

УДК 629.127.4+681.518

# ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЯПОНСКОГО МОРЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПАКТНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА

**Д.Д. Каплуненко, В.Б. Лобанов,  
П.Я. Тищенко, А.Ю. Лазарюк,  
В.И. Звалинский**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева  
Дальневосточного отделения РАН<sup>1</sup>

Рассматриваются проблемы и возможности применения ультрафиолетового (УФ) спектрофотометра MBARI-ISUS V3 для определения концентрации биогенных элементов в морской воде *in situ*. В данной работе анализируется распределение концентрации нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ), растворенных в морской воде, при зондировании до глубины 1000 м. Временные зависимости концентрации нитратов при вертикальном зондировании были преобразованы в вертикальные профили по глубине с использованием данных гидрологических зондов фирмы «SeaBird» (серия SBE), совместно с которыми в автономном режиме выполнялось зондирование УФ спектрофотометром. Полученные результаты сопоставлялись с данными лабораторных химических анализов, выполненных в экспедициях при использовании MBARI-ISUS. Измерения с использованием методов УФ спектрофотометрии *in situ* и их анализ позволяют получать новую информацию о тонкой структуре вертикального распределения нитратов и по-новому интерпретировать происходящие в море продукционные процессы.

## 1. Введение

Исследование состояния морских экосистем, и в частности абиотических факторов, определяющих их динамику, является важной задачей современной океанографии. Повсеместная эвтрофикация эстуариев рек и прибрежных акваторий требует экспрессных массовых измерений биогенных элементов (нитратов, нитритов, фосфатов,  $\text{CO}_2$ , кислорода и др.) для оперативной

оценки состояния вод и угрозы формирования гипоксии [1], развитие которой приводит к серьезным негативным последствиям для экосистемы. Используемые в большинстве случаев методы отбора проб воды и последующего лабораторного определения ее химического состава весьма трудоемки, что затрудняет проведение массовых измерений. Кроме того, эти методы не могут быть использованы для измерений *in situ*. В связи с этим в последнее время началось промышленное производство приборов достаточно высокого качества для измерений ряда биогенных элементов среды *in situ*. К таким приборам относится подводный зондирующий УФ спектрофотометр, разработанный Научно-исследовательским институтом аквариума залива Монтерей MBARI-ISUS

V3 (Monterey Bay Aquarium Research Institute, In Situ Ultraviolet Spectrophotometer, ISUS, модификация 3) и производимый компанией «Satlantic Inc.» (рис. 1). Данный прибор, как утверждают его создатели, способен измерять содержание нитратов с точностью около 2 мкМ, воспроизводимостью 0,05 мкМ и временем сканирования менее 1 с [2].

Выбор методов УФ спектрофотометрии для выполнения наблюдений *in situ* за содержанием в морской среде растворенных неорганических компонентов обусловлен их способностью поглощать свет в УФ области спектра в диапазоне длин волн < 280 нм [3]. Спектр поглощения этих веществ приведен на рис. 2.



Рис. 1. Общий вид УФ спектрофотометра (вверху – спектрофотометр ISUS V3, внизу – блок питания для спектрофотометра) [7]

<sup>1</sup> 690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43; e-mail: dimkap@poi.dvo.ru

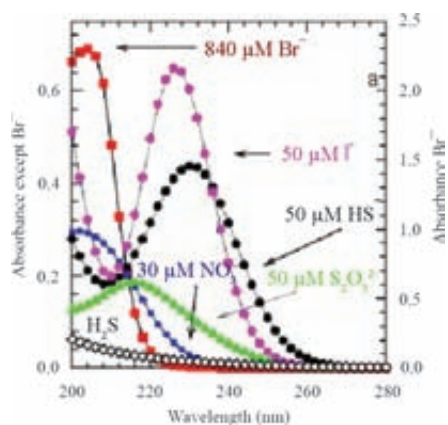


Рис. 2. Спектры поглощения бромидов, бисульфидов, нитратов и нитритов в концентрациях, типичных для морской среды. Каждая из солей при измерении эталонного спектра растворялась в обессоленной воде. Левая ось соответствует спектру поглощения бромидов, правая – для всех остальных солей [5]

В нашей работе обсуждается опыт применения компактного спектрофотометра ISUS при вертикальном профилировании, которое выполнялось в северо-западной части Японского моря в рейсах на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 2009–2010 гг.

## 2. Методы измерений и данные для анализа

Принцип работы прибора ISUS представляется следующим образом. Объем воды в измерительной ячейке облучается УФ светом дейтериевой лампы с помощью оптических волокон (рис. 3). Пройдя через образец воды, луч света отражается от зеркала ячейки и, вновь пройдя через объем воды, возвращается на другое оптическое волокно и направляется на спектрограф. Разложенный в спектр свет попадает на экран с набором большого количества фотодиодов, каждый из которых соответствует определенной длине волны. Сканирование по спектру производится последовательным опросом фотодиодов. Спектральное разрешение составляет менее 1 нм, время опроса всех фотодио-

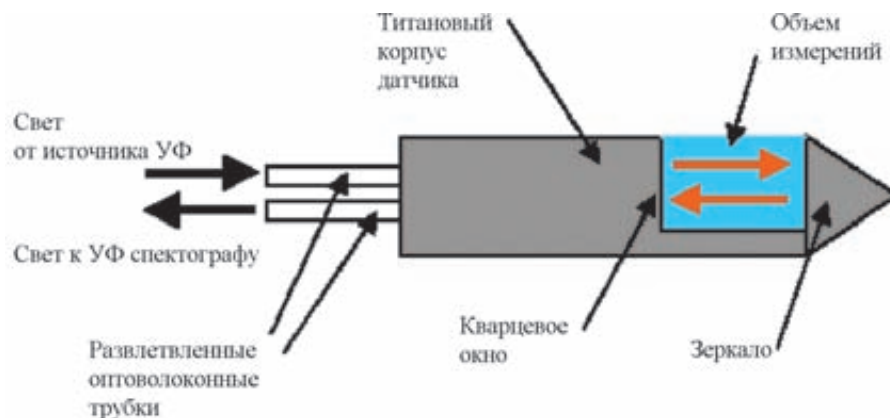


Рис. 3. Ячейка (датчик) для измерения концентрации нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) MBARI-ISUS V3 [7]

дов – менее 1 секунды. Для компенсации возможных изменений интенсивности источника света предусмотрен луч сравнения с отдельным датчиком. В дальнейшем производится компьютерная обработка сигнала измерения и сигнала сравнения [5].

Блок измерений ISUS состоит из четырех главных элементов: источник УФ-света, чувствительный датчик с оптической обратной связью, спектрометр высокого разрешения и экономичный управляющий контроллер с большим объемом памяти для регистрации результатов (рис. 4).

Устройство MBARI-ISUS V3 (рис. 1, 3, 4) позволяет проводить измерения концентрации веществ, поглощающих световое излучение в диапазоне длин волн 200–400 нм [5]. Анализ стандартных спектров поглощения ряда неорганических веществ в морской воде (рис. 2) показывает, что разрешающая способность прибора позволяет проводить измерения концентраций не только нитратов, но и бромидов, бисульфидов, нитритов и других при соответствующей настройке спектрального диапазона прибора. В нашем случае используется настройка, позволяющая измерять только концентрации нитратов (диапазон 200–240 нм).

При этом УФ спектрофотометр использовался для определения нитратов в пределах концентраций от 0,5 до 200  $\mu\text{M}$  с точностью до  $\pm 2 \mu\text{M}$  и воспроизводимостью до  $\pm 0,05 \mu\text{M}$  на глубинах от 0 до 1000 м, согласно [7]. Одной из технических особенностей прибора ISUS является низкая частота опроса датчика (0,5 Герц при стандартной частоте опроса зондов SBE-911 и SBE 9 plus, используемых совместно, в 24 Герц), что связано с необходимостью накопления УФ приемником необходимого количества опросов

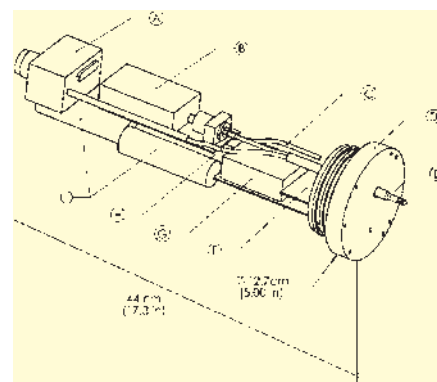


Рис. 4. Блок-схема компонентов ISUS: А – спектрометр; В – источник УФ света; С – оптическое волокно детектора сравнения; D – концевая крышка корпуса высокого давления; E – измерительная ячейка с отражательным зеркалом (показана на рис. 3); F – плата канала сравнения; G – блок контроллера, материнской платы и элемента памяти; H – оптоволоконный кабель от измерительной ячейки (E) к спектрометру (A); I – три литиевые батареи размера DD [5]

