

# Спектральный анализ природного органического вещества, адсорбированного на частицах различных размерных фракций

А.Д. Апонасенко\*

*Институт вычислительного моделирования СО РАН  
660036, г. Красноярск, Академгородок, № 50, строение 44*

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Рассмотрены спектральные характеристики поглощения света общим органическим веществом (ТОМ), поступившим в воду в растворенном виде и адсорбированным на частицах минеральной взвеси органическим веществом (АОМ). Адсорбция ТОМ на частицах взвеси приводит к формированию взвешенного органического вещества (РОМ). ТОМ и РОМ представляют собой органоминеральные комплексы. Оценка содержания ТОМ и АОМ проводилась по спектральным показателям поглощения до и после фильтрации проб воды. Использовались ядерные фильтры с размерами пор от 0,25 до 4,5 мкм в различных сочетаниях. Спектральная зависимость показателя поглощения  $a(\lambda)$  ТОМ и АОМ аппроксимировалась экспонентой  $a(\lambda) = K \exp(-S\lambda)$ , где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $S$  – наклон спектра поглощения в полуделогарифмическом масштабе,  $\text{nm}^{-1}$ . Показано, что общее количество АОМ зависит от отношения ТОМ к содержанию минерального взвешенного вещества  $M$ . При возрастании отношения ТОМ/ $M$  увеличивается наклон  $S$ , уменьшаются количество образования частиц РОМ и удельный показатель поглощения света. При уменьшении пор фильтра наблюдается изменение спектральных характеристик поглощения света профильтрованной воды ( $S$  фильтра возрастает). Это обусловлено предпочтительной адсорбцией молекул ТОМ с большим молекулярным весом, которые характеризуются меньшими величинами  $S$ . Для фракций РОМ 2,87–4,5; 1,76–2,87; 1,09–1,76 и 0,5–1,09 мкм наклон спектра составлял 0,0072; 0,0089; 0,0119 и 0,0143  $\text{nm}^{-1}$  соответственно.

*Ключевые слова:* ТОМ, АОМ, РОМ, спектры поглощения света, размерные фракции РОМ.

## Введение

Общее органическое вещество (ТОМ), растворенное в природных водоемах, представляет собой сложную смесь органических веществ в виде коллоидных и молекулярных соединений, которые являются продуктами жизнедеятельности организмов и их распада при отмирании.

Пул общего органического вещества состоит из двух различных фракций: чисто растворенного органического вещества (ДОМ), к которому обычно относят фракции, проходящие через фильтр с порами диаметром 0,45–0,5 мкм, и взвешенного органического вещества (РОМ) [1, 2]. РОМ подразделяется на две фракции, частицы которых формировались за счет физических и химических процессов из органического вещества, поступившего в водную среду в растворенной фазе: коллоидные фракции (СОМ) и адсорбированные на частицах взвеси (АОМ). Разделить последние две фракции не представляется возможным, но необходимо отметить, что содержание РОМ существенно коррелирует с содержанием минерального взвешенного вещества  $M$ . Это может свидетельствовать о том, что либо коллоидные частицы захватывают и мелкие минеральные частицы,

либо последние служат центрами образования большой доли коллоидных частиц. Минеральная взвесь с адсорбированным органическим веществом участвует не только в процессах питания зоопланктона (фильтраторов) и бактерий, но и в процессах трансформации вещества и энергии в пограничных зонах таких органоминеральных комплексов (или органоминерального детрита ОМД). ОМД также выступает в роли буферного компонента и оказывает значительное влияние на функциональные характеристики бактерио- и фитопланктона [3–7].

Задача исследования состояла в том, чтобы оценить, какая часть растворенного органического вещества трансформируется в РОМ, и определить спектральные характеристики поглощения света различных по размерам частиц фракций РОМ.

## Материалы и методы

Использованы данные исследований вод оз. Ханка (Приморский край) и его притоков в течение 8 лет по всей акватории озера (1992 г. – 4 сезона, 1993 – март, 1995 – июль, 1996 – август – сентябрь, 1997 – сентябрь, 1998 – август – сентябрь), р. Енисей на протяжении 1800 км (в летний период 1994 и 1997 гг.) и р. Ангара на протяжении 815 км (в летний период 1992 г.). Отбор проб производился батометром (для поверхностных проб – ведром) с борта корабля или

\* Анатолий Дмитриевич Апонасенко (apop@icm.Krasn.ru).

