

mgr Violetta Drozdowska

**Badanie zmienności widm fluorescencyjnych
powierzchniowych wód morskich
metodą lidarową**

Rozprawa doktorska

Instytut Oceanologii PAN, w Sopocie

Promotor: dr hab. Tadeusz Król



Sopot 2005

*Serdecznie dziękuję Przyjaciółom,
a zwłaszcza Joasi Szczuckiej i Mirce Ostrowskiej,
za ogromną pomoc i wsparcie,
Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Instytutu Oceanologii PAN
za wszelką życzliwość
podczas wspólnie przeżytych chwil na lądzie i na morzu,
Dziękuję Promotorowi – za słowa otuchy.*

Spis treści

1.	Wstęp - cel i teza pracy	4
2.	Wprowadzenie w problematykę zagadnienia	7
2.1.	Woda morska i jej główne składniki	8
2.2.	Fluorescencja i jej podstawowe parametry	11
2.3.	Fluorescencja wody morskiej i warunkujące ją czynniki środowiskowe	13
2.4.	Ramanowskie rozproszenie światła na molekułach wody	17
2.5.	Charakterystyka stosowanych metod lidarowych	19
3.	Aparatura pomiarowa i metodyka	22
3.1.	Lidarowe pomiary widm fluorescencyjnych <i>in situ</i> wody morskiej	22
3.1.1.	Opis lidarów FLS-12	24
3.1.2.	Użycie rozproszenia ramanowskiego wody do normowania danych z pomiarów lidarowych	29
3.1.3.	Definicja parametru fluorescencyjnego	34
3.1.4.	Charakterystyka ogólna prezentowanych widm fluorescencji wód	35
3.2.	Pomiary grubości filmu olejowego na powierzchni wody	38
3.2.1.	Opis lidarów FLS-UV	39
3.2.2.	Opis metody wyznaczania grubości filmu olejowego na powierzchni wody	42
4.	Wyniki badań eksperymentalnych	44
4.1.	Charakterystyka regionów w których prowadzono pomiary lidarowe	46
4.1.1.	Morze Bałtyckie - południowy Bałtyk	46
4.1.2.	Cieśnina Sund, Kattegat i Skagerrak	56
4.1.3.	Morze Północne	58
4.1.4.	Morza: Grenlandzkie, Islandzkie i Norweskie	58
5.	Klasyfikacja i interpretacja zarejestrowanych widm fluorescencji	63
5.1.	Widma fluorescencyjne wody naturalnej mierzone technikami lidarowymi	63
5.1.1.	Wpływ właściwości optycznych wody na jej widma fluorescencji	67
5.1.2.	Wpływ zaolejenia powierzchni wody na kształt i natężenie widma fluorescencji wody morskiej	70

5.2.	Zmienność widm fluorescencyjnych wody morskiej i korelacje z wybranymi właściwościami optycznymi wody morskiej	75
5.2.1.	Interpretacja zróżnicowania widm fluorescencyjnych wody morskiej	75
5.2.2.	Rozkłady zawartości substancji fluoryzujących w badanych wodach.	88
5.3.	Związki pomiędzy względną koncentracją naturalnych fluoryzujących składników wody morskiej a właściwościami wody.	96
6.	Podsumowanie i wnioski	101
7.	Literatura	107

1. Wstęp - cel i teza pracy

Woda morska oprócz molekuł wody i domieszek soli zawiera szereg składników organicznych pochodzenia naturalnego (fitoplankton oraz detryt) oraz antropogenicznych - powstałych w wyniku działalności człowieka (zanieczyszczenia organiczne, substancje ropopochodne, fenole i ich pochodne). Ilość i skład materii organicznej znajdującej się w górnej, prześwietlonej warstwie wody odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości optycznych wody morskiej.

Żywy fitoplankton, którego miarą może być koncentracja Chlorofilu *a* (Chl *a*), jest najlepszym wskaźnikiem statusu ekologicznego każdego ekosystemu morskiego (Woźniak, 1990). Natomiast rozpuszczone substancje organiczne CDOM (z jęz. ang.: *chromophoric dissolved organic matter* – optycznie aktywna rozpuszczona materia organiczna), powstałe wskutek degradacji produktów roślin i zwierząt pod wpływem działalności bakteryjnej, znajdują się w morzu głównie na skutek transportu przez wody rzeczne. Z powodu dużej stabilności chemicznej wykorzystywane są one do śledzenia wpływu „słodkiej” wody rzecznej do morza (Reuter i in., 1993; Parlanti i in., 1997, 2000). Zanieczyszczenia organiczne wody morskiej mogą wprowadzać chaos w gospodarce tlenowej organizmów morskich i powodować duże zmiany w składzie gatunkowym fitoplanktonu, a nawet katastrofy biologiczne.

Ważne jest określenie wskaźników pozwalających na wykrywanie i wielkość zmian, jakim ulegają ekosystemy morskie. Zmiana jakości wody powodowana zanieczyszczeniami i procesami eutrofizacji jest typowym problemem dotyczącym stref wód przybrzeżnych oraz mórz częściowo zamkniętych. Takim akwenem jest Bałtyk, ulegający oddziaływaniom z bardziej słoną wodą dopływającą z Oceanu Atlantyckiego i wodą słodką dopływającą rzekami, który jest głównym obiektem badań w prezentowanej tutaj pracy.

Fluorescencję molekuł organicznych w ośrodku ciągłym (np. w wodzie) charakteryzują szerokie widma wzbudzenia oraz emisji. Przyczyną tego jest silne oddziaływanie molekuł z otoczeniem i powstanie złożonej struktury stanów wzbudzonych. Ze względu na procesy dyssypacji energii obserwuje się przesunięcie w stronę fal dłuższych widm emisji względem widm absorpcji (wzbudzenia) (Kawski 1992). Znajomość właściwości fluorescencyjnych składników wód morskich (Belin i in., 1993 i 1997; Visser 1984; Yentsch i Yentsch 1979; Broenkow i in 1985; Hilton i in., 1989; Schubert i in., 1989) i analiza indukowanej fluorescencji *in situ* pozwala na określenie wielu organicznych komponentów wód morskich. Zdalnie zarejestrowane, metodą lidarową (LIDAR – z jęz. ang. *light detecting*

and ranging), widma fluorescencji *in situ* wody morskiej mogą być normalizowane poprzez wyodrębniany sygnał rozproszenia ramanowskiego na molekułach wody. Pozwala to na określenie parametru fluorescencyjnego który jest proporcjonalny do koncentracji substancji fluoryzującej (Klyshko i Fadeev, 1978; Hoge i Swift, 1981). Jednoczesne badania zasolenia, temperatury i zaolejenia powierzchni wody oraz uzupełniające pomiary kalibracyjne koncentracji Chl *a* i składu pigmentów fitoplanktonu pozwalają na uzyskanie wielkości zmian biomasy i poznanie właściwości fluorescencyjnych materii organicznej zawartej w powierzchniowej warstwie mórz (Hengsterman i Reuter 1990; Drozdowska i in., 2002; Dudelzak i in., 1991; Brown i in., 1997; Browell 1982; Kaitala i in., 1994; Determann i in., 1994; Patsayeva, 1995 b). Pomiary lidarowe, bezkontaktowe badania laserowo wzbudzanych widm fluorescencji *in situ* wody, usytuowane są pomiędzy tradycyjnymi metodami polegającymi na praco- i czasochłonnych analizach laboratoryjnych pobranych prób wody, a metodami satelitarnymi opartymi na pasywnej teledetekcji widma reflektancji morza.

Pewien obraz zmian właściwości fluorescencyjnych wód bałtyckich oraz cieśniny Sund, Kattegatu i Skagerraku oraz Morza Północnego zawierają prace Babichenko i Poryvkiny (1991; Babichenko i in., 1993, 1999), Reutera (1986), Koblentz-Mishke (1987) i Dudelzaka (Dudelzak i in., 1991). Wyniki dotychczasowych pomiarów lidarowych nie pozwalają na dokonanie uogólnień co do charakteru i zmian jakości wody Morza Bałtyckiego oraz na określenie podobieństw i różnic tych wód w odniesieniu do innych europejskich akwenów morskich. Większość danych z cytowanych wyżej prac odnosi się do małych rejonów Morza Bałtyckiego leżących poza południowym Bałtykiem.

Głównym celem rozprawy jest przedstawienie charakterystyki widm fluorescencyjnych powierzchniowych wód morskich i określenie ich zmienności na tle zmian podstawowych parametrów fizyko-chemicznych wody powierzchniowej (takich jak koncentracja Chl *a*, zaolejenie powierzchni, zasolenie, itd.). Powyższe badania wód różnych europejskich akwenów morskich, a w szczególności wód Morza Bałtyckiego, opierają się na analizie zdalnie zarejestrowanych widm fluorescencyjnych *in situ* wody morskiej oraz uzupełniających pomiarach kalibracyjnych.

Ponadto rozprawa ma na celu określenie względnych zmian ilości i składu naturalnej materii organicznej występującej w warstwie powierzchniowej morza oraz jej rozmieszczenia w zależności od warunków środowiskowych i hydrologicznych. Ponadto na podstawie wyników powyższych badań będzie można określić zasięg występowania wód o podobnej charakterystyce biooptycznej, jak również wpływ obecności zanieczyszczeń olejowych na

rejestrwane w wodach Bałtyku zmiany ilościowe i jakościowe występującej materii organicznej.

Rozprawa obejmuje następujące szczegółowe zadania badawcze:

- Określenie ilości materii organicznej (zawieszanej i rozpuszczonej) w warstwie powierzchniowej morza w oparciu o analizę indukowanych widm fluorescencyjnych *in situ* warstwy powierzchniowej wody morskiej,
- Znalezienie korelacji pomiędzy parametrem fluorescencyjnym chlorofilu *a* (Chl *a*) a koncentracją chlorofilu *a* i określenie rozkładu przestrzennego fitoplanktonu w warstwie powierzchniowej badanych akwenów,
- Określenie różnic występującej rozpuszczonej materii organicznej (CDOM) w różnych akwenach morskich i określenie rozkładu przestrzennego CDOM,
- Określenie występowania naturalnej materii organicznej w warstwie powierzchniowej morza w odniesieniu do warunków środowiskowych (zasolenie i zanieczyszczenia organiczne).

W dalszej części rozprawy zostaną przedstawione:

- Opis techniki pomiaru lidarowego, z wszechstronnym wykorzystaniem parametrów technicznych, w badaniach oceanograficznych,
- Procedura, samodzielnie opracowana, uzyskiwania i analizy widm fluorescencyjnych prezentowanych w niniejszej pracy,
- Doświadczenia mające na celu przebadanie wpływu zaolejenia powierzchni wody na natężenie pasm rozproszenia ramanowskiego oraz fluorescencji pochodzącej od rozpuszczonej materii organicznej (CDOM) i chlorofilu *a* w widmie powrotnym,
- Określenie optymalnych długości fal wzbudzenia i detekcji umożliwiających przeprowadzenie badań środowiska morskiego z uwzględnieniem jego właściwości,
- Dyskusję użycia techniki lidar fluorescencyjnego do jakościowego i ilościowego badania materii organicznej zawieszanej i rozpuszczonej w wodzie (CDOM, chlorofilu *a* i innych pigmentów znajdujących się w fitoplanktonie morskim).

Głównym miejscem badań jest południowy obszar Morza Bałtyckiego, gdzie już od kilku lat autorka wraz ze współpracownikami z Instytutu Oceanologii PAN prowadzi pomiary lidarowe widm fluorescencji warstwy powierzchniowej wody i odpowiednie pomiary kalibracyjne. Ponadto pomiary prowadzono również na wodach cieśnin duńskich oraz Morza Północnego, Norweskiego i Grenlandzkiego, które to akweny objęte były badaniami podczas

dwóch rejsów polarnych AREX 2001 i 2002. Zgromadzony materiał obejmuje zbiór indukowanych widm fluorescencyjnych *in situ* wody morskiej, charakterystyki takich parametrów jak zasolenie, zaolejenie powierzchni wody, koncentracja Chl *a* w powierzchniowej warstwie wody. Indukowane widma fluorescencyjne wody morskiej otrzymywane były przy pomocy lidarów fluorescencyjnych FLS-12 (LDI Ltd., Estonia, Tallin), natomiast wykrywanie i szacowanie zanieczyszczeń odbywało się przy pomocy lidarów FLS-UV, (LDI Ltd., Estonia, Tallin). Wartości temperatury i zasolenia mierzone były sondą CTD (Seabird 9/11+), natomiast kalibracyjne pomiary koncentracji Chl *a* przeprowadzane były metodą fluorymetryczną (Fluorymetr przepływowy M 32 B, Poryvkina i in., 1994; Babichenko i in., 2000) i spektrofotometryczną (Spektrofotometr 4-100, UNICAM, Woźniak i in., 1998).

2. Wprowadzenie w problematykę zagadnienia

Wodę morską charakteryzuje zbiór własności fizyko-chemicznych, które odróżniają ją od innych wód naturalnych. Parametrami fizycznymi charakteryzującymi wodę morską, oprócz gęstości, temperatury i zasolenia, są również rzeczywiste i pozorne właściwości optyczne morza. Rzeczywiste właściwości optyczne wody (*współczynniki osłabiania c , absorpcji a , rozpraszania b oraz objętościowa funkcja rozpraszania światła*) wynikają z fizyko-chemicznych cech naturalnych składników wody morskiej. Natomiast pozorne parametry optyczne morza (*funkcje oświetlenia wektorowego i dyfuzyjnego osłabiania oświetlenia oraz współczynniki dyfuzyjnego osłabiania oświetlenia i współczynnik dyfuzyjnego osłabiania radiacji z dowolnego określonego kierunku, i in.*) kształtowane są poprzez rzeczywiste właściwości optyczne wody oraz przez strumień światła wchodzący z atmosfery do morza. Zbiór tych współczynników charakteryzuje warunki pionowego przepływu energii świetlnej w morzu i stanowi grupę właściwości optycznych charakteryzujących dany akwen i objawiających się w danych warunkach środowiskowych (Dera 2003). Właściwości optyczne wody morskiej opisuje się korzystając najczęściej z modelu *tzw. morza poziomo uwarstwionego*. Zakłada się w nim, że właściwości optyczne morza w płaszczyźnie poziomej na danej głębokości z są stałe i zależą tylko od głębokości z (Jerlov, 1976).

Istnieje szereg klasyfikacji optycznych wód morskich przeprowadzanych w oparciu o różne parametry: optyczne, hydrologiczne i biooptyczne. Klasyfikacje te wykorzystują cechy absorpcyjno-rozpraszające wód (Jerlov 1976) lub wiążą współczynnik osłabiania oświetlenia odgórznego z koncentracją chlorofilu *a* (Woźniak, 1990, 1993). Właściwości

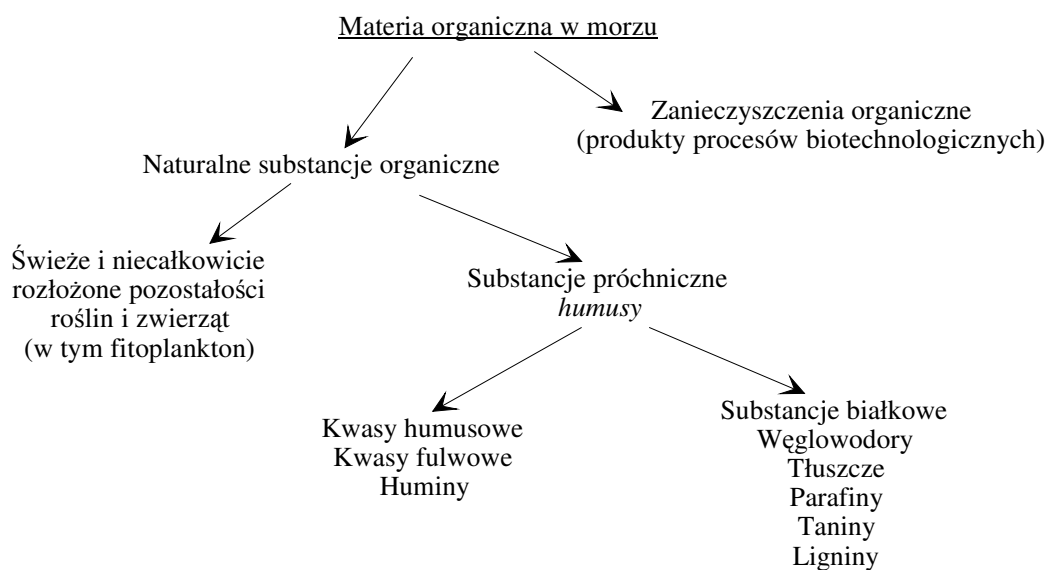
optyczne wód otwartego oceanu (WC1) dobrze skorelowane są z optycznymi domieszkami autochtonicznymi zależnymi od np. koncentracji chlorofilu *a*. W wodach stref przybrzeżnych i morzach zamkniętych – tzw. wodach (WC2) (Morel i Prieur, 1977) - dodatkowo właściwości optyczne związane są z optycznymi domieszkami alochtonicznymi. Taka klasyfikacja wód dzieli akweny wodne na dwa typy WC1 i WC2 (z.j. *ang.* Water Case 1 i 2) i aktualnie jest najczęściej stosowana. Aż 98% objętości wód oceanu światowego stanowią wody typu WC1. Oznacza to, że właściwości optyczne tych wód determinuje głównie fitoplankton, który podlega znanemu rytmowi biologicznemu (Parlanti i in., 1997, 2000; Reuter, 1986; Salyuk i in., 2003). Natomiast właściwości optyczne wód WC2 określają, obok fitoplanktonu, inne składniki niezależne od ilości i fazy wzrostu fitoplanktonu, których obecność spowodowana jest głównie wnoszeniem do morza przez wody rzeczne różnorodnej materii organicznej i nieorganicznej, która ulegając różnym procesom fizycznym, biologicznym i chemicznym powoduje znaczną różnorodność zarówno rzeczywistych jak i pozornych właściwości optycznych wód.

Stąd widać jak istotna dla określenia charakterystyki wody jest znajomość występującej w niej materii (ilości, jakości i rozkładu).

2.1. Woda morska i jej główne składniki

O właściwościach optycznych wód morskich decydują wszystkie składniki znajdujące się w ich górnej, prześwietlonej warstwie zwanej warstwą eufotyczną. Grubość warstwy eufotycznej definiowana jest jako głębokość, do której dociera co najmniej 1% całkowitego oświetlenia padającego na powierzchnię wody. Do składników tych należą przede wszystkim: plankton, rozpuszczona i zawieszona materia organiczna i nieorganiczna, oraz zanieczyszczenia organiczne, (rysunek 2.1).

Fitoplankton będący pierwszym ogniwem łańcucha pokarmowego w środowisku wodnym, stanowi pierwotną bazę pokarmową dla zooplanktonu i innych organizmów wodnych. Uważany jest on za istotny wskaźnik zdrowia i kondycji, w jakiej znajduje się ekosystem wodny. Fitoplankton pełni funkcję zasadniczą w procesie produkcji pierwotnej materii organicznej, czyli w jednym z ważniejszych procesów w przyrodzie - procesie przetwarzania materii nieorganicznej w materię organiczną na drodze fotosyntezy. Dlatego od lat prowadzone są intensywne badania produkcji pierwotnej mórz oraz jej ilościowe oszacowania (m. in. Steeman-Nielsen, 1975; Ficek 2001; Ostrowska 2001; Woźniak i in., 2002 i 2003).



Rysunek 2.1 Skład materii organicznej w wodzie morskiej, w tym fitoplankton. (Babichenko 2001).

W skład materii organicznej fitoplanktonu wchodzi głównie białka (wagowo ok. 50 %) i lipidy (ok. 30-50 %) (Parsons i in., 1977). Natomiast udział pigmentów w składzie materii komórek waha się w granicach od 2 % do 10 % (Koblentz-Mishke, 1987). Pomimo to pigmenty są główną, a praktycznie jedyną grupą absorbentów światła widzialnego decydującą o widmie absorpcji glonów w widzialnym paśmie fal elektromagnetycznych. Wpływ pozostałych składników organicznych na absorpcję promieniowania elektromagnetycznego przez komórki fitoplanktonu uwidacznia się praktycznie w ultrafiolecie (Jerlov, 1976; Dera, 2003). Dzieje się tak, ponieważ pigmenty fotosyntetyczne posiadają zdecydowanie więcej chromoforów optycznie czynnych w obszarze promieniowania widzialnego. Pochłanianie światła przez te pigmenty jest więc ważne nie tylko dlatego, że stymuluje proces morskiej fotosyntezy, ale również istotnie wpływa na właściwości absorpcyjne wód morskich w widzialnym przedziale widma (Woźniak 1993). W skrajnych przypadkach (akweny supereutroficzne) pigmenty fitoplanktonu mogą pochłaniać nawet ok. 50 % energii promieniowania widzialnego wnikającego do akwenu (Kaczmarek i Dera, 1998).

Proces produkcji pierwotnej zachodzi przy istotnym współdziałaniu pigmentów fotosyntetycznych, mających za zadanie przechwycenie światła słonecznego wnikającego do wody, niezbędnego dla procesu fotosyntezy bądź też ochrony przed destrukcyjnym dla cząsteczek chlorofilowych nadmiernym oświetleniem. Wszystkie fotosyntetyczne organizmy, włączając w to fitoplankton (algi i *cyanobakterie*) zawierają Chl *a*. Stąd koncentracja Chl *a* jest uważana za wskaźnik biomasy fitoplanktonu (Parsons i in., 1964; Hoge i Swift 1986; Matorin i in., 2004; Leeben, 2000; Fadeev, 1992; Fadeev i in., 1996). Pozostałe pigmenty

wspomagają proces fotosyntezy zdobywając energię potrzebną do fotosyntezy poprzez pochłanianie fotonów nie absorbowanych bezpośrednio przez Chl *a* (Rudiger, 1980; Rowan, 1989; Woźniak i in., 2000, 2003; Majchrowski i in., 2000; Majchrowski 2001; Ficek i in., 2004; Babichenko i in., 1990 i 2000), ochraniając Chl *a* przed nadmiernym oświetleniem bądź uczestnicząc w procesie transportu elektronów. I tak, najważniejszymi *pigmentami pomocniczymi* wspomagającymi proces fotosyntezy poprzez zbieranie światła są chlorofile, karotenoidy oraz fikobiliny, które pełnią rolę anten. Chlorofile (Chl *b* i Chl *c*) absorbują w zakresie niebieskim i czerwonym widma światła. Najlepiej poznanymi karotenoidami zbierającymi światło są: *Fukoksantyna* i *Peridina*, a fikobilinami: *Fikoerytryna* i *Fikocyjanina*. Karotenoidy absorbują światło zielone, Fikobiliny absorbują światło w niebiesko-zielonym obszarze widma i ponadto posiadają właściwości luminescencyjne (posiadają charakterystyczne wąskie pasma fluorescencji). Rolę *pigmentów ochronnych*, ochraniających chlorofile przed ich destrukcją bądź degradacją pod wpływem intensywnego promieniowania, pełni kilka form karotenoidów. Mechanizm ochronny umożliwia fitoplanktonowi dostosowanie się do gwałtownych zmian pola światła i pozwala na dokonanie tzw. procedur fotoochronnych, tj. zmiany zawartości i składu pigmentów gdy oświetlenie osiąga wartość niebezpieczną dla Chl *a* i może spowodować jego destrukcję (Demers i in., 1991). Kolejną grupę pigmentów absorbujących światło stanowią feopigmenty (Yentsh i in., 1979 i 1985) pełniące funkcje układów pośrednich w procesie transportu elektronów. Energia światła przechwyconego przez *pigmenty pomocnicze* może być użyta w łańcuchu elektronowym aparatu fotosyntetycznego lub też wypromieniowana jako światło fluorescencyjne, w większych długościach fal.

Drugim ważnym parametrem odpowiedzialnym za optyczne właściwości wód jest ilość i skład optycznie czynnej rozpuszczonej materii organicznej CDOM. Według definicji CDOM są to rozpuszczone oraz zawieszone w wodzie substancje organiczne o rozmiarach mniejszych od 0.45 μm . Tylko 30% CDOM jest chemicznie sklasyfikowanych. Stanowią je: węglowodory, aminokwasy i inne zidentyfikowane komponenty. Natomiast pozostałe 70% stanowią niesklasyfikowane chemicznie substancje próchniczne (*humusowe*) dzielone na kwasy próchniczne i fulwowe (Babichenko i in., 1998; Filippova i in., 2001). Jest to mieszanina trwałych, głównie polimerowych organicznych molekuł powstałych wskutek degradacji produktów roślin i zwierząt pod wpływem bakterii. Charakteryzują się one eksponencjalnie rosnącą wartością współczynnika absorpcji ze wzrostem częstotliwości w zakresie od światła widzialnego do ultrafioletu. Z powodu ich dużej stabilności chemicznej i charakterystycznej emisji fluorescencji w świetle niebieskim, przy wzbudzeniu światłem UV,

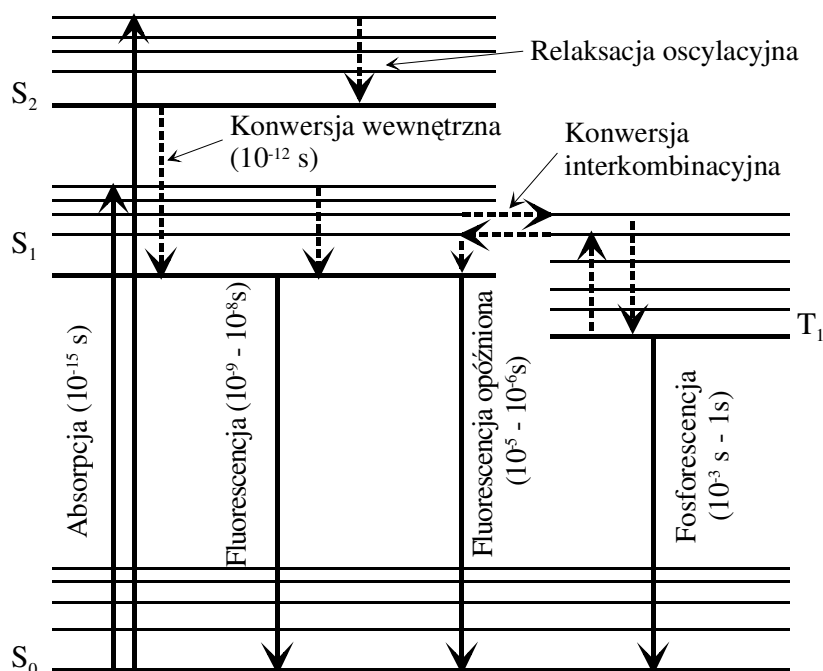
często traktuje się je jako fluorescencyjne znaczniki mas wodnych w badaniach wpływu i mieszania się wód rzecznych z morskimi w strefach brzegowych (Smart i in., 1976; Reuter i in., 1993; Vodacek i in., 1994 i 1995; Fadeev V V, 1999, Fadeev i in., 1999; Dolenko i in., 2000; McKee, 2000; Hansell i Carlson, 2002). Substancje żółte znajdujące się w strefach przybrzeżnych oraz w otwartych wodach morskich mają różne źródła pochodzenia oraz różny skład chemiczny. Jednym ze źródeł pochodzenia CDOM w morzu są docierające rzekami obumarłe organizmy i produkty przez nie wydalone powstałe w glebie i w wodzie gruntowej. Innym źródłem substancji żółtych jest tworzenie się w morzu produktów rozkładu planktonu morskiego. Na potwierdzenie tego w rejonach intensywnych zakwitów fitoplanktonu na Morzu Północnym (Doerffer i Amman, 1984) i na Morzu Śródziemnym (Momzikoff i in., 1992) zarejestrowano zwiększenie się ilości CDOM i jednocześnie intensywniejszą absorpcję światła UV. Ciągłe trwają intensywne badania nad rozróżnieniem właściwości spektralnych charakteryzujących CDOM pochodzenia morskiego i kontynentalnego (Reuter, 1986).

Zanieczyszczenie organiczne środowiska wodnego ciągle wzrasta wraz ze wzrostem stopnia uprzemysłowienia i rozwojem rolnictwa. Związki organiczne zanieczyszczające wodę morską to głównie oleje i inne produkty ropopochodne, fenole i ich pochodne oraz wielocząsteczkowe aromatyczne węglowodory (PAHs), itd. Wrażliwość środowiska morskiego na oleje nie jest jednakowa w każdym rejonie. Najbardziej narażone są strefy brzegowe oraz wypłyca – ławice, których dno gdzieś zasiedlone jest rzadkimi rodzajami flory i fauny, znajdują się tam miejsca tarliskowe, żeruje duża ilość ptaków, prowadzi się intensywne połowy ryb. Stąd istnieje konieczność kontroli zaolejenia powierzchni wody (Visser, 1970; Hengstermann i Reuter, 1990). W Bałtyku głównym źródłem zanieczyszczeń są obszary uprzemysłowione (26% wszystkich zanieczyszczeń), tereny rolnicze (15%). Zgodnie z różnymi oszacowaniami wypadki morskie stanowią od 0,3 % do 40 % całkowitego dopływu, natomiast nieawaryjna aktywność żegluga (zrzuty operacyjne), od 0,3 % do 10 %, i inne (Enckell, 1986; *Industrial...*, 1992; Otremba, 1999).

2.2. Fluorescencja i jej podstawowe parametry

Podstawę eksperymentalną prezentowanej pracy stanowi zjawisko fotoluminescencji, czyli luminescencji wywołanej absorpcją promieniowania świetlnego, w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu. Fotoluminescencję charakteryzują następujące parametry: widma absorpcji i emisji, wydajność fluorescencji, czas połowiczny zaniku świecenia oraz anizotropia emisji.

Procesy jakim ulega molekula po zaabsorbowaniu światła przedstawione są schematycznie na uproszczonym diagramie Jabłońskiego (rysunek 2.2). Układ elektronowych i oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych, typowo dla molekuł organicznych stanowi szerokie pasma energetyczne. W efekcie zaabsorbowania przez molekulę kwantu światła przechodzi ona w stan wzbudzony (obsadzone są stany o większej energii). Absorpcja światła zależy od struktury poziomów energetycznych molekuly. Tak więc i długości fal świetlnych absorbowanych przez molekulę i wydajność tego procesu są reprezentowane przez widmo absorpcji i widmo wzbudzenia. Proces szybkiego przejścia molekuly do stanu podstawowego po wzbudzeniu, któremu towarzyszy emisja światła (S_1 do S_0), jest zwany fluorescencją bądź fluorescencją opóźnioną, gdy zaabsorbowana energia migrowała pomiędzy



Rysunek 2.2 Diagram Jabłońskiego. Schemat poziomów energetycznych i procesów transferu energii w molekułach (S_0 – stan podstawowy, S_1 , S_2 – stany wzbudzone odpowiednio pierwszy i drugi, T_1 – stan metastabilny), procesy bezpromieniste zaznaczone są linią przerywaną a promieniste – linią ciągłą.

różnymi molekułami lub stanami (czas trwania procesu rzędu 10^{-6} - 10^{-8} s), a proces dłuższy (rzędu 10^{-3} s) zwany jest fosforescencją. Rozkład natężenia emitowanego światła (widmo fluorescencji) jest przedstawiany w funkcji długości fal lub liczb falowych. Oprócz przejść promienistych mają miejsce bezpromieniste procesy dyssypacji energii (konwersja wewnętrzna, oddziaływania międzymolekularne).

2.3. Fluorescencja wody morskiej i warunkujące ją czynniki środowiskowe

Zwykle ciała absorbujące energię promienistą posiadają zdolność do fluorescencji. Jest ona uwarunkowana różnymi czynnikami fizycznymi i fizykochemicznymi (temperatura, stan skupienia, stężenie, otoczenie molekuł, domieszki, rozpuszczalnik itd.). Szereg substancji fluoryzuje tylko w bardzo niskiej temperaturze lub podczas zamarzania roztworów (Kawski, 1992; Kęcki, 1998).

Znajomość specyficznych widm fluorescencji naturalnych składników wody morskiej - takich jak pigmenty fotosyntetyczne fitoplanktonu (Tabela 2.I), CDOM i substancje ropopochodne - pozwala na wyizolowanie tych pasm z szerokich widm fluorescencji wody morskiej (Determan i in., 1994). W czystych wodach morskich emisja fluorescencji pochodzi głównie od CDOM i pigmentów fitoplanktonu, stąd wykorzystanie indukowanej fluorescencji pozwala wykrywać te składniki w warunkach naturalnych (Parlanti i in., 1997; 2000; Reuter, 1986; Salyuk i in., 2003).

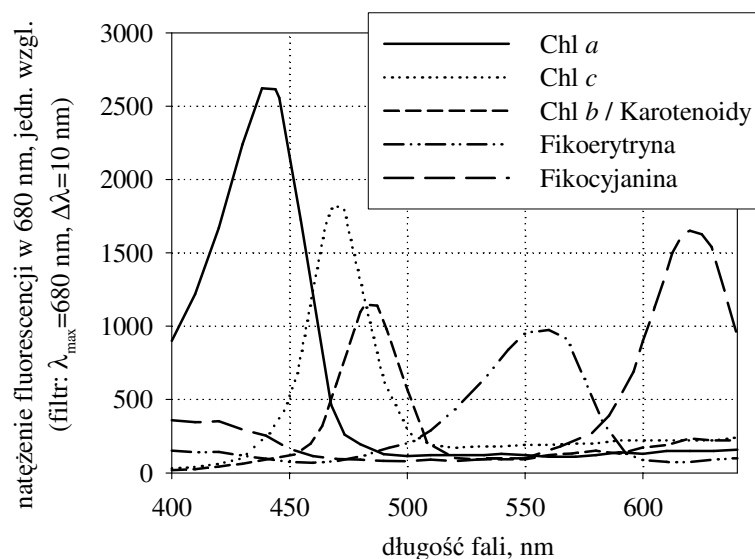
Tabela.2.I. Długości fal odpowiadające maksimum pasm wzbudzenia i emisji fluorescencji głównych pigmentów fitoplanktonu (w oparciu o Yentsch i Yentsch, 1979; SooHoo i in, 1986; Broenkow i in, 1985; Rowan, 1989).

Długość fali światła wzbudzającego, nm	Długość fali światła emisji, nm	Pigment
435-440	680	Chl <i>a</i>
460	680	Chl <i>c</i>
480	680	Chl <i>b</i>
480-530	680	Fukoksantyna Peridina
490-570	570-580, 680	Fikoerytryna
615-630	650, 680	Fikocyjanina

Fluorescencja fitoplanktonu opiera się na zdolności pigmentów fitoplanktonu do absorbowania i emitowania światła o określonych charakterystycznych długościach fal. Widma absorpcji i emisji różnych kultur fitoplanktonu (glonów) różnią się cechami związanymi przede wszystkim ze składem ich pigmentów (chlorofile – Chl *a*, *b* i *c*, fikobiliny – Fikoerytryna i Fikocyjanina, karotenoidy – Fukoksantyna i Peridina) i procesami

wewnętrznego transferu energii świetlnej między pigmentami - od *pigmentów pomocniczych* (anten) do Chl *a* (Yentsch i Yentsch 1979; Broenkow i in 1985). *Pigmenty pomocnicze* nie wykazujące własnej fluorescencji *in vivo* (takie jak: Chl *b*, Chl *c* i karotenoidy) znane są z tego, że energia przez nie absorbowana jest transferowana do Chl *a* i może powodować jego fluorescencję (Hilton i in., 1989). Ponadto feofityny dodatkowo wykazują w świetle widzialnym właściwości fluorescencyjne *in vivo*: *Fikoerytryna* z maksimum emisji w 570-580 nm i *Fikocyjanina* z maksimum w 650 nm. *Pigmenty fotochronne* nie biorą udziału w procesie transportu energii świetlnej do Chl *a* i nie fluoryzują.

Chl *a*, będący podstawowym fluoryzującym pigmentem fitoplanktonu, charakteryzuje się typowym pasmem emisji fluorescencji z maksimum w 680 nm. Widma wzbudzenia jego fluorescencji, przy wzbudzaniu światłem o długościach fal leżących w zakresie widzialnym (400 nm – 640 nm), przedstawiają pasma emisji fluorescencji Chl *a* wzbudzonej bezpośrednio światłem niebieskim i pasma fluorescencji uczulonej wzbudzonej poprzez *pigmenty pomocnicze* - absorbujące fotony światła widzialnego i przekazujące ich energię do Chl *a* (Chl *b*, Chl *c*, karotenoidy i feofityny) (Cerovic i in., 1998; Voet i in., 1999), rysunek 2.3.



Rysunek 2.3 Widma wzbudzenia fluorescencji Chl *a*, uzyskane poprzez wzbudzanie różnych pigmentów fotosyntetycznych (kultur fitoplanktonu) i rejestrowane przy użyciu filtra interferencyjnego ($\Delta\lambda=10$ nm) przepuszczającego światło o długości fali 680 nm.

Kolejnym składnikiem wody morskiej, wykazującym właściwości fluorescencyjne w świetle widzialnym, jest rozpuszczona materia organiczna, CDOM, a w szczególności jej frakcje humusowe (inaczej *substancje żółte* lub *Gelbstoff*). CDOM silnie pochłaniają promieniowanie w zakresie UV i niebieskim. Widmo fluorescencji CDOM pochodzące z

różnych rejonów mórz, wykazuje w zakresie widzialnym zmienność świadcząca o różnorodnej budowie chemicznej poszczególnych związków, zróżnicowanych pod względem struktury wiązań i składu molekuł. Na podstawie opublikowanych wyników laboratoryjnych i badań właściwości fotoluminescencyjnych CDOM znanych jest kilka jej zasadniczych cech: substancje humusowe o wysokiej liczbie molekularnej wykazują przesunięcie widma fluorescencji i absorpcji w stronę długofalową z jednoczesną niższą wydajnością kwantową fluorescencji względem substancji humusowych o niskiej liczbie molekularnej, które charakteryzuje przesunięcie widm w stronę krótkofalową i duża wydajność kwantowa fluorescencji. Co więcej, w wodach przybrzeżnych występują substancje próchniczne o niskiej liczbie molekularnej podczas gdy wody otwarte zawierają substancje próchniczne o wysokiej liczbie molekularnej (Belin i in 1993 i 1997; Patsayeva i in., 2004). Ponadto należy zaznaczyć, że prowadzono badania w Zatoce Pomorskiej w których poszukiwano współzależności pomiędzy widmem absorpcji i fluorescencji. Wyniki tych badań nie potwierdziły w zadowalającym stopniu istnienia takiej zależności, czyli zręby molekuł, które absorbują i które fluoryzują nie są tymi samymi komponentami (Drozdowska i Kowalczuk, 1999).

Z powyższego wynika, że zarówno długość fali odpowiadającej maksimum pasma fluorescencji jak i szerokość widma fluorescencji CDOM mogą być użyte jako wyznaczniki rozkładu masy molekularnej fluoryzującej materii organicznej. Stosując stałą długość fali wzbudzającej spodziewamy się otrzymać widmo fluorescencji o znanym kształcie. Ponadto natężenie fluorescencji (lub parametr fluorescencyjny) lub współczynniki absorpcji bądź osłabiania światła mogą służyć za miarę ilości występujących substancji żółtych.

Wyniki badań wykazały, że skład CDOM ulega przestrzennej i sezonowej zmienności, która konsekwentnie przejawia się zmianami w widmach fluorescencji (Visser 1984; Parlanti i in., 1997; Patsayeva i in., 2001b i 2004). Ponadto badano kilka zewnętrznych czynników takich jak temperatura, kwasowość (pH) i jony ciężkich metali, gdyż podejrzewano, że mogą wpływać na charakterystykę fluorescencji CDOM (Smart i in., 1976; Reuter i in., 1993) i wykazano, że wpływ tych czynników na zmiany kształtu widm fluorescencji jest prawie niezauważalny, natomiast natężenie fluorescencji CDOM zmienia się w zakresie do 10 %.

Zanieczyszczenia organiczne wód morskich to przede wszystkim substancje ropopochodne i pochodne fenolu, czyli związki aromatyczne i wieloskładnikowe. W związku z podobieństwem w ich budowie, widma fluorescencyjne różnych zanieczyszczeń wykazują duże podobieństwo. Procesy mieszania, rozpuszczania, formowania się emulsji, parowania, zachodzenia reakcji chemicznych, itd. mogą powodować zmiany w widmie fluorescencji tych

związków. Zarówno natężenie jak i kształt widm emisji ulega zmianom. Utrudnia to zadanie wykorzystania fluorescencji zanieczyszczeń do ich wykrywania i identyfikowania. Jednakże fluorescencja zanieczyszczeń organicznych powinna być uwzględniona i traktowana jako tło w widmie fluorescencji wody morskiej.

Charakterystyki fluorescencji fitoplanktonu (głównie natężenie fluorescencji) mogą się zmieniać pod wpływem zmian warunków środowiska. Głównymi czynnikami wpływającymi na fluorescencję są dostępność azotu i warunki oświetleniowe (SooHoo i in., 1986; Mitchell i Kiefer, 1988; Johnsen i Sakshang, 1996). Istotny wpływ na fluorescencję fitoplanktonu ma również zawartość fosforu, żelaza, a także zasolenie i temperatura wody (Geider i in., 1993).

Brak azotu (stres azotowy) powoduje spadek koncentracji Chl *a* w komórkach fitoplanktonu i idące za tym zmiany ich właściwości fotoluminescencyjnych. W warunkach braku azotu zauważono spadek koncentracji także pigmentów *fotochronnych*, fosforu i żelaza (Geider i in., 1993). Ponadto w różnych kulturach fitoplanktonowych zaobserwowano zmiany koncentracji pigmentów *pomocniczych* względem Chl *a* (Sosik i Mitchell, 1991; Leeben, 2000). Ponieważ fluorescencja Chl *a* zależy od koncentracji pigmentów, ich właściwości absorpcyjnych, wydajności procesów transportu i konwersji energii fotonów w aparacie fotosyntetycznym (Neori i in., 1988) to zmiany w dostępności związków azotowych wpływają na zmiany charakterystyk fluorescencyjnych fitoplanktonu. Stosunek natężenia *in vivo* fluorescencji Chl *a* do jego koncentracji (tzw. specyficzna fluorescencja Chl *a*) jest miarą stresu fizjologicznego organizmów fitoplanktonowych i stosunek ten rośnie, gdy brakuje azotu lub żelaza (Kiefer, 1973; Geider i in., 1993).

Zmiany warunków oświetleniowych oddziałują na funkcjonowanie aparatu fotosyntetycznego i powodują różne reakcje fizjologiczne komórek (Majchrowski i Ostrowska, 2000). Powoduje to zmiany takich parametrów jak (1) wydajność fluorescencji, (2) rozmiar i upakowanie jednostek fotosyntetycznych, (3) skład i ilość pigmentów oraz (4) skład chemiczny i aktywność enzymów towarzyszących fotosyntezie (Gilstad i in., 1993; Dera, 1995; Majchrowski, 2001).

Badania wykazały, że komórki zaadaptowane do warunków słabego oświetlenia posiadają 3 razy więcej pigmentów niż komórki zaadaptowane do dużego natężenia oświetlenia. Stosunek koncentracji pigmentów pomocniczych do koncentracji Chl *a* zależy od składu gatunkowego fitoplanktonu. Dodatkowo wykazano, że stosunek natężenia fluorescencji Chl *a* do koncentracji Chl *a* jest w przybliżeniu stały dla różnych natężeń oświetlenia (Prezelin, 1982; Mitchell i Kiefer, 1988).

Techniki określania składu pigmentów fitoplanktonu poprzez badanie jego fluorescencji *in vivo* są powszechnie stosowane. Najczęściej wykorzystuje się do tego metodę fluorymetryczną (Yentsch i Phinney 1985; Ostrowska, 2001) zastosowaną dla pobranych z morza próbek wody morskiej lub poprzez zanurzenie fluorymetru w wodzie.

Aby uzyskać informacje o koncentracji pigmentów, na podstawie zarejestrowanych zdalnie widm fluorescencji indukowanej laserem, stosuje się algorytmy pozwalające na przeprowadzenie analizy nachodzących na siebie pasm emisji (Barbini i in., 2001).

2.4. Ramanowskie rozproszenie światła na molekułach wody

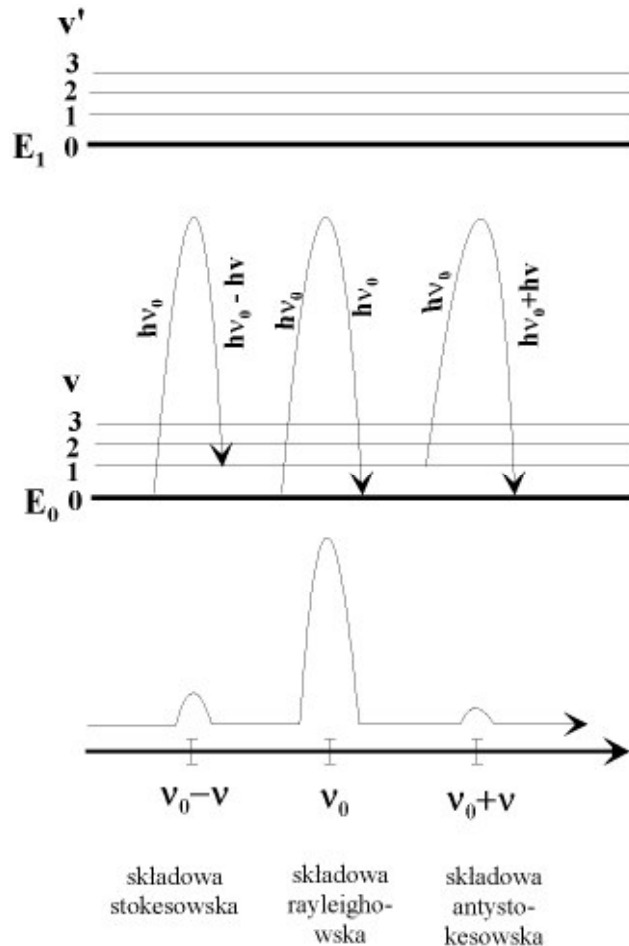
Doświadczalnego odkrycia zjawiska, przewidzianego przez teorię już w 1923 r. z której wynikało, że w promieniowaniu rozproszonym obok fotonów o energii fali światła padającego o energii $h\nu_0$ powinny pojawić się również fotony o częstościach $\nu_0 \pm \nu_R$, dokonał w 1928 r. fizyk hinduski Chandrasekhara Venkata Raman, od którego wzięło ono nazwę (Kęcki, 1998).

Wyjaśnienie procesu powstawania nieelastycznego rozpraszania światła w ośrodku, tzw. rozpraszania ramanowskiego można znaleźć w wielu podręcznikach i publikacjach (Demtröder, 1993; Kęcki, 1998). W rozproszeniu Ramana, część światła padającego o częstotliwości ν_0 ulega absorpcji i reemisji, w rezultacie powstaje światło rozproszone o częstotliwości $\nu_s = \nu_0 \pm \nu_R$, gdzie ν_R jest przesunięciem ramanowskim związanym z energią pochłoniętą najczęściej przez drganie oscylacyjno – rotacyjne molekule. Zjawisko rozproszenia ramanowskiego promieniowania słonecznego na molekułach wody jest procesem wpływającym także na rozkład spektralny podwodnego pola światła w oceanie (Desiderio, 2000; Gordon, 1999).

Na skutek zaindukowania drgającego elektrycznego momentu dipolowego molekule wysyła w przestrzeń promieniowanie rozproszone, którego częstość jest taka sama jak promieniowanie padające. Ten typ rozpraszania nazywa się rozpraszaniem rayleighowskim. Promieniowanie o częstości $\nu_0 - \nu_R$ lub $\nu_0 + \nu_R$ (odpowiednio pasmo stokesowskie i antystokesowskie) powstaje na skutek pochłonięcia przez molekule kwantu energii światła padającego i reemisji kwantu światła, którego energia jest zwiększona lub zmniejszona o energię drgania własnego lub wirtualnego molekule. Znacznie częściej zachodzi dyssypacja części energii światła padającego, w wyniku czego pasmo o częstości $\nu_0 - \nu_R$ w widmie

rozproszonym jest silniejsze od pasma o częstotliwości $\nu_0 + \nu_R$. Proces ten można przedstawić na schemacie poziomów energetycznych molekuly, rysunek 2.4.

Rozproszenie Ramana pