

Monika Zabłocka

„Zmienność chromoforowych związków organicznych rozpuszczonych w wodach Bałtyku badana metodami spektroskopii fluorescencyjnej”

Rozprawa doktorska opisuje właściwości absorpcyjne i fluorescencyjne rozpuszczonej materii organicznej w rejonie Bałtyku Południowego. W okresie 6 lat, w trakcie 25 rejsów badawczych, zebrano unikatowy zbiór 1 024 widm EEM z rejonu wód zatokowych i przybrzeżnych (WZP – Zatoka Gdańska, Zatoka Pomorska, Zalew Szczeciński, Zatoka Fińska, wody przybrzeżne) oraz wód otwartych południowego Bałtyku (WO). Zebrane dane analizowano przy użyciu równoległej analizy czynnikowej, tzw. modelu PARAFAC, w celu określenia głównych komponentów składowych widm wzbudzenia i emisji fluorescencji rozpuszczonej materii organicznej. Zastosowanie modelu PARAFAC umożliwiło wyodrębnienie 6 głównych grup mieszanin tworzących FDOM – *Fluorescence Dissolved Organic Carbon*. Z przeprowadzonych analiz wynika, że w jakościowym składzie mieszaniny FDOM w wodach południowego Bałtyku przeważają substancje humusowe pochodzenia lądowego i morskiego. Wkład substancji białkowych do całkowitego natężenia fluorescencji FDOM waha się w zakresie od poniżej 10% do 50%. Jakościowy skład FDOM w wodach Morza Bałtyckiego, wyrażony poprzez średnie wartości natężeń fluorescencji zidentyfikowanych komponentów, podlega przemianom w czasie i przestrzeni. Cykliczne zmiany sezonowe wartości natężeń całkowitej fluorescencji DOM, I_{tot} , fluorescencji frakcji humusowej, I_h i frakcji białkowej, I_p , oraz fluorescencji poszczególnych komponentów, I_{C1} - I_{C6} , w Morzu Bałtyckim determinowane są przez czynniki klimatyczne oraz autochtoniczną produkcję DOM przez fitoplankton i jej transformację przez mikroorganizmy. Maksimum natężenia fluorescencji rozpuszczonej materii organicznej przypada na okres zimy i wiosny a minimum na okres jesieni.

Wyniki uzyskane z modelu PARAFAC umożliwiły obliczenie wybranych indeksów spektralnych (HIX, BIX, SUVA, iloraz I_p/I_h) charakteryzujących macierze EEM, w różnych rejonach południowego Bałtyku. Ich analiza wykazała, że w okresie letnim występuje (we wszystkich badanych rejonach) minimum nasycenia rozpuszczonej materii organicznej związkami humusowymi (okresowe minimum wartości indeksu HIX, okresowe maksimum ilorazu I_p/I_h oraz okresowe minimum indeksu spektralnego SUVA). Minimum to jest wynikiem zmniejszonego dopływu rzeczno, zintensyfikowanych procesów fotodegradacji oraz lokalnej produkcji frakcji alifatycznych DOM, w wyniku rozwoju fitoplanktonu/sinic. Przestrzenny rozkład wartości wymienionych indeksów wskazuje, że wody otwartego Bałtyku są uboższe w substancje humusowe i mają w swoim składzie niższy udział związków o dużej ilości pierścieni aromatycznych niż wody zatokowe i przybrzeżne będące pod bezpośrednim wpływem materii organicznej dostarczanej wodami rzecznoymi.

W niniejszej dysertacji ustalono ponadto związki empiryczne pomiędzy natężeniami całkowitej fluorescencji DOM, I_{tot} , fluorescencji frakcji humusowej, I_h i frakcji białkowej, I_p , oraz fluorescencji poszczególnych komponentów macierzy EEM, I_{C1} - I_{C6} , oraz obliczonych indeksów spektralnych a wielkościami parametrów środowiskowych charakteryzujących wody Morza Bałtyckiego pod względem fizycznym, biologicznym i chemicznym. Pozwoliło to określić procesy i warunki środowiskowe kształtujące ilościową i jakościową zmienność rozpuszczonej materii organicznej w Morzu Bałtyckim. Dominującym procesem mającym wpływ na przestrzenny rozkład wartości natężeń fluorescencji prawie wszystkich wyodrębnionych komponentów w gradiencie zasolenia w wodach powyżej stałej halokliny jest konserwatywne mieszanie się wód morskich i rzecznoych o odmiennych właściwościach

optycznych. Jedyne przestrzenny rozkład natężenia fluorescencji komponentu C6 („*tryptophan-like*”) nie jest kontrolowany przez proces konserwatywnego mieszania. Poniżej warstwy halokliny w wodach głębinowych, proces konserwatywnego mieszania się wód zachodzi w odmienny sposób, a natężenie niektórych z wyodrębnionych komponentów może wzrastać wraz ze wzrostem zasolenia. Zaobserwowana anomalia mieszania się wód poniżej halokliny może sugerować wzbogacanie w DOM wód naddennych na skutek jej emisji z wód interstycjalnych osadów dennych.

Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki potwierdzają celowość kontynuacji pomiarów widm macierzy zbudzenia i emisji fluorescencji FDOM w Morzu Bałtyckim. W szczególności istotne jest ustalenie wpływu intensywnych zakwitów fitoplanktonu/sinic na ilościowe i jakościowe parametry optyczne FDOM. Zaprezentowane dane z tylko jednego rejsu (lipiec 2010), który odbywał się w czasie zakwitów sinic sugerują, że cyjanobakterie mogą być znaczącym źródłem FDOM w wodach powierzchniowych. Innym nie rozpoznany zagadnieniem pozostaje wielkość strumienia emisji DOM z osadów dennych do wody naddennej w różnych warunkach tlenowych, oraz skład jakościowy rozpuszczonej materii organicznej wzbogacającej wody naddenne.

Praca znacząco uzupełnia i rozszerza stan wiedzy o spektralnych właściwościach rozpuszczonej materii organicznej w skali regionalnej Morza Bałtyckiego i przedstawia w sposób syntetyczny zjawisko fluorescencji rozpuszczonej materii organicznej w badanym rejonie i jego zastosowanie do opisu cyklu biogeochemicznego ważnej frakcji węgla.