лодки (на поперечных разрезах). Измерения оптических характеристик проводились на дифференциальном спектрофотометре ДСФГ-2 [8], в кювете сравнения использовали бидистиллированную воду.

Для вод оз. Ханка с большим содержанием минерального взвешенного вещества и большим светорассеянием измерения показателя поглощения проводились в 1-см кювете, расположенной в центре интегрирующей сферы, для уменьшения погрешности, связанной с рассеянием света. Для Енисей и Ангары измерения проводились в 5- или 10-см кювете, расположенной вплотную ко входному окну интегрирующей сферы. Во всех случаях из показателя поглощения вычиталось поглощение, обусловленное хлорофиллом фитопланктона. Содержание хлорофилла оценивали по его флуоресценции [8].

Определение минерального взвешенного вещества проводили по величине общего светорассеяния на длине волны 550 нм, концентрации ТОМ – по спектрам поглощения света и флуоресценции [8], адсорбированного органического вещества и его коллоидных фракций – по разности величин поглощения света нефилтрованных и фильтрованных проб через фильтры с порами диаметром 0,25; 0,4; 0,5; 1,09; 1,76; 2,5; 2,87; 4,0 и 4,5 мкм в различных сочетаниях.

## Результаты и обсуждение

Спектральный ход показателя поглощения растворенного органического вещества, которое еще называют желтым веществом (YS), может быть аппроксимирован экспоненциальной функцией

$$a(\lambda) = K \exp(-S\lambda),$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $S$  – коэффициент, характеризующий крутизну спектральной кривой поглощения,  $\text{нм}^{-1}$  [9]. В полулогарифмическом масштабе  $S$  определяет наклон прямой спектрального распределения показателя поглощения света  $S = d \ln(a) / d\lambda$ . Величины  $S$ , в первую очередь, связаны с компонентным составом ТОМ.

По данным разных исследователей [10, 11], значение наклона  $S$  варьирует от 0,01 до 0,02  $\text{нм}^{-1}$ . При этом отмечен отход экспериментальной зависимости  $a(\lambda)$  от экспоненты в длинноволновой области спектра, который авторы объясняют рассеянием и погло-

щением света частицами взвеси. В работе [12] увеличение показателя поглощения в длинноволновой области по сравнению с экспонентой наблюдали и после фильтрации через мембранные фильтры с порами диаметром 0,6–0,7 мкм.

В исследованных нами внутренних водоемах показатель  $S$  варьировал в диапазоне 0,008–0,0183  $\text{нм}^{-1}$  (табл. 1).

Чтобы уменьшить ошибку, связанную с рассеянием света, при расчете  $S$  по выражению  $S = [\ln a_{\text{изм}}(400) - \ln a_{\text{изм}}(500)] / 100$  из измеренных величин  $a_{\text{изм}}(\lambda)$  вычиталось  $a_{\text{изм}}(800)$ . То есть принято, что на длине волны 800 нм растворенное органическое вещество не поглощает свет и  $a_{\text{изм}}(800)$  равно показателю рассеяния  $b(800)$ . Коэффициенты корреляции величин  $a(\lambda)$ , рассчитанных по экспоненциальной функции с использованием такого расчета  $S$  для разных станций и фильтратов, варьировали от 0,99 до 0,999. Наименьшие величины  $S$  зарегистрированы в оз. Ханка, для которого характерны большие величины  $M$ . В то же время связь между  $S$  и  $M$  имеет невысокую величину коэффициента корреляции ( $r = 0,46$ ), что свидетельствует о незначительных изменениях светорассеяния по спектру длин волн  $b(\lambda)$ , и при вычитании из измеренного спектра  $a_{\text{изм}}(\lambda)$  величины  $b(800)$  мы получаем показатели поглощения света, близкие к истинным.

Из табл. 1 также видно, что для оз. Ханка характерны малые величины отношения общего органического вещества и взвешенного минерального вещества (ТОМ/ $M$ ) и именно с этим параметром связана вариабельность наклона  $S$  (рис. 1).

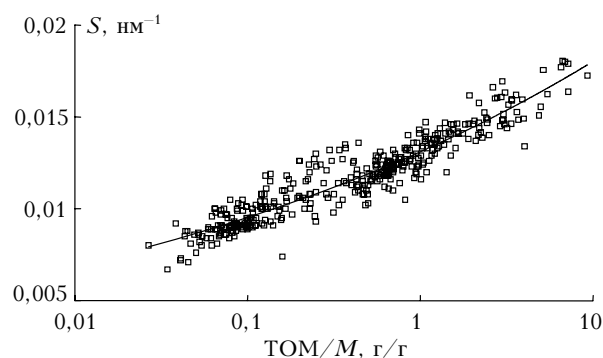


Рис. 1. Зависимость наклона спектральной кривой поглощения света от отношения ТОМ/ $M$

Таблица 1

Диапазоны изменений (среднее) содержания взвешенного минерального вещества, величин наклона спектра поглощения света, содержания общего органического вещества, удельного показателя поглощения света  $a_{\text{уд}}(400)$ , отношения ТОМ/ $M$ , процентного содержания фракций РОМ в исследованных водоемах

Водоем	$M$ , мг/л	$S$ , $\text{нм}^{-1}$	ТОМ, мг/л	$a_{\text{уд}}(400)$ , $\text{м}^2/\text{г}$	ТОМ/ $M$ , г/г	РОМ, %	Число проб
Ханка	2,3–130 (42,0)	0,0080–0,0168 (0,0105)	1,2–21,6 (6,2)	0,14–4,59 (1,35)	0,03–1,04 (0,21)	27–84 (78)	220
Енисей	1,4–55,0 (3,7)	0,0105–0,0149 (0,0130)	1,4–21,8 (3,6)	0,20–1,08 (0,44)	0,40–4,02 (1,05)	8–31 (23)	100
Ангара	0,5–28,5 (6,2)	0,0117–0,0183 (0,0153)	4,6–65,2 (17,4)	0,11–1,10 (0,36)	0,44–9,20 (3,12)	7–51 (20)	54

Для объединенного массива данных по всем исследованным водоемам связь между  $S$  и  $\text{TOM}/M$  хорошо аппроксимируется степенной зависимостью  $S = 0,013(\text{TOM}/M)^{0,14}$  с коэффициентом корреляции  $r = 0,93$ . Удельный показатель поглощения света ( $a_{\text{уд}}$ ) также связан с отношением  $\text{TOM}/M$ :  $a_{\text{уд}} = 0,45(\text{TOM}/M)^{-0,52}$  ( $r = 0,92$ ). При возрастании отношения  $\text{TOM}/M$  уменьшается доля адсорбированного органического вещества АОМ, т.е. уменьшается РОМ.

При фильтрации проб воды удаляются частицы РОМ, при этом изменяются как абсолютные величины показателя поглощения света, так и спектральные характеристики поглощения (рис. 2, табл. 2).

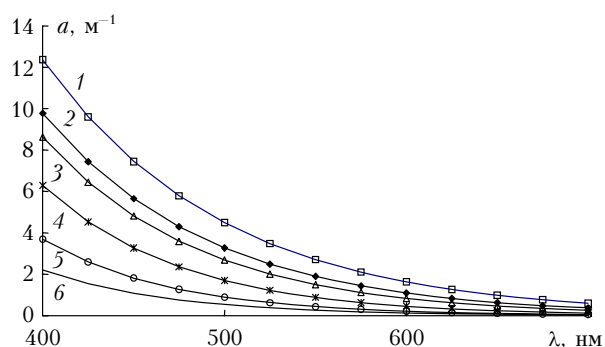


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя поглощения света водой оз. Ханка и ее фильтратами: 1 – нефилтрованная проба; 2–6 – фильтраты через фильтры с диаметром пор 4,5; 2,87; 1,76; 1,09 и 0,5 мкм

