наименьшей летом, больше — осенью и самой большой — весной. Тем не менее в данном случае было бы поспешным утверждать, что величина полосы синей Фл напрямую зависит от поверхностного стока.

Увеличение интенсивности синей Фл весной и осенью может быть связано с сезонными пиками динамики биомассы при развитии местного фито- и бактериопланктона [Шаров, 2000]. Поверхностный сток в реки Кольского п-ова минимален в марте и августе, а максимален в мае [Тенденция эколого-гидрологических..., 1999]. Кроме того, на преимущественно автохтонное происхождение синей Фл

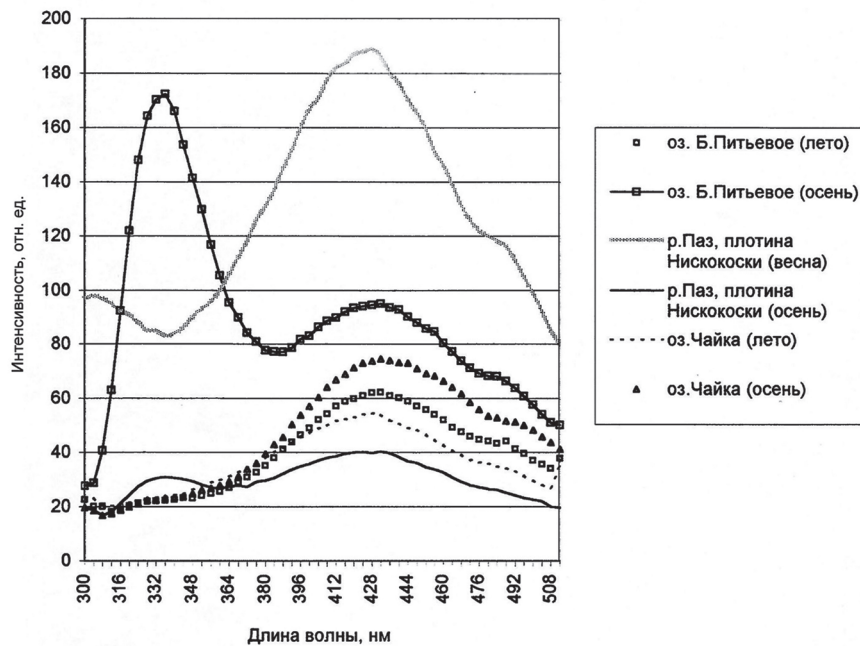


Рис. 4. Примеры сезонной динамики спектров Фл природных вод на длине волны возбуждения 266 нм

природных вод Мурманской области указывает отсутствие принципиальных отличий между уровнем свечения воды из водоёмов различного характера и степени проточности. Однако, полностью отрицать вклад аллохтонной, или почвенной, компоненты в происхождение данного пика представляется преждевременным.

Ультрафиолетовая полоса Фл прямой связи с сезонными явлениями не имела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры Фл природных вод Кольского п-ова включали в себя две основные полосы излучения при длине волны возбуждения 266 нм: первая с максимумом в пределах 316–340 нм, вторая — 416–436 нм. В исследованных водах могли наблюдаться как два пика одновременно, так и любой из них по отдельности.

Флуоресцирующая компонента РОВ природных вод Кольского п-ова включала в себя бесцветные циклические соединения сравнительно невысокой молекулярной массы. Спектры возбуждения Фл с на длине волны эмиссии 328 нм состояли из двух широких полос с пиками в области 232–236 и 276–282 нм. Регистрация спектров возбуждения на длине волны эмиссии Фл 432 нм выявила существование максимумов в областях 246–252 и 326–330 нм. По происхождению обе полосы Фл очевидно взаимосвязаны. Их спектральные характеристики, по всей видимости, обусловлены присутствием двух типов соединений: свободных и связанных циклических аминокислот (пептидов) и фенольных кислот, а также группой преимущественно автохтонных фенольных соединений, условно именуемой первичным гумусом. Тем не менее вклад аллохтонной компоненты, связанной с терригенным стоком, в формирование характеристик синей полосы Фл РОВ не исключается.

