

Спектрально-люминесцентные характеристики растворенного органического вещества в меромиктических водоемах Кандалакшского залива Белого моря

© Ю.Г. Соколовская^{1,¶}, А.А. Жильцова¹, Е.Д. Краснова², Д.А. Воронов³, С.В. Пацаева¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия

³ ИППИ РАН им. А.А. Харкевича, Москва, Россия

¶ e-mail: yu.sokolovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

В окончательной редакции 26.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Проведено исследование оптических свойств растворенного органического вещества (РОВ) природной воды методами флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения. В качестве объектов взяты пробы природной воды с различных глубин из меромиктических озер Трехцветное и Еловое. Впервые получены зависимости квантового выхода и максимума испускания флуоресценции от длины волны возбуждения в широком диапазоне изменения длины волны возбуждения (250–500 nm) для разных горизонтов стратифицированных водоемов. Показано, что зависимости максимума полосы испускания флуоресценции от длины волны возбуждения и квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения в обоих озерах и на всех исследованных глубинах имеют схожий характер, однако абсолютная величина квантового выхода различается в разных слоях воды. Например, значения квантового выхода флуоресценции принимали значения от 1.4% до 2.4% при длине волны возбуждения 340 nm. Сходный характер зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения объясняется общим происхождением флуорофоров РОВ в изучаемых горизонтах стратифицированных озер. Разные значения квантового выхода флуоресценции обусловлены различием доли ароматических соединений в составе РОВ и связаны с отличием в гидрохимических характеристиках воды на разных горизонтах.

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, гуминовые вещества, природная вода, флуоресцентная спектроскопия, квантовый выход флуоресценции.

DOI: 10.21883/OS.2023.06.55924.111-23

Введение

Известно, что природная вода всегда содержит определенное количество растворенного органического вещества (РОВ), играющего существенную роль в природных биогеохимических процессах [1,2]. От его состава и концентрации зависят оптические свойства природной воды, что влияет на функционирование водных экосистем [3]. РОВ природного происхождения эффективно поглощает УФ свет и люминесцирует, поэтому в настоящее время для его исследования широко применяются флуоресцентная спектроскопия и спектроскопия поглощения света [4–9]. Спектры поглощения и флуоресценции природной воды можно использовать для качественной и количественной характеристик органического вещества природной воды, так, например, в экологическом мониторинге и дистанционном зондировании интенсивность сигнала флуоресценции РОВ используется для оценки его концентрации в природной воде [10]. В настоящее время проводятся исследования оптических свойств РОВ в северных регионах, в том числе в арктиче-

ских и субарктических зонах. Так, в работах [11–14] проводилось исследование вод заливов моря Лаптевых, Карского и Белого морей. Однако объем данных о РОВ в природных водах этих регионов на сегодняшний день довольно ограничен.

Особенный интерес с точки зрения изучения состава и распределения РОВ представляют меромиктические водоемы — водоемы с устойчивой вертикальной стратификацией, которая возникает из-за разницы плотности водных слоев [15,16]. При этом в придонной воде обычно возникает бескислородная зона, на верхней границе которой при достаточном количестве проникающего солнечного света происходит вспышка численности анаэробных фототрофных бактерий. Примером таких водоемов служат прибрежные водоемы, отделившиеся от Белого моря, плотностная стратификация слоев в которых является результатом перекрытия морской воды пресным стоком [15,17]. Исследование РОВ в таких водоемах важно для понимания эволюции водных экосистем с недостатком кислорода и для экологического мониторинга. Это актуально в связи с ростом в Ми-

ровом океане числа и площади акваторий с придонной аноксией и участков моря с так называемой „мертвой зоной“ в связи с потеплением климата. Изучение РОВ природной воды в разных слоях стратифицированных водоемов важно для разработки методов экологического мониторинга водоемов с сульфидной аноксией, которая может возникать естественным путем или в случае антропогенного загрязнения в разных водоемах, включая реликтовые водоемы Арктики.

Целью настоящей работы является сравнение спектрально-люминесцентных свойств РОВ природной воды в двух меромиктических водоемах с сульфидной аноксией на побережье Белого моря: озерах Трехцветное и Еловое, в которых различается распределение гидрологических характеристик по глубине, а вследствие этого возможны различия в химическом составе и оптических свойствах РОВ. Для этого проводились измерения спектров поглощения света и спектров испускания флуоресценции с разными длинами волн возбуждения в пробах воды, взятых на различных горизонтах, рассчитывался квантовый выход флуоресценции и зависимость максимума длины волны испускания флуоресценции от длины волны возбуждения.

Исследованные объекты и методика измерений

Пробы природной воды были отобраны в сентябре 2022 г. в двух меромиктических озерах — Трехцветное и Еловое, расположенных на побережье Кандалакшского залива Белого моря. В меромиктических озерах присутствует верхний слой воды с меньшей плотностью, подверженный циркуляции, и нижний слой с более высокой плотностью, который не перемешивается с верхним. Переходная градиентная зона между двумя этими слоями называется хемоклином. Особый интерес представляет сравнение спектрально-люминесцентных свойств в аэробной зоне, в верхней части хемоклина, где в небольшом количестве еще есть растворенный кислород, и в нижней части хемоклина с анаэробными условиями.