Таблица 2

**Некоторые параметры воды оз. Ханка и ее фильтратов**

Проба, фильтрат	$S$ , $\text{нм}^{-1}$	$a(400)$ , $\text{м}^{-1}$	$\frac{a_s(400)}{a_{\text{пр}}(400)}$	$K$ , $\text{м}^{-1}$
Нефилтрованная проба	0,0101	12,36	1	709
Фильтрат, мкм:				
4,5	0,0110	9,78	0,79	786
2,87	0,0117	8,62	0,70	922
1,76	0,0131	6,20	0,51	1184
1,09	0,0142	3,69	0,30	1093
0,5	0,0143	2,20	0,18	700

Таблица 3

**Разности характеристик между нефилтрованной водой оз. Ханка и ее фильтратами и разности параметров между соседними фильтратами**

Проба – фильтрат, разность между соседними фильтратами	$S$ , $\text{нм}^{-1}$	$a(400)$ , $\text{м}^{-1}$	$\frac{a_s(400)}{a_{\text{пр}}(400)}$	$K$ , $\text{м}^{-1}$
Проба – фильтрат, мкм:				
4,5	0,0079	2,58	0,21	60
2,87	0,0077	3,74	0,30	80
1,76	0,0081	6,07	0,49	157
1,09	0,0091	8,67	0,70	334
0,5	0,0097	10,15	0,82	500
Разность, мкм:				
4,5–2,87	0,0072	1,16	0,09	21
2,87–1,76	0,0089	2,34	0,19	83
1,76–1,09	0,0119	2,60	0,21	298
1,09–0,5	0,0143	1,49	0,12	445

Для этой станции оз. Ханка  $M$  составляло 52 мг/л,  $\text{TOM} = 5,1$  мг/л,  $a_{\text{уд}}(400) = 2,4$  м<sup>2</sup>/г,  $\text{TOM}/M = 0,10$  г/г.

Поскольку величина параметра  $\text{TOM}/M$  обуславливает часть растворенного органического вещества, переходящую в РОМ за счет адсорбции, то можно предположить, что изменение спектральных характеристик поглощения света  $S$  и  $a_{\text{уд}}$  связано с преимущественной адсорбцией  $\text{TOM}$ , имеющих меньшие величины наклона  $S$  и большие величины удельного показателя поглощения света. Известно, что предпочтительная адсорбция наблюдается для соединений растворенного органического вещества с большим молекулярным весом [13, 14]. Следовательно большие молекулы РОМ имеют меньшие  $S$  и большие величины удельного показателя поглощения света. Малые величины  $S$  характерны для гуминовых веществ (0,0104–0,0107  $\text{нм}^{-1}$ ), а крупные молекулы в составе гуминовых веществ, видимо, имеют еще меньшие величины наклона (до 0,007  $\text{нм}^{-1}$ ).

Кроме того, уменьшение  $S$  может быть связано с межмолекулярными взаимодействиями в пограничных зонах (слоях, прилегающих к граничной поверхности минеральных частиц, в которых сосредоточена основная масса АОМ), приводящими к уширению полос поглощения. Этот процесс также может приводить к увеличению наклона для АОМ (см. табл. 2). Возникновение межмолекулярных взаимодействий вполне возможно, поскольку объемная плотность адсорбированных молекул АОМ варьирует от 150 до 500  $\text{кг}/\text{м}^3$ , т.е. может достигать половины плотности водных микроорганизмов. Толщины адсорбированных слоев в зависимости от массы АОМ в исследованных водоемах варьировали от 0,2 до 0,5 мкм. Практически минеральная взвесь концентрирует органическое вещество, поступающее в воду в растворенном виде, в десятки и сотни тысяч раз.

Для разностей между поглощением света нефилтрованной пробой и различными фильтратами также характерно изменение наклона спектральной кривой поглощения при уменьшении пор фильтра (табл. 3).

Причем надо отметить, что для фракций больших частиц величины наклона АОМ имеют меньшие

значения, чем для частиц малого размера. С уменьшением пор фильтра возрастает и величина коэффициента пропорциональности  $K$  в экспоненциальной функции, используемой при аппроксимации (табл. 3). По отношению показателей поглощения света фильтратов  $a_i(400)$  и нефилтрованных проб  $a_{np}(400)$  можно оценить долю РОВ, адсорбированную определенной размерной фракцией минеральных частиц (табл. 2–5).

Таблица 4

**Некоторые параметры воды р. Енисей, ее фильтратов и разности характеристик между пробой и фильтратами**

Проба, фильтрат	$S$ , нм <sup>-1</sup>	$a(400)$ , м <sup>-1</sup>	$\frac{a_i(400)}{a_{np}(400)}$	$K$ , м <sup>-1</sup>
Нефилтрованная проба	0,0143	1,90	1	579
Фильтрат, мкм:				
4	0,0144	1,74	0,92	540
0,4	0,0146	1,63	0,86	561
0,25	0,0150	1,56	0,82	627
Проба – фильтрат, мкм:				
4,0	0,0138	0,16	0,08	39
0,4	0,0126	0,26	0,14	41
0,25	0,0116	0,34	0,18	35

Таблица 5

**Некоторые параметры воды р. Манзи (приток р. Ангары), ее фильтратов и разности характеристик между пробой и фильтратами**

Проба, фильтрат	$S$ , нм <sup>-1</sup>	$a(400)$ , м <sup>-1</sup>	$\frac{a_i(400)}{a_{np}(400)}$	$K$ , м <sup>-1</sup>
Нефилтрованная проба	0,0165	8,64	1	6399
Фильтрат, мкм:				
4	0,0168	8,32	0,96	7018
2,5	0,0167	8,22	0,95	6470
0,4	0,0171	7,63	0,88	7056
Проба – фильтрат, мкм:				
4,0	0,0105	0,32	0,04	22
2,5	0,0140	0,42	0,05	114
0,4	0,0132	1,01	0,12	197

Для вод р. Енисей ( $M = 3$  мг/л, ТОМ = 2,6 мг/л,  $a_{уд}(400) = 0,74$  м<sup>2</sup>/г, ТОМ/ $M = 0,91$  г/г) величины наклона  $S$  заметно больше, чем для оз. Ханка, и изменения его с фильтрацией выражены гораздо меньше (табл. 4). Доля РОМ для данной станции составляет 18%. Абсолютные величины показателя поглощения уменьшаются незначительно при уменьшении пор фильтров.

Для вод р. Манзи (приток р. Ангары) ( $M = 6,9$  мг/л, ТОМ = 64,0 мг/л,  $a_{уд}(400) = 0,14$  м<sup>2</sup>/г, ТОМ/ $M = 9,2$  г/г) величины наклона  $S$  больше, чем для оз. Ханка и р. Енисей, а изменения параметров вод для данной станции с фильтрацией выражены еще меньше, чем для вод р. Енисей (табл. 5). Доля РОМ для данной станции составляет 12%, хотя содержание минеральной взвеси выше почти в 3 раза. Абсолютные величины показателя поглощения уменьшаются незначительно при уменьшении пор фильтров.

## Заключение

Спектральные характеристики поглощения света фильтратов через фильтры с различным диаметром пор и высокими коэффициентами корреляции аппроксимируются экспоненциальными зависимостями, характерными для нефилтрованных проб. Это свидетельствует о том, что РОМ, удаляемые при фильтрации, формируются из растворенного органического вещества как за счет адсорбции на минеральных частицах, так, видимо, и за счет образования крупных коллоидных комплексов. При уменьшении пор фильтров наблюдаются увеличение наклона  $S$  спектральных кривых поглощения света, уменьшение удельных показателей поглощения и возрастание отношения ТОМ/ $M$ . Эти изменения связаны с предпочтительной адсорбцией молекул ТОМ с большим молекулярным весом, имеющим меньшие величины  $S$  и большие величины удельного показателя поглощения света. С другой стороны, такие изменения параметров ТОМ могут быть связаны с межмолекулярными взаимодействиями в слоях адсорбированного органического вещества, поскольку в пограничных слоях высока объемная плотность АОМ.

1. Dafner E.V., Wangersky P.J. A brief overview of modern directions in marine DOC studies. Part I. – Methodological aspects; Part II. – Recent progress in marine DOC studies // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. N 1. P. 48–69.
2. Riley G.A. Particulate organic matter in the sea // Adv. Mar. Biol. 1970. V. 8. N 1. P. 1–118.
3. Lind O., Chrzanoski T.H., Davalos-Lind L. Clay turbidity and the relative production of bacterioplankton and phytoplankton // Hydrobiologia. 1997. V. 353. N 1. P. 1–18.
4. Tietjen T., Vähätalo A.V., Wetzel R.G. Effects of clay mineral turbidity on dissolved organic carbon and bacterial production // Aquat. Sci. 2005. V. 67. N 1. P. 51–60.
5. Kirchman D. The production of bacteria attached to particles suspended in a freshwater pond // Limnol. Oceanogr. 1983. V. 28. N 5. P. 858–872.
6. Анонасенко А.Д., Щур Л.А., Постникова П.В., Филимонов В.С., Лопатин В.Н. Роль органоминерального детрита в трофической микробальной «петле» // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 10. С. 934–940.
7. Кузнецова М.А., Орлова О.В., Савинов А.Б. Агрегаты органических веществ в пресных водах и их роль в питании рачков-фильтраторов // Гидробиол. ж. 1984. Т. 20. № 1. С. 3–8.
8. Анонасенко А.Д., Лопатин В.Н., Филимонов В.С., Щур Л.А. Некоторые возможности контактных оптических методов для исследования водных экосистем // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 1998. Т. 4. № 5. С. 721–726.
9. Ерлов Н.Г. Оптика моря. Л.: Гидрометеониздат, 1980. 248 с.
10. Bricaud A., Morel A., Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains // Limnol. Oceanogr. 1981. V. 26. N 1. P. 43–53.
11. Vähätalo A.V., Wetzel R.G. and Paerl H.W. Light absorption by phytoplankton and chromophoric dissolved organic matter in the drainage basin and estuary of the Neuse River, North Carolina (USA) // Freshwater Biol. 2005. V. 50. N 3. P. 477–493.

12. Пелевина М.А. Методика и результаты измерений спектрального поглощения света растворенным органическим «желтым» веществом в водах Балтийского моря // Световые поля в океане. М.: ИО АН СССР, 1979. С. 92–97.
13. Yacobi Y.Z., Alberts J.J., Takacs M., McElvaine M. Absorption spectroscopy of colored organic carbon in Georgia (USA) rivers: the impact of molecular size distribution // J. Limnol. 2003. V. 62. N 1. P. 41–46.
14. Balcke G.U., Kulikova N.A., Hesse S., Kopinke F.D., Perminova I.V., Frimmel F.H. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features // Soil Sci. Soc. Amer. J. 2002. V. 66. N 6. P. 1805–1812.

**A.D. Aponasenko. The spectral analysis of natural organic matter, adsorbed on particles of different size fractions.**

The spectral absorption coefficients of the dissolved organic matter (TOM) and adsorbed organic matter (AOM) are investigated. The particulate organic matter (POM) or organo-mineral complexes is formed from TOM adsorbed on particles of suspended matter. The evaluation of TOM and AOM contents was conducted on spectral absorption coefficients before and after a filtration of water samples. The nuclear filters with the various pore-sizes from 0.25 up to 4.5 microns in various combinations were used. The spectral dependence of an absorption coefficient  $a(\lambda)$  of TOM and AOM was approximated by an exponential curve  $a(\lambda) = K \exp(-S\lambda)$ , where  $K$  – proportionality factor;  $S$  – slope coefficient of an absorption spectrum. It is shown, that content AOM depends from the relation TOM to the content of the mineral suspended matter  $M$ . At increase of the TOM/ $M$  relation slope  $S$  is increased, quantity of POM particles decreases and the specific absorption coefficient of light decreases. At decreasing pore-sizes of the filter the change of spectral reflectance of an absorption of light is observed ( $S$  of filtrate increases). It is stipulated by a preferable adsorption of molecules TOM with a large molecular weight, which are characterized by smaller values  $S$ . For fractions POM (differences between an absorption of filtrates) 2.87–4.5; 1.76–2.87; 1.09–1.76, and 0.5–1.09 microns the slope coefficients were equal 0.0072, 0.0089, 0.0119, and 0.0143  $\text{nm}^{-1}$ , respectively.