Полоса Фл в ультрафиолетовой области спектра обусловлена в основном выделениями водорослей, микроорганизмов и других гидробионтов. Эти соединения имеют меньшую молекулярную массу, чем флуоресцирующие в синей области спектра. Обе полосы излучения связаны с продукцией водных растений и микроорганизмов и отражают интенсивность

процессов первичного продуцирования. Концентрация флуоресцирующих РОВ может достигать величин порядка 2,5 мг/л и выше.

Связь спектров Фл с загрязнением нефтепродуктами не обнаружена.

Связь амплитуды второго максимума Фл с показателями бихроматной окисляемости и его приуроченность к урбанизированным территориям может обуславливаться антропогенным эвтрофированием вод.

ЛИТЕРАТУРА

- Апонасенко А.Д., Лопатин В.Н., Филимонов В.С., Щур Л.А. 1998. Некоторые возможности контактных оптических методов для исследования водных экосистем // Физика атмосферы и океана. Т. 34. № 5. С. 721–726.
- Артюхов В.Г., Путинцева О.В. 1996. Оптические методы анализа интактных и модифицированных биологических систем. Воронеж: Изд-во ВГУ. 240 с.
- Бурлакова Э.П. 1970. Одноклеточные и многоклеточные водоросли — продуценты растворенного органического вещества в море // Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука. С. 155–162.
- Гордон А., Форд Р. 1976. Спутник химика. М.: Мир. 541 с.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. 1991. Справочник биохимика. М.: Мир. 544 с.
- Ерлов Н.Г. 1980. Оптика моря. Л.: Гидрометеиздат. 248 с.
- Злобин В.С. 1976. Первичная продукция и культивирование морского фитопланктона. М.: Пищевая пром-сть. 247 с.
- Золотов Ю.А. 2004. Определение интегральных показателей как задача аналитической химии // Журнал аналитической химии. Т. 59. № 7. С. 677–678.
- Карабашев Г.С. 1987. Флуоресценция в океане. Л.: Гидрометеиздат. 200 с.
- Кудрявцева Л.П. 1996. Влияние антропогенных нагрузок на изменение гидрохимических показателей поверхностных вод Кольского Севера. Автореф. дисс. ... канд. геогр. наук. СПб: Ин-т озероведения РАН. 24 с.
- Люцарев С.В. 1968. Методика исследования свойств флуоресцирующих соединений морской воды // Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований. М.: Изд-во ВНИРО. Ч. 2. С. 69.
- Люцарев С.В., Федосов М.В. 1970. Исследование флуоресценции растворенного органического вещества морской воды // Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука. С. 187.

- Методические основы комплексного экологического мониторинга океана. 1988 / Под ред. А.В.Цыбань. М.: Гидрометеиздат. 287 с.
- Новиков М.А., Харламова М.Н. 2000. Трансабиотические факторы в водной среде (обзор) // Журнал общей биологии. Т. 61. № 1. С. 22–46.
- Перлюк М.Ф. 1994. Экологические аспекты формирования химического состава органического вещества морских вод. Автореф. дисс. ... док. биол. наук. СПб: Изд-во СПбГУ. 39 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. 1977 / Под ред. Л.Д.Семенова. Л.: Гидрометеиздат. 540 с.
- Синельников В.Е. 1970. Применение люминесцентного метода при изучении органического вещества чистых и загрязненных речных вод // Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука. С. 193–201.
- Синельников В.Е. 1972. Флуоресценция воды открытых водоёмов в ультрафиолетовой области спектра // Биол. внутр. вод. Информ. бюлл. № 16. С. 65–68.
- Синельников В.Е., Хмылев А.Н. 1987. Определение содержания органических веществ в природных водах с помощью спектров флуоресценции в видимой и ультрафиолетовой области // Гидрохим. материалы. Т. 98. С. 125–140.
- Скопинцев Б.А. 1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеиздат. 290 с.
- Справочник по гидрохимии. 1989 / Под ред. А.М.Никанорова. Л.: Гидрометеиздат. 391 с.
- Тенденция эколого-гидрологических изменений водоёмов Мурманска (справочное пособие). 1999 / Под ред. А.В.Семенова. Мурманск: Мурманское терр. управление по гидрометеорологии и мониторингу окруж. среды. 28 с.
- Теренин А.Н. 1974. Избранные труды. Т. 2. Элементарные фотопроцессы в сложных органических молекулах. Л.: Наука. 474 с.
- Хайлов К.М. 1970. Методы молекулярной фильтрации и ионного обмена в исследовании органического вещества морской воды // Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука. С. 180–186.
- Хайлов К.М. 1971. Экологический метаболизм в море. Киев: Наукова думка. 252 с.
- Харкевич Н.С. 1985. Состав гумусовых веществ поверхностных вод Карелии // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. Петрозаводск: Изд-во КФ АН СССР. С. 5–15.
- Харламова М.Н. 2000. Роль водных растений в формировании динамики растворенных органических веществ по флуоресцентным характеристикам. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М.: МГУ. 24 с.
- Харламова М.Н., Новиков М.А. 2000. Спектральный анализ происхождения флуоресцирующей части растворенного органического вещества природных вод // Поморье в Баренц-регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура: Мат. междунар. конф. Архангельск. С. 245–246.
- Шаров А.Н. 2000. Структура фитопланктона водоёмов Крайнего Севера в условиях техногенного загрязнения. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Апатиты: КНЦ РАН. 23 с.
- Almgren T., Josefsson B., Nyqvist G. 1975. A fluorescence method for studies of spent sulfite liquor and humic substances in sea water // Anal. Chim. Acta. V. 78. P. 411–422.
- Daglay S., Johnson A. 1956. Appearance of amino acids and peptides in culture filtrates of microorganisms in mineral salt media // Biochim. et biophys. acta. V. 21. N2. P. 270–277.
- Duursma E.K. 1965. The dissolved organic constituents of sea water // Chemical oceanography / Eds J.P.Riley and G.Skirrow. London: Academic Press. V. 1. P. 433–475.
- Kalle K. 1962. Über die gelösten organischen Komponenten in Meerwasser // Kieler Meeresforsch. V. 18. № 3. P. 128–131.
- Kalle K. 1966. The problem of the Gelbstoff in the sea // Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev. № 4. P. 91–104.

REFERENCES

- Aponasenko A.D., Lopatin V.N., Filimonov V.S., Shchur L.A. 1998. Nekotorye vozmozhnosti kontaktnykh opticheskikh metodov dlya issledovaniya vodnykh ekosistem [Some prospects of using contact optical methods for studying water ecosystems] // Fizika atmosfery i okeana. T. 34. № 5. S. 721–726.
- Artyukhov V.G., Putintseva O.V. 1996. Opticheskie metody analiza intaktnykh i modifitsirovannykh biologicheskikh system [Optical methods of analysis of intact and modified biological systems]. Voronezh: Izd-vo VGU. 240 s.
- Burlakova Z.P. 1970. Odnokletochnye i mnogokletochnye vodorosli — produtsenty rastvorennogo organicheskogo veshchestva v more [Unicellular and multicellular algae as producers of dissolved organic substance in the high seas] // Khimicheskie resursy morej i okeanov. M.: Nauka. S. 155–162.
- Gordon A., Ford R. 1976. Sputnik khimika [Chemists' satellite]. M.: Mir. 541 s.
- Doson R., Elliot D., Elliot U., Dzhons K. 1991. Spravochnik biokhimika [Data for biochemical research]. M.: Mir. 544 s.
- Erlöv N.G. 1980. Optika morya [Sea optics]. L.: Gidrometeoizdat. 248 s.

- Zlobin V.S. 1976. Pervichnaya produktsiya i kul'tivirovanie morskogo fitoplanktona [Primary production and sea phytoplankton cultivation]. M.: Pishchevaya prom-st'. 247 s.
- Zolotov Yu.A. 2004. Opredelenie integral'nykh pokazatelej kak zadacha analiticheskoy khimii [Integral indices determination as one of the missions of the analytical chemistry] // Zhurn. analit. khimii. T. 59. № 7. S. 677–678.
- Karabashev G.S. 1987. Flyuorestsentsiya v okeane [Fluorescence in ocean]. L.: Gidrometeoizdat. 200 s.
- Kudryavtseva L.P. 1996. Vliyanie antropogennykh nagruzok na izmenenie gidrokhimicheskikh pokazatelej poverkhnostnykh vod Kol'skogo Severa [Anthropogenic loads' impact on the hydrochemical indices alteration of the surface waters in the Kola North]. Avtoref. diss. ... kand. geogr. nauk. Spb: In-t Ozerovedeniya RAN. 24 s.
- Lyutsarev S.V. 1968. Metodika issledovaniya svoystv fluorestsiruyushchih soedinenij morskoy vody [Methods of studying the sea waters fluorescent compounds] // Metody rybokhozyajstvennykh khimiko-okeanograficheskikh issledovaniy. M.: Izd-vo VNIRO. Ch. 2. S. 69.
- Lyutsarev S.V., Fedosov M.V. 1970. Issledovanie fluorestsentsii rastvorenogo organicheskogo veshchestva morskoy vody [Studying of the sea water dissolved organic substance's fluorescence] // Khimicheskie resursy morej i okeanov. M.: Nauka. S. 187.
- Metodicheskie osnovy kompleksnogo ekologicheskogo monitoringa okeana [Methodology of the comprehensive ecological monitoring of the oceans]. 1988 / Pod red. A.V.Tsyban'. M.: Gidrometeoizdat. 287 s.
- Novikov M.A., Kharlamova M.N. 2000. Transabioticheskie faktory v vodnoy srede (obzor) [Transbiotic factors in water environment. Review] // Zhurn. obshchej biologii. T. 61. № 1. S. 22–46.
- Perlyuk M.F. 1994. Ekologicheskie aspekty formirovaniya khimicheskogo sostava organicheskogo veshchestva morskikh vod [Ecological aspects of the chemical components formation of the sea waters organic substance]. Avtoref. diss. ... dok. biol. nauk SPb: SPbGU. 39 s.
- Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi [Guidance for land surface waters analysis]. 1977 / Pod red. L.D.Semenova. L.: Gidrometeoizdat. 540 s.
- Sinel'nikov V.E. 1970. Primenenie lyuminestsentnogo metoda pri izuchenii organicheskogo veshchestva chistyyh i zagryaznennykh rechnyyh vod [Use of the luminescent method while studying the organic substance of pure and polluted river waters] // Khimicheskie resursy morej i okeanov. M.: Nauka. S. 193–201.
- Sinel'nikov V.E. 1972. Fluorestsentsiya vody otkrytykh vodoemov v ul'trafioletovoy oblasti spektra [Water fluorescence of open water in the ultraviolet spectral region] // Biol. vnutr. vod. Inform. byull. № 16. S. 65–68.
- Sinel'nikov V.E., Khmylev A.N. 1987. Opredelenie soderzhaniya organi-cheskikh veshchestv v prirodnykh vodah s pomoshch'yu spektrov fluorestsentsii v vidimoy i ul'tafioletovoy oblasti [Organic substance's content identification in natural waters through the fluorescence spectra in the visible and ultraviolet regions] // Gidrokhim. materialy. T. 98. S. 125–140.
- Skopintsev B.A. 1950. Organicheskoe veshchestvo v prirodnykh vodah (vodnyy gumus) [Organic substance in the natural waters (water humus)]. L.: Gidrometeoizdat. 290 s.
- Spravochnik po gidrokhimii [Handbook of hydrochemistry]. 1989 / Pod red. A.M.Nikanorova. L.: Gidrometeoizdat. 391 s.
- Tendentsiya ekologo-gidrologicheskikh izmenenij vodoemov Murmansk (spravochnoe posobie) [Tendency of the ecological and hydrological changes in the Murmansk waters (reference book)]. 1999 / Pod red. A.V.Semenova. Murmansk: Murm. terr. uprav-e po gidrometeorologii i monitor. okruzh. sredy. 28 s.
- Terenin A.N. 1974. Izbrannyye trudy. T. 2. Elementarnyye fotoprotsessy v slozhnykh organicheskikh molekulah [Selected works. V. 2. Elementary photoprocesses in the compound organic molecules]. L.: Nauka. 474 s.
- Khajlov K.M. 1970. Metody molekulyarnoy fil'tratsii i ionnogo obmena v issledovanii organicheskogo veshchestva morskoy vody [Methods of molecular filtration and ionic exchange while studying the sea water organic substance] // Khimicheskie resursy morej i okeanov. M.: Nauka. S. 180–186.
- Khajlov K.M. 1971. Ekologicheskij metabolizm v more [Ecological metabolism in the seas]. Kiev: Naukova dumka. 252 s.
- Kharkevich N.S. 1985. Sostav gumusovykh veshchestv poverkhnostnykh vod Karelii [Humus substances' content of the Karelia's surface waters] // Organicheskoe veshchestvo i biogennyye elementy v vodah Karelii. Petrozavodsk: Izd-vo KF AN SSSR. S. 5–15.
- Kharlamova M.N. 2000. Rol' vodnykh rasteniy v formirovanii dinamiki rastvorennykh organicheskikh veshchestv po fluorestsentnym kharakteristikam [Water plants' role in fluctuations formation of dissolved organic substances by the fluorescent properties]. Avtoref. diss. ... kand. biol. nauk. M.: MGU. 24 s.
- Kharlamova M.N., Novikov M.A. 2000. Spektral'nyy analiz proiskhozhdeniya fluorestsiruyushchej chasti rastvorenogo organicheskogo veshchestva prirodnykh vod [Spectral analysis of the origins of the fluorescent part of the natural waters' dissolved organic substance] // Pomor'e v Barents-regione na rubezhe vekov:

ekologiya, ekonomika, kul'tura: Mat. mezhd. konf. Arkhangel'sk. S. 245–246.
Sharov A.N. 2000. Struktura fitoplanktona vodoemov Krajnego Severa v usloviyah tekhnogenogo zagryazneniya [Structure of phytoplankton in the Far

North waters by anthropogenic pollution]. Avtoref. diss. ... kand. biol. nauk. Apatity: KNTs RAN. 23 s.

*Поступила в редакцию 20.01.16 г.
Принята после рецензии 29.04.16 г.*

Investigation of the spectral characteristics of the fluorescence of the Kola Peninsula natural waters

M.A. Novikov¹, M.N. Kharlamova²

¹Polar Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography (FSBSI "PINRO", Murmansk)

²Murmansk Arctic State University (MASU, Murmansk)

One of the important natural waters quality indices is the content of natural dissolved organic substance (DOS). The research aimed at exploration of the content and origins of the DOS fluorescent element of pure natural waters. Structure of the fluorescence spectra and excitation spectra of the natural waters on the Kola Peninsula were for the first time measured and analyzed with the help of spectrofluorimeter Jasco FP-550 (Japan). 80 samples of river and lake waters of different seasons were analyzed. High level of fluorescent compounds presence and steadiness of their presence during vegetation period were revealed. The analysis of the filtered natural waters fluorescence spectra proved two basic areas (peaks of 316 and 420 nm) at wavelength of the excitation light of 266 nm. There was an attempt to account for these areas by hydrocarbon (oil) pollution and waters dichromate oxidizability. Average content of DOS in the studied waters proved to be 11,5 mgC/l. On the basis of the excitation spectra analysis and other studied indices some preliminary conclusions were made on the types of chemical compounds, influencing on fluorescence of pure natural waters. For those two areas it was quite likely colourless cyclic organic compounds of comparatively low molecular mass (phenic acid, amino acid, peptides) that get into water because of hydrobionts excretion activity (exometabolite production), mainly of water plants and microorganisms. A connection between the blue fluorescence area and seasonal hydrological regime was noticed. No connection between emission spectra and oil contamination was recognized. Both areas of emission reflect the intensity of initial production processes. The fluorescent DOS concentration can be as much as 2.5 mg/l.

Key words: fluorescence spectra, natural water, dissolved organic substance, cyclic organic compounds, seasonal fluctuation.