Для анализа спектрально-люминесцентных свойств и их зависимости от глубины в каждом из озер с нескольких горизонтов было отобрано по 6 образцов. В оз. Трехцветное граница аэробной зоны на протяжении многих лет находится на постоянной глубине 2 м [15,18,19], поэтому были выбраны горизонты 0 м — поверхностная вода, 1.5 м (аэробная зона выше хемоклина), 1.975 м и 2.000 м (верхняя граница хемоклина), 2.225 и 2.450 м (нижняя, анаэробная часть хемоклина). В оз. Еловое положение границы аэробной зоны тоже постоянно, она располагается на глубине 3 м [15,18,19]. Для исследования были взяты глубины 0 и 1.500 м (аэробная зона), 2.875 и 3.000 м (верхняя часть хемоклина), 3.100 и 3.325 м (нижняя, анаэробная часть хемоклина). Точность отбора проб на определенном горизонте была

обеспечена благодаря использованию пробоотборника собственной конструкции, который представляет собой „гребенку“ из шприцов объемом 5 ml, заборные отверстия которых находятся на расстоянии 2.5 см друг от друга [20]. Точное позиционирование на заданной глубине обеспечивается разметкой на тросе, на котором пробоотборник опускается под воду, отвесным положением пробоотборника за счет груза, прикрепленного к нижней части пробоотборника, и поплавком, который фиксирует верхнюю точку отсчета. Для исследования РОВ перед спектральными измерениями пробы воды были профильтрованы через нейлоновые фильтры с диаметром пор 0.22 μm.

Спектры поглощения РОВ природной воды регистрировали при комнатной температуре относительно дистиллированной воды на спектрофотометре Solar PB2201 в диапазоне длин волн 200–800 nm с шагом сканирования 1 nm. Спектры испускания флуоресценции РОВ измеряли на спектрофлуориметре Solar CM2203 при длинах волн возбуждения флуоресценции λ_{ex} от 250 до 500 nm с шагом 10 nm, спектры регистрировали в диапазоне от 270–515 nm (в зависимости от длины волны возбуждения) до 700 nm с шагом 1 nm. Диапазоны длин волн возбуждения и регистрации для спектров испускания флуоресценции были выбраны исходя из известной информации о типичных полосах флуоресценции для гуминовой и белковой составляющей РОВ [10,21]. Размеры входной и выходной щелей монохроматора составляли 5 nm. Для измерения обоих типов спектров использовали стандартные кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Измеренные спектры флуоресценции были скорректированы с учетом эффекта внутреннего фильтра как

$$I = I_0 \cdot 10^{(D_{ex} + D_{em})/2},$$

где D_{ex} и D_{em} — флуоресценции соответственно).

Квантовый выход флуоресценции РОВ Φ рассчитывали по спектрам испускания флуоресценции и спектрам поглощения с использованием метода эталонных растворов [22–24]. В качестве эталонного раствора был взят водный раствор сульфата хинина. Расчеты выполняли по формуле

$$\Phi = \Phi_{qs} \frac{K}{K_{qs}},$$

где Φ — квантовый выход флуоресценции образца, K/K_{qs} — отношение интегральной по спектру интенсивности флуоресценции к оптической плотности на длине волны возбуждения для образца (эталонного раствора), $\Phi_{qs} = 0.546$ — квантовый выход флуоресценции хинин-сульфата [25].

Результаты и обсуждение

Измеренные спектры поглощения света приведены на рис. 1 (по оси ординат — значения оптической

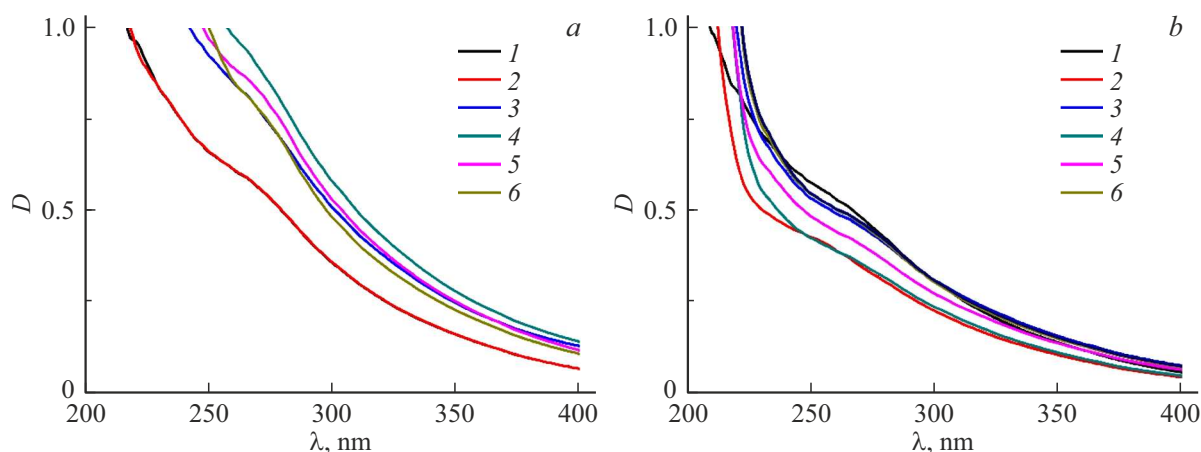


Рис. 1. Спектры поглощения света в пробах РОВ (а) из оз. Трехцветное: горизонты 0 м (1), 2 — 1.500 м, 3 — 1.975 м, 4 — 2.000 м, 5 — 2.225 м, 6 — 2.450 м и (b) из оз. Еловое: горизонты 0 м (1), 2 — 1.500 м, 3 — 2.875 м, 4 — 3.000 м, 5 — 3.100 м, 6 — 3.300 м.