для статистически достоверных измерений по всему измеряемому спектру. Для того чтобы данные измерений ISUS соответствовали задаваемому горизонту при совместном зондировании с имеющимся зондом, скорость вертикального зондирования не должна превышать 0,5 м/с. При этом существует необходимость калибровки данных, которая может быть выполнена как в лабораторных условиях при наличии специального раствора безнитратной воды, так и в полевых условиях на основании измерений химического анализа проб из батометров. Нами был выбран способ калибровки по данным химического анализа, таким образом, использовались данные, полученные при зондировании от дна к поверхности. Далее выполнялось преобразование данных из временных отсчетов со значениями нитратов в вертикальные профили на основании данных датчика давления от зонда, опускаемого совместно с ISUS (сам прибор не имеет датчика давления).

В настоящей работе анализируются результаты, по-

лученные при вертикальном профилировании в Японском море в трех рейсах НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 2009–2010 гг., схемы которых приведены на рис. 5. На них видно, что большая часть измерений ISUS проведена в северо-западной части Японского моря, хотя и в разные периоды времени.

Как уже было отмечено, данные зондирования сравнивались с результатами лабораторных методов анализа нитратов. Для этих целей использовался метод Грисса в модификации Бендшнайдера–Робинсона [2] (раскрашивающие реактивы – сульфаниламид и нафтилэтилендиамин). Для восстановления нитратов использовалась батарея из трех медно-кадмиевых редукторов. Стабильность работы редукторов контролировалась ежедневно при пропуске градуировочного раствора ( $[NO_3^-] = 25 \text{ мкМ/л}$ , фон – морская вода).

Такой подход позволил откалибровать получаемые ISUS данные, которые, как было установлено, показывали завышенное содержание нитратов

(как правило, в поверхностных горизонтах). Сравнение дискретных данных лабораторного анализа и значений ISUS, получаемых в тех же точках, приведено на рис. 6. Из него видно, что при данных условиях измерений оказалось достаточно введения линейных уравнений калибровки. Аналогичные результаты были получены в процессе калибровки в работе [6] при изучении апвеллинга и сезонной изменчивости содержания фитопланктона в районе залива Монтерей.

### 3. Обсуждение результатов

Одним из основных результатов, приводимых здесь, оказалось наличие в отдельных профилях нитратов «ступенчатой» структуры, которую невозможно наблюдать при анализе только дискретных данных лабораторных химических измерений воды, отобранных батометрами.

Как видно из рис. 6, б, после выполнения калибровки дискретные данные лабораторного анализа, совпадая с выбранны-

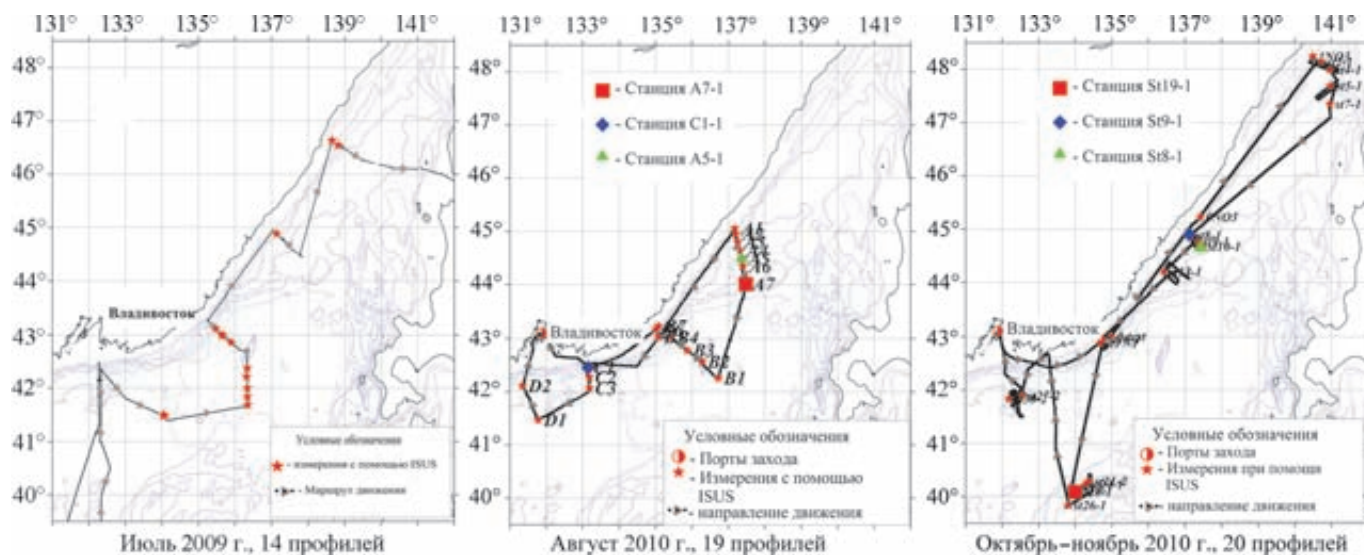


Рис. 5. Схема станций рейсов 2009 и 2010 гг., использованных для анализа содержания нитратов лабораторными и *in situ* методами с учетом количества полученных вертикальных профилей с указанием номеров станций, выделенных цветом на последующих рис. 7, 8

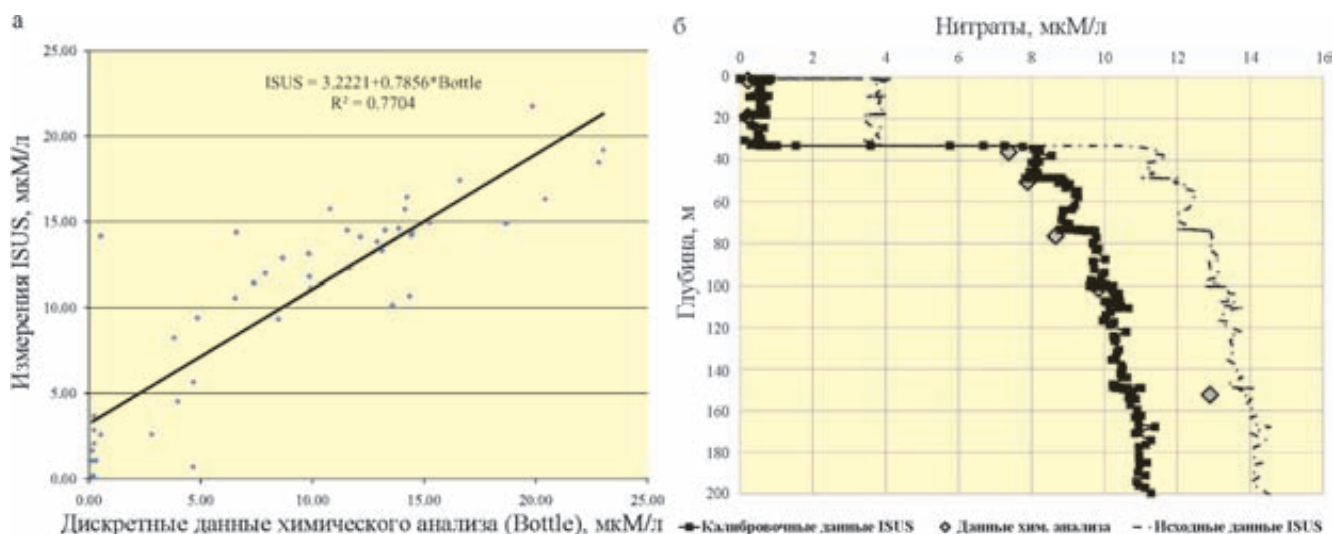


Рис. 6. Сравнение данных, полученных при вертикальном профилировании ISUS и лабораторных анализах нитратов в соответствующих точках (а), и вертикальный профиль нитратов прибора ISUS с точками дискретных лабораторных данных (б)

ми точками вертикальных профилей нитратов, выполненных спектрофотометром ISUS, не учитывают наличие аномалий между этими точками. Такие аномалии нами были названы «ступенчатыми структурами». Таким образом, здесь отмечается резкое изменение концентрации нитратов в виде «ступенчатых структур». Данные аномалии, как будет показано ниже, могут иметь масштаб от десятков до сотен метров и наблюдаться в слоях воды от 50 до 1000 м для северо-западной части Японского моря.

При анализе профилей выяснилось, что в слое водной толщи, лежащем под пикноклином, «ступенчатой структуре» профилей нитратов могут соответствовать обратные им профили кислорода (минимум кислорода – максимум нитратов и наоборот). Тот факт, что с глубиной концентрация нитратов повышается, а кислорода – понижается, является общеизвестным и наблюдается во множестве различных глубинных морских бассейнов, стратифицированных по глубине. Однако ранее не было

отмечено наличия упомянутых «ступенчатых» структур, что, по-видимому, является результатом пока еще сравнительно недавнего использования оборудования, позволяющего собирать данные о вертикальных профилях нитратов и кислорода совместно в режиме реального времени. Также следует отметить, что принципы действия датчика кислорода, используемого в данном исследовании (как правило, SBE-43 компании «Sea Bird»), и спектрофотометра различны, а электрический контакт между ними отсутствует, что может говорить о реальном существовании зарегистрированных ступенчатых структур нитратов и кислорода.

Характерные профили, имеющие ступенчатую структуру, приведены на рис. 7 и выделены красным, синим и зеленым цветами для каждой отдельной станции соответственно. Очевидно, что данные аномалии на профилях кислорода и нитратов не связаны с аномалиями термохалинных характеристик и плотности, так как они имеют различную структуру.

Как видно из рис. 7, аномалии профилей кислорода противоположны аномалиям профилей нитратов (минимум кислорода соответствует максимуму нитратов и наоборот). Концентрация нитратов в поверхностном слое моря падает до нуля, что обусловлено повышенной биологической активностью и, следовательно, большим потреблением биогенных элементов в этом слое. При разрушении пикноклина (так называемого «жидкого дна») в осенний период (рис. 8) может наблюдаться подъем обогащенных нитратами вод в поверхностный фотический слой, что приводит к интенсивному развитию фитопланктона и поднятию его к поверхности в начальной стадии апвеллинга.

Следует отметить, что указанная ступенчатая структура профилей нитратов и кислорода в основном наблюдалась в северо-западной части Японского моря в районах, где происходят процессы вертикального склонового перемешивания вод, или в районах, где могут наблюдаться вихревые мезомасштабные структуры. В данной статье рассмотрены приме-

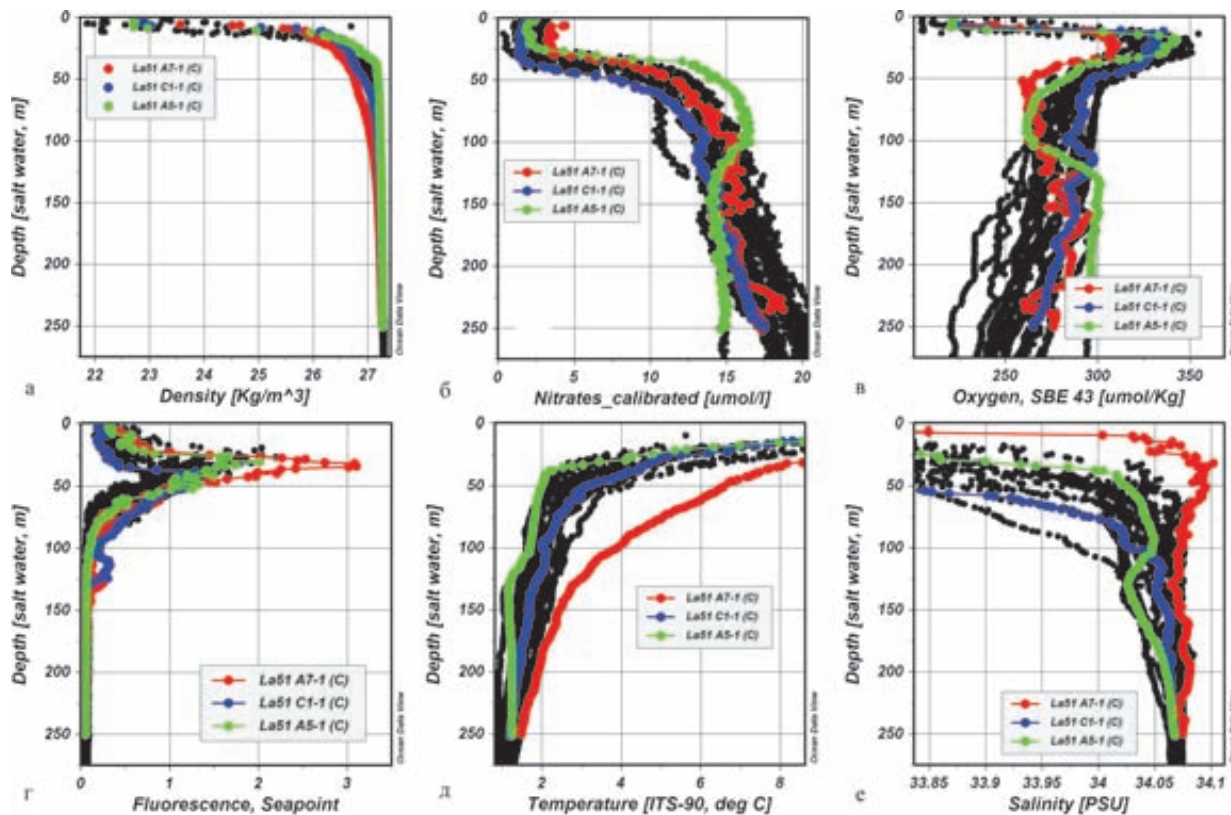


Рис. 7. Пример распределения плотностей: а – морской воды (Density); б – нитратов (Nitrates\_calibrated); в – кислорода (Оxygen, SBE 43); г – хлорофилла (Fluorescence, Seapoint); д – температуры (Temperature); е – солености (Salinity), полученных в рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» №51 в августе 2010 г. на глубинах до 250 м

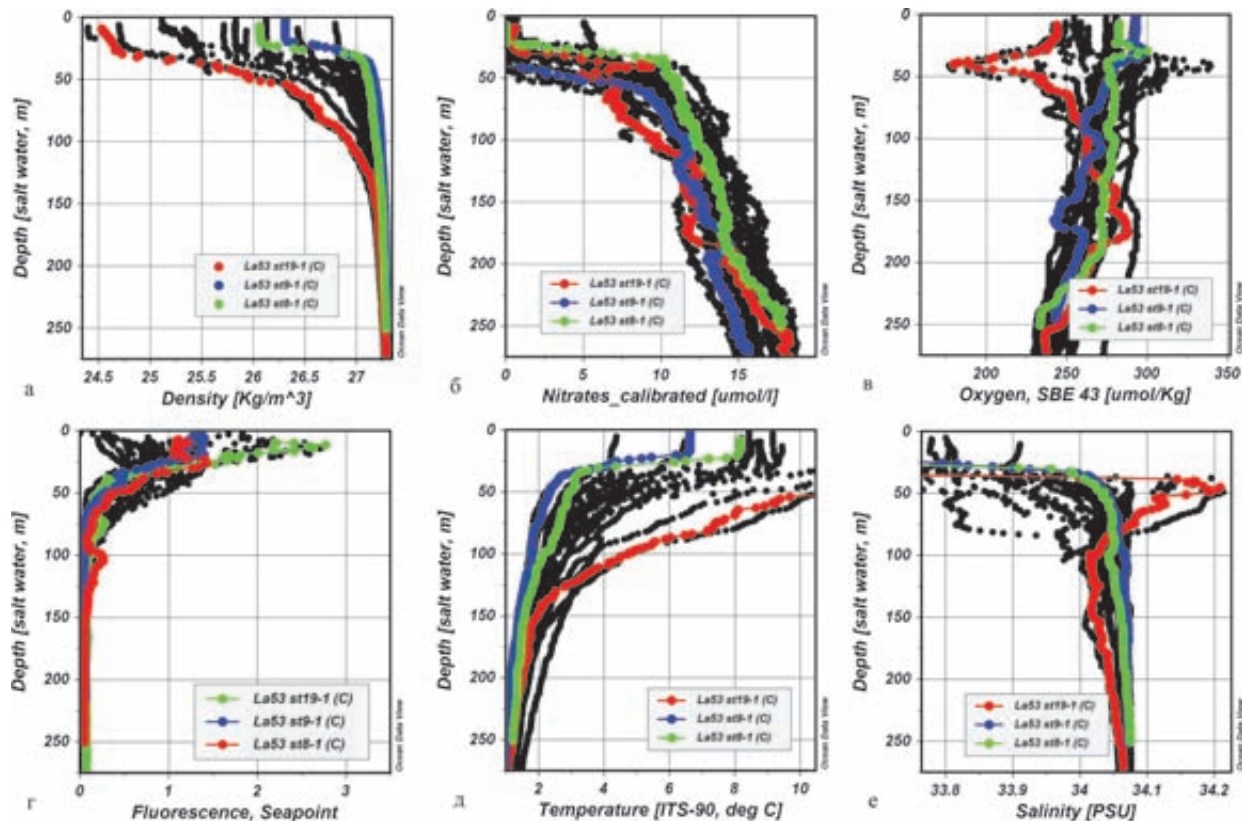


Рис. 8. Пример вертикального распределения плотностей: а – морской воды (Density); б – нитратов (Nitrates\_calibrated); в – кислорода (Оxygen, SBE 43); г – хлорофилла (Fluorescence, Seapoint); д – температуры (Temperature); е – солености (Salinity), полученных в рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» №53 в октябре–ноябре 2010 г. на глубинах до 250 м

ры наличия таких структур в слое от поверхности до 250 м. Подобные структуры могут отмечаться и в более глубоких слоях 250–1000 м (технические характеристики ISUS позволяют выполнять исследования в слоях до 1000 м). Таким образом, наблюдение соответствующих структур может быть связано с проявлением каких-либо динамических процессов в водных массах, относящихся к промежуточным и глубинным слоям северо-западной части Японского моря. При этом взаимосвязь экстремумов вертикальных профилей кислорода и нитратов наблюдается в области, ограниченной сверху пикноклином и отделяющей промежуточные водные массы от поверхностных, а также приповерхностным слоем мак-

симула хлорофилла, интенсивно потребляющим биогенные элементы и выделяющим кислород.

#### 4. Заключение

В целом результаты зондирования показали, что использование спектрофотометра ISUS позволяет получить детальную структуру поля нитратов при вертикальном профилировании, что было невозможным при использовании стандартных методов отбора проб батометрами. При этом анализ данных показывает, что данный прибор позволяет получать новую информацию о структуре водных масс, физических явлениях на глубинах до 1000 м, связанных с обменными процессами в водной толще, и

биогеохимических процессах, протекающих на материковом склоне. Вертикальные профили прибора могут детально демонстрировать события, связанные с вертикальным перемешиванием биогенных элементов, которые могут происходить благодаря как апвеллингу, так и динамике мезомасштабных структур в северо-западной части Японского моря.

Подобное применение прибора ISUS для изучения мезомасштабных интрузий при развитии апвеллинга уже имело место на арктическом шельфе [4] и в заливе Монтерей [6], однако в северо-западной части Японского моря данное оборудование было использовано впервые, показав новые результаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И., Сергеев А.Ф., Волкова Т.И., Колтунов А.М., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г. Сезонная гипоксия Амурского Залива (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2011. Т. 165. С. 108–129.
2. Bendschneider K., Robinson R.I. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water // J. Mar. Res. 1952. Vol. 11, No. 1.
3. Buck R.P., Singhadeja S., Rogers L.B. Ultraviolet absorption spectra of some inorganic ions in aqueous solutions // Analytical Chemistry. 1954. Vol. 26. P. 1240–1242.
4. Christensen J.P., Melling H. Correcting Nitrate Profiles Measured by the In Situ Ultraviolet Spectrophotometer in Arctic Ocean Waters // The Open Oceanography Journal. 2009. Vol. 3. P. 59–66.
5. Johnson K. S., Coletti L.J. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean // Deep-Sea Research. 2002. Vol. 49. Part I. P. 1291–1305.
6. Johnson K.S., Coletti L.J., Chavez F.P. Diel nitrate cycles observed with in situ sensors to predict monthly and annual new production // Deep-Sea Research. 2006. Vol. 53. Part I. P. 561–573.
7. Operation Manual for MBARI-ISUS V3 (2009). Document Number SAT-DN-425. Satlantic Incorporated.