плотности среды D). Из рисунка видно, что оптическая плотность, начиная с 205–210 нм, уменьшается с ростом длины волны, при этом около 260–270 нм заметно небольшое „плечо“, характерное для природной воды [26] и обусловленное присутствием фенольных групп или ароматических аминокислот в образце РОВ. Других пиков поглощения в спектральном диапазоне до 800 нм в образцах РОВ не отмечено. Некоторое различие в спектрах поглощения на одной и той же глубине для двух озер может объясняться тем, что слой соленой воды начинается выше в оз. Еловое по сравнению с оз. Трехцветное (таблица). Значения оптической плотности D , измеренные на длинах волн возбуждения флуоресценции, далее используются для расчета квантового выхода флуоресценции.

На рис. 2 представлены примеры полученных спектров испускания флуоресценции в пробах из поверхностного слоя воды и из хемоклина (2 м для оз. Трехцветное и 3 м для оз. Еловое). В данном диапазоне длин волн возбуждения спектр флуоресценции РОВ состоит из двух перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм (соответствующей фенольным соединениям или ароматическим аминокислотам) и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм (соответствующей гуминовым соединениям) [21]. Гуминовые соединения представляют собой органические кислоты с карбоксильными и фенольными группами, возникающие различным путем как остаточные продукты деградации РОВ, так и путем конденсации. Положение максимума и форма гуминовой полосы флуоресценции зависят от состава и происхождения РОВ и могут быть использованы для классификации типов природной воды по ее спектральным свойствам.

В спектральном отклике исследованных проб при длинах волн возбуждения флуоресценции 250–320 нм заметен сигнал комбинационного рассеяния (КР) света молекулами воды — в виде небольшого пика на корот-

ких длинах волн (≈ 270 –350 нм), который при увеличении длины волны возбуждения сливается с основной полосой флуоресценции РОВ.

Для воды, взятой из области хемоклина с массовым развитием зеленых серных бактерий, после фильтрации иногда наблюдалась слабая полоса флуоресценции с максимумом при 670 нм (рис. 2, b). Эта флуоресценция не может быть обусловлена присутствием водорослей, цианобактерий или внеклеточного хлорофилла в пробе, так как измерения флуоресценции, проведенные на пробах до фильтрации, показали отсутствие хлорофилл-содержащих микроорганизмов в пробах воды из зоны хемоклина. Однако в воде до фильтрации присутствуют зеленые серные бактерии — аноксигенные фототрофы, которые содержат в хлоросомах бактериохлорофилл d (Трехцветное озеро, Еловое озеро) или бактериохлорофилл e (Еловое озеро). Вероятно, что при большой концентрации бактерий бактериохлорофилл из разрушенных клеток мог попасть в фильтрат во время процедуры фильтрации пробы природной воды из зоны хемоклина и вызвать наличие данной полосы флуоресценции.

Далее с использованием полученных спектров были рассчитаны зависимости длины волн максимума спектра λ_{\max} от длины волны возбуждения λ_{ex} . Результаты представлены на рис. 3. Видно, что зависимость имеет немонотонный характер, во всех исследованных пробах при длине волны возбуждения 250–270 нм λ_{\max} возрастает, далее до 310 нм уменьшается. Смещение максимума полосы испускания флуоресценции в сторону более коротких длин волн при изменении длины волны возбуждения от 280 до 310 нм соответствует так называемому „синему сдвигу“, характерному для гуминовых соединений, входящих в состав РОВ [11,26]. При этом в исследованных пробах величина этого сдвига практически не зависит от глубины в пределах погрешности измерений, но несколько различается в двух озерах. Явление „синего сдвига“ спектров испускания ранее было

Гидрохимические характеристики образцов воды из оз. Трехцветное (ТЦ) и Еловое (Ел): соленость (S), рН, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и значения КВФ при определенной длине волны возбуждения для РОВ из этих образцов

Водоем, глубина, m	S %	рН	Eh , mV	Φ_{290} , %	Φ_{340} , %	Φ_{400} , %	Характеристики воды до фильтрации
ТЦ, 0	0.2	6.9	153	0.92 ± 0.05	1.74 ± 0.09	1.63 ± 0.08	Коричневая
ТЦ, 1.500	0.2	6.9	163	0.85 ± 0.04	1.67 ± 0.08	1.59 ± 0.08	Коричневая
ТЦ, 1.975	0.3	6.7	165	0.79 ± 0.04	1.40 ± 0.07	1.26 ± 0.06	Желтая, затхлый запах
ТЦ, 2.000	0.9	6.3	100	0.83 ± 0.04	1.51 ± 0.08	1.60 ± 0.08	С зелеными серными бактериями, сероводород
ТЦ, 2.225	3.5	6.8	-316	0.89 ± 0.04	1.61 ± 0.08	1.89 ± 0.09	С зелеными серными бактериями, сероводород
ТЦ, 2.450	8.5	6.8	-349	0.95 ± 0.05	1.74 ± 0.09	2.00 ± 0.10	С зелеными серными бактериями, сероводород
Ел, 0	0.3	7.5	116	0.94 ± 0.05	1.76 ± 0.09	1.64 ± 0.08	
Ел, 1.500	7	7.5	161	1.33 ± 0.07	2.43 ± 0.12	2.85 ± 0.14	
Ел, 2.875	17.9	7.4	98	1.39 ± 0.07	2.44 ± 0.12	2.61 ± 0.13	Салатовая без сероводорода
Ел, 3.000	18	7.2	-190	1.32 ± 0.07	2.05 ± 0.10	2.03 ± 0.10	Мутно-зеленая, с зелеными серными бактериями, сероводород
Ел, 3.100	18.5	7.0	-317	1.16 ± 0.06	1.75 ± 0.09	1.78 ± 0.09	С зелеными серными бактериями, сероводород
Ел, 3.3000	20	7.0	-366	1.01 ± 0.05	1.61 ± 0.08	1.61 ± 0.08	С зелеными серными бактериями, сероводород

отмечено в пробах природных гуминовых веществ морского, речного и почвенного происхождения [23,27,28] и свидетельствует о гетерогенности состава флуорофоров природного гуминового вещества.

При дальнейшем увеличении длины волны возбуждения максимум испускания сдвигается в длинноволновую область. Максимальная интенсивность испускания флуоресценции I_{\max} с ростом длины волны возбуждения λ_{ex} также меняется немонотонно: уменьшается в диапазоне $\lambda_{\text{ex}} = 250-290$ nm, далее растет при $300-340$ nm и снова убывает при $\lambda_{\text{ex}} = 350-500$ nm.

Обратим внимание, что все приведенные на рис. 3 зависимости практически повторяют друг друга в обоих водоемах на всех глубинах, несмотря на заметное различие гидрологических характеристик воды (соленость воды варьировала от 0.2 до 20, а величина рН — от 6.3 до 7.5).

Наряду с традиционными оптическими показателями, рассчитываемыми по спектрам поглощения и флуоресценции РОВ, информативным является квантовый выход

флуоресценции (КВФ). КВФ для молекул красителей представляет собой вероятность того, что флуорофор будет излучать свет, возвращаясь в основное состояние после возбуждения светом, и определяется как отношение количества испущенных фотонов к количеству поглощенных фотонов [22,29]. В состав РОВ природной воды входят как соединения, испускающие флуоресценцию в результате поглощения фотона, так и поглощающие свет, но не флуоресцирующие. Кроме того, флуоресценция в молекулах РОВ может происходить за счет переноса энергии от поглощающих свет хромофоров на флуорофорные группы как внутримолекулярного типа, так и межмолекулярного. Природа флуоресценции гуминовых соединений и РОВ природной воды пока еще выяснена. Поэтому для РОВ, представляющего собой набор различных органических соединений с огромным структурным и композиционным разнообразием, КВФ корректнее называть кажущимся квантовым выходом флуоресценции [30]. Отдельно следует отметить малость вклада сигнала КР ОН-групп молекул воды: для ис-

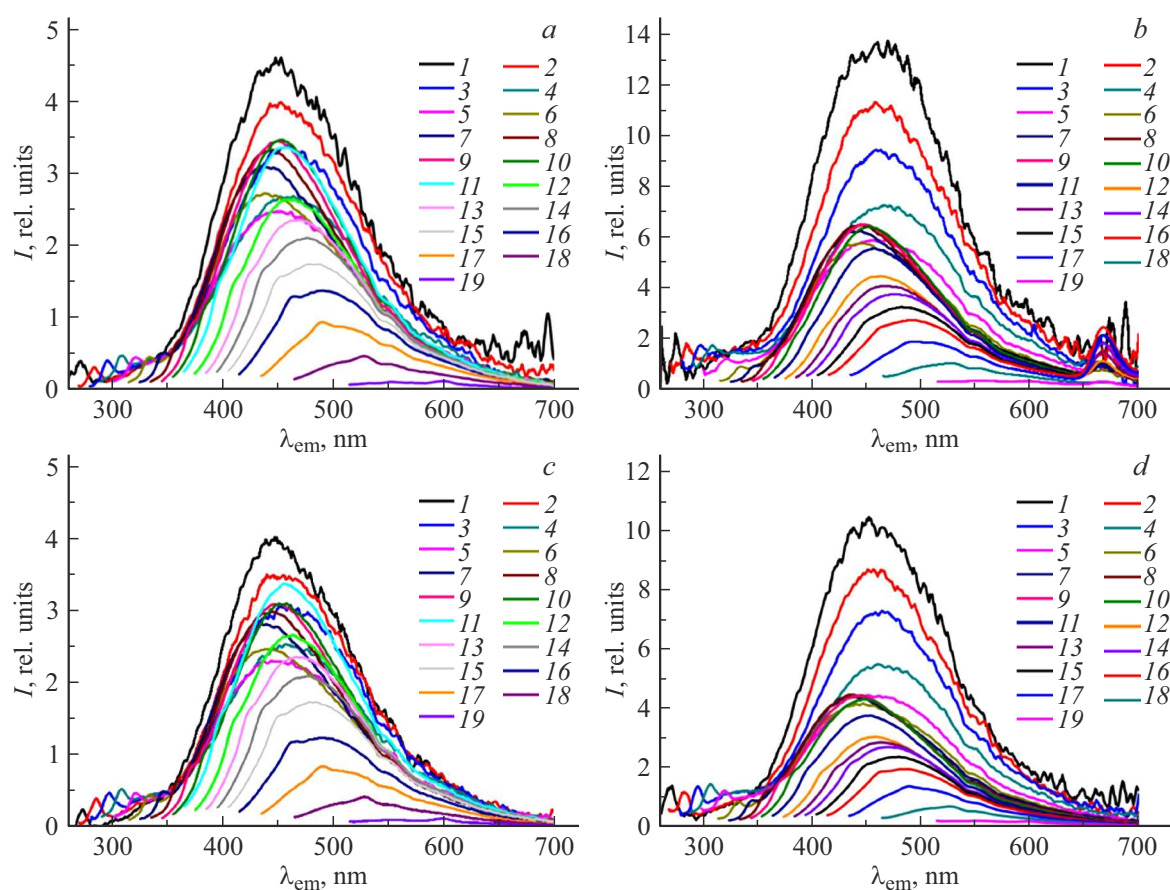


Рис. 2. Спектры испускания флуоресценции РОВ в оз. Трехцветное — горизонты 0 м (а) и 2 м (b); и в оз. Еловое — горизонты 0 м (c) и 3 м (d). Кривые с 1 по 16 соответствуют λ_{ex} 250–400 нм с шагом 10 нм, 17 — 420 нм, 18 — 450 нм, 19 — 500 нм. Приведенные спектры скорректированы с учетом эффекта внутреннего фильтра.

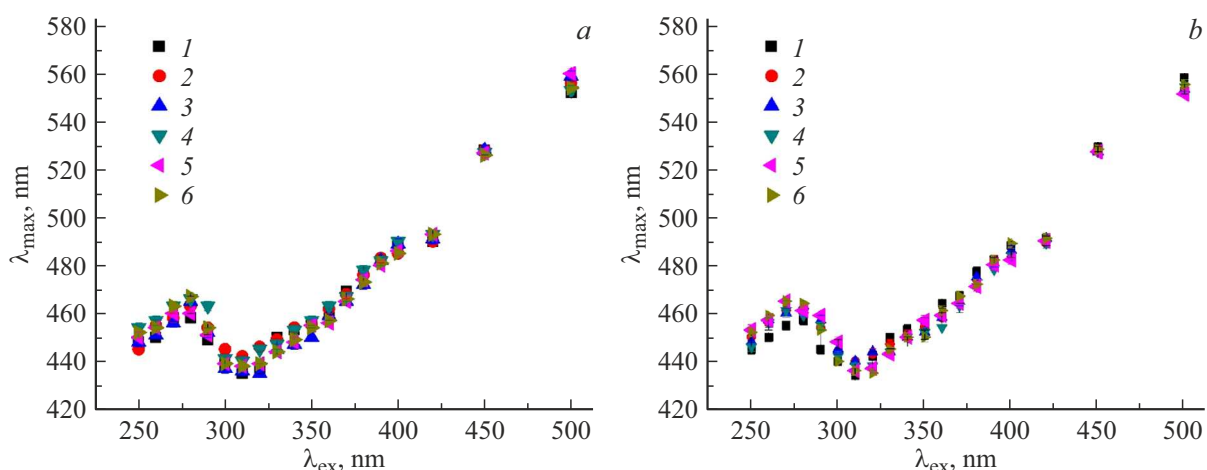


Рис. 3. Зависимости максимума полосы испускания флуоресценции РОВ от длины волны возбуждения в озерах Трехцветное (а) и Еловое (b). Нумерация образцов такая же, как на рис. 1.

следованных проб природной воды флуоресценция РОВ преобладала в спектре, и площадь линии КР составляла не более 4–5% от площади полосы флуоресценции, при этом вклад линии КР в спектре уменьшался с ростом длины волны возбуждения. Поэтому при расчете

значений КВФ можно считать вклад КР пренебрежимо малым.

На рис. 4 показаны рассчитанные зависимости КВФ РОВ от длины волны возбуждения $\Phi(\lambda_{ex})$ в пробах воды с разных глубин из двух водоемов. Видно, что КВФ име-

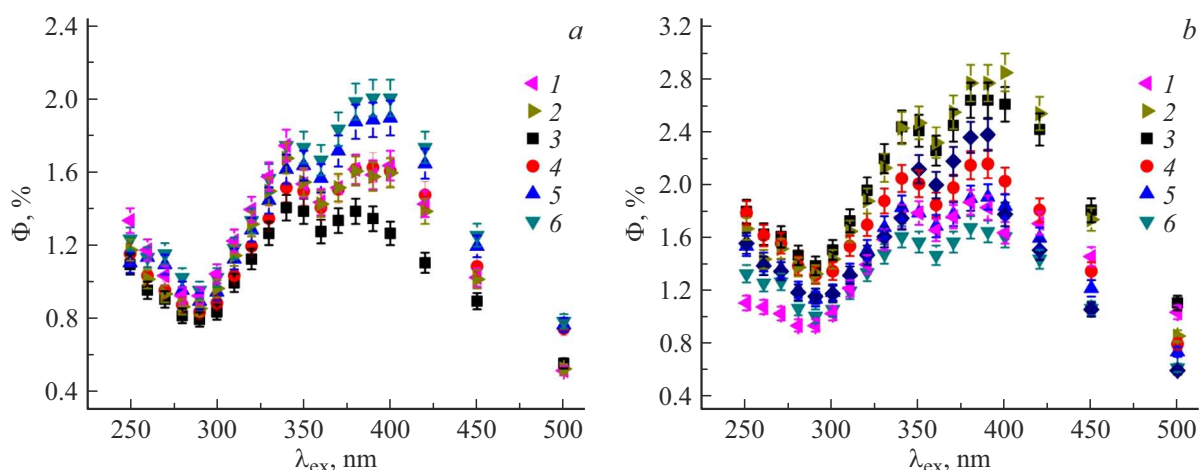


Рис. 4. Зависимости квантового выхода флуоресценции РОВ от длины волны возбуждения в озерах (а) Трехцветное и (б) Еловое. Нумерация образцов такая же, как на рис. 1.

ет минимум на длине волны возбуждения ≈ 290 nm, а также небольшой минимум на $\lambda_{ex} \approx 360$ nm, максимумы наблюдаются на $\lambda_{ex} \approx 340$ и 380 nm. В обоих водоемах зависимости КВФ от длины волны возбуждения имеют сходный характер, однако абсолютная величина КВФ существенно различается в разных слоях воды. Это особенно заметно для образцов из оз. Еловое, где наблюдается больший разброс по сравнению с оз. Трехцветное. Также видно, что максимальные величины КВФ в этих озерах различаются. Все это может быть вызвано различиями в составе и концентрации растворенных веществ в этих озерах (что отражается также на солёности, окислительно-восстановительном потенциале), а также в составе сообщества микроорганизмов.

Сравним значения КВФ РОВ воды в двух исследованных меромиктических озерах и его зависимость от длины волны возбуждения с такими же характеристиками для РОВ другого происхождения. В воде из Средиземного моря и из Атлантики КВФ на длине волны возбуждения 355 nm (1.18 и 1.06% соответственно) выше по сравнению с КВФ в поверхностной воде рек Рейн (Rhine) и Рона (Rhône) (0.91 и 0.96%) [31]. КВФ флуоресценции РОВ морской и речной природной воды составляет от 2 до 5% при возбуждении на длинах волн 270, 310 или 355 nm, у гуминовых веществ почвенного происхождения КВФ варьирует между 0.1 и 0.4% при возбуждении на тех же длинах волн [23,26], а у продуктов-метаболитов почвенных грибов может достигать до 7% [26]. У коллоидного ОВ природной воды значения КВФ ниже по сравнению с низкомолекулярными фракциями РОВ [20]. КВФ РОВ природной воды и почвенных вытяжек существенно зависит от длины волны возбуждения, его значения увеличиваются с нарастанием длины волны возбуждения от 270 до 355 nm. Напротив, КВФ коммерческих гуминовых кислот и препаратов из углеродного материала ниже и практически не зависит от длины волны возбуждения до 355 nm [28,32].

В работе [33] впервые приведена зависимость КВФ РОВ от длины волны возбуждения на примере морской, речной и эстуарной воды южной Флориды, рек Амазонка (Amazon River), Тамайами (Tamiami River) и Суванни (Suwannee River). Позже в нескольких работах были приведены зависимости КВФ РОВ от длины волны возбуждения в водах прибрежной зоны Атлантического океана [34], Норвежского моря [30] и речной воды [35]. Исследование фульвокислот и гуминовых кислот в реке Суванни опубликовано в [36]. Во всех случаях зависимость КВФ РОВ от длины волны возбуждения имеет два максимума при 340–355 и 370–400 nm. Измерения для РОВ в прибрежных зонах Северного Ледовитого океана подтвердили немонотонную зависимость КВФ от длины волны возбуждения в широком диапазоне длин волн от 250 до 500 nm: КВФ сначала уменьшается от длины волны возбуждения 250 nm до 270–280 nm, а затем растёт, проявляя плечо или локальный максимум около 340 nm, имеет максимальные значения при 370–390 nm с дальнейшим падением значений в сторону больших длин волн [11,37].

Для РОВ поверхностной воды в озерах Трехцветное и Еловое характерен КВФ, равный 1.7–1.8% при длине волны возбуждения 340 nm, что типично для РОВ пресной воды с умеренным содержанием гуминовых веществ. Значения КВФ уменьшаются возле верхней границы хемоклина в оз. Трехцветное (1.4–1.5%), но увеличиваются в оз. Еловое (2.4%). Такая разнонаправленная тенденция может объясняться различием гидрохимических характеристик воды и микробного сообщества в этих озерах над хемоклином: в оз. Еловое галоклин (граница солёной воды) находится выше, чем в оз. Трехцветное. По мере увеличения глубины в зоне хемоклина в обоих озерах происходит выравнивание значений КВФ до значений 1.6–1.7%, при этом зависимость КВФ от длины волны возбуждения остается сходной по форме на всех горизонтах, но возрастают значения КВФ при более

длинноволновом возбуждении ($> 390 \text{ nm}$) по сравнению с возбуждением УФ светом. Эта тенденция особенно заметна в оз. Трехцветное. Схожесть флуорофоров, которые дают гуминовую полосу флуоресценции в спектре испускания РОВ природной воды из разных водоемов и с разных горизонтов, не является удивительным фактом, так как ранее на примере РОВ различного происхождения в пресноводных водоемах (река Суванни в Канаде, Онежское и Водопроводное озера в Карельской части России) было показано, что независимо от происхождения (речное или озерное РОВ), географического положения и разного молекулярного размера РОВ в образцах было обнаружено несколько сходных типов флуорофоров гуминового типа, выделенных с помощью хроматографии SEC-HPLC [38].

Таким образом, полученные в настоящей работе значения КВФ и его зависимость от длины волны возбуждения в целом подтверждаются научными публикациями. Новым является сопоставление значений КВФ и его зависимости от длины волны возбуждения на разных горизонтах с различающимися характеристиками воды в стратифицированных водоемах Беломорского побережья и объяснение найденных различий.

Выводы

В работе проанализированы спектрально-люминесцентные свойства РОВ в природной воде из двух меромиктических озер на побережье Кандалакшского залива Белого моря — Трехцветное и Еловое. Для исследования были отобраны пробы воды из аэробной части водоемов, верхней части хемоклина и из нижней, анаэробной его части. Измерены спектры поглощения света в диапазоне длин волн $200\text{--}800 \text{ nm}$, а также спектры испускания флуоресценции с длинами волн возбуждения $250\text{--}500 \text{ nm}$. По полученным спектрам рассчитаны зависимости максимума полосы испускания флуоресценции от длины волны возбуждения, а также КВФ от длины волны возбуждения.

Показано, что зависимости максимума полосы испускания флуоресценции от длины волны возбуждения в обоих озерах на всех исследованных глубинах имеют схожий характер, наблюдается минимум около 310 nm , что соответствует „синему сдвигу“ полосы флуоресценции РОВ (смещение максимума в коротковолновую область). Зависимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения в двух озерах также имеют похожий характер (максимумы при 340 и $370\text{--}390 \text{ nm}$), но при этом абсолютная величина квантового выхода флуоресценции значительно различается в слоях воды, взятых на разной глубине, что может быть следствием различия структурных характеристик РОВ в этих озерах.

Исследования подобного рода важны для понимания механизмов формирования оптических свойств РОВ природной воды различного происхождения, изучения условий обитания микробных сообществ внутри водной

толщи, а также для понимания эволюции меромиктических водоемов и для разработки методов экологического мониторинга водоемов с сульфидной аноксией, включая реликтовые водоемы Арктики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.А. Романкевич, А.А. Ветров, В.И. Пересыпкин. Геология и геофизика, **50** (4), 401 (2009). [E.A. Romankevich, A.A. Vetrov, V.I. Peresyupkin. Rus. Geol. Geophys., **50** (4), 291 (2009)].
- [2] Е.А. Романкевич. *Геохимия органического вещества в океане* (Наука, М., 1977).
- [3] А.И. Лактионов. Оптика атмосф. и океана, **18** (11), 983 (2005). [A.I. Laktionov. Atmosph. Oceanic Opt., **18** (11) 886 (2005)].
- [4] А.И. Лактионов. Оптика атмосф. и океана, **20** (4), 349 (2007). [A.I. Laktionov. Atmosph. Oceanic Opt., **20** (4), 313 (2007)].
- [5] Е.В. Маньковская, Е.Н. Корчемкина, А.Н. Морозов. Оптика атмосф. и океана, **32** (4), 279 (2019). DOI: 10.15372/AOO20190404
- [6] О.А. Букин, С.С. Голик, П.А. Салюк, Е.Н. Бауло, И.А. Ластовская. Журн. прикл. спектр., **74** (1), 103 (2007). [O.A. Bukin, S.S. Golik, P.A. Salyuk, E.N. Baulo, I.A. Lastovskaya. J. Appl Spectrosc., **74** (1), 115 (2007). DOI: 10.1007/s10812-007-0018-7].
- [7] J. Boehme, M. Wells. Marine Chem., **101**, 95 (2006). DOI: 10.1016/j.marchem.2006.02.001
- [8] P.J. Blaen, K. Khamis, C.E.M. Lloyd, C. Bradley, D. Hannah, S. Krause. Science of the Total Env., **569–570**, 647 (2016). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.116
- [9] Yu Zhang, L. Zhou, Yo Zhou, L. Zhang, X. Yao, K. Shi, E. Jeppesen, Q. Yuf, W. Zhu. Science of the Total Env., **759**, 143550 (2021). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143550
- [10] А.Н. Дроздова. Опт. и спектр., **126** (3), 383 (2019). [A.N. Drozdova. Opt. Spectrosc., **126** (3), 303 (2019)]. DOI: 10.1134/S0030400X19030068
- [11] А.Н. Дроздова, С.В. Пацаева, Д.А. Хунджуа. Океанология, **57** (1), 49 (2017). [A.N. Drozdova, S.V. Patsaeva, D.A. Khundzhua. Oceanology, **57** (1), 41–47 (2017)]. DOI: 10.1134/S0001437017010039
- [12] Д.И. Глуховец, Ю.А. Гольдин. Фунд. и прикл. гидрофиз., **11** (3), 34 (2018).
- [13] А.Ф. Зайцева, И.В. Конюхов, Ю.В. Казимирко, С.И. Погосян. Океанология, **58** (2), 251 (2018). [A.F. Zaitseva, I.V. Konyukhov, Y.V. Kazimirko, S.I. Pogoyan. Oceanology, **58** (2), 233 (2018)]. DOI: 10.1134/S0001437018020169].
- [14] А.С. Ульянцев, В.В. Очередник, Е.А. Романкевич. Докл. Академии наук, **460** (1), 93 (2015).
- [15] Е.Д. Краснова. Водные ресурсы, **48** (3), 323 (2021). [E.D. Krasnova. Water Resour., **48** (3), 427(2021)]. DOI:10.1134/S009780782103009X
- [16] В.М. Белоліпецкiй, П.В. Белоліпецкiй. Прикл. механика и техн. физика., **57** (1), 11 (2016). [V.M. Belolipetskii, P.V. Belolipetskii, J. Appl. Mech. Tech. Phys., **57** (1), 8 (2016)]. DOI: 10.1134/S0021894416010028

- [17] М.В. Мардашова, Д.А. Воронов, Е.Д. Краснова. Зоологический журн., **99** (7), 819 (2020).
- [18] Г.Н. Лосюк, Н.М. Кокрятская, Е.Д. Краснова. Океанология, **61** (3), 401 (2021). [G.N. Losyuk, N.M. Kokryatskaya, E.D. Krasnova. *Oceanology*, **61** (3), 351 (2021)].
- [19] E. Krasnova, D. Matorin, T. Belevich, L. Efimova, A. Kharcheva, N. Kokryatskaya, G. Losyuk, D. Todorenko, D. Voronov, S. Patsaeva. *Chinese J. Oceanology and Limnology*, **6**, 1 (2018).
- [20] Д.А. Воронов, Е.Д. Краснова. Труды VII Международной научно-практической конференции „Морские исследования и образование (MARESEDU-2018)“. Тверь: ООО ПолиПРЕСС, **4**, 103 (2019) [D.A. Voronov, E.D. Krasnova. VII International conference „Marine Research and Education (MARESEDU-2018)“, Tver: PolyPRESS, **4**, 103 (2019)].
- [21] О.А. Трубещкой, О.Е. Трубетская. Водные ресурсы, **46** (4), 428 (2019). [O.A. Trubetskoj, O.E. Trubetskaya. *Water Resour.*, **46** (4), 605 (2019)]. DOI: 10.1134/S0097807819040171
- [22] Дж. Лакович. *Основы флуоресцентной спектроскопии* (Мир, М., 1986).
- [23] А.С. Милоков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горшкова, Е.М. Прашикина. Вестн. Моск. ун-та. Серия 3: Физ., астр., **6**, 34 (2007). [A.S. Milyukov, S.V. Patsaeva, V.I. Yuzhakov, O.M. Gorshkova, E.M. Prashchikina. *Moscow Univ. Phys. Bull.*, **62** (6), 368–372 (2007)]. DOI: 10.3103/S0027134907060082
- [24] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов. Опт. и спектр., **128** (12), 1926 (2020). [O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, S.V. Aslanov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (12), 2028 (2020)]. DOI: 10.1134/S0030400X2012098X
- [25] D.F. Eaton. *Pure & Appl. Chem.*, **60** (7), 1107 (1988).
- [26] Д.А. Khundzhua, S.V. Patsaeva, V.A. Terekhova, V.I. Yuzhakov. *J. Spectroscopy*, **2013**, 1 (2013). DOI: 10.1155/2013/53860824
- [27] O. Donard, M. Lamotte, C. Belin, M. Ewald. *Marine Chem.*, **27** (1–2), 117 (1989).
- [28] D.D. Shubina, E.V. Fedoseeva, O.M. Gorshkova, S.V. Patsaeva, V.A. Terekhova. *EARSeL eProceedings.*, **9** (1), 13 (2010).
- [29] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, New York, 1986).
- [30] U. Wünsch, K. Murphy, C. Stedmon. *Frontiers in Marine Science*, **2**, 1 (2015). DOI: 10.3389/fmars.2015.00098
- [31] G.M. Ferrari. *Mar. Chem.*, **70**, 339 (2000). DOI: 10.1016/S0304-4203(00)00036-0
- [32] О.Ю. Гостева, А.А. Изосимов, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.С. Якименко. Журн. прикл. спектр., **78** (6), 943 (2011). [O.Y. Gosteva, A.A. Izosimov, S.V. Patsaeva, V.I. Yuzhakov, O.S. Yakimenko. *J. Appl. Spectrosc.*, **78** (6), 884–891 (2012)]. DOI: 10.1007/s10812-012-9548-8
- [33] S.A. Green, N.V. Blough. *Limnol. Oceanogr.* **39** (8) 1903 (1994). DOI: 10.4319/lo.1994.39.8.1903
- [34] A.A. Andrew, R. Del Vecchio, A. Subramaniam, N.V. Blough. *Mar. Chem.*, **148**, 33 (2013). DOI: 10.1016/j.marchem.2012.11.001
- [35] R. Del Vecchio, N.V. Blough. *Marine Chem.*, **89** (1–4), 169 (2004).
- [36] R. Zepp, W. Sheldon, M.A. Moran. *Marine Chem.*, **89** (1–4), 15 (2004). DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.006
- [37] A.N. Drozdova, M.D. Kravchishina, D.A. Khundzhua, M.P. Freidkin, S.V. Patsaeva. *Int. J. Remote Sens.*, **39** (24), 9356 (2018). DOI: 10.1080/01431161.2018.1506187
- [38] O.E. Trubetskaya, C. Richard, S.V. Patsaeva, O.A. Trubetskoj. *Spectrochim. Acta — Part A: Mol. and Biomol. Spectr.*, **238** (5), 118450 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2020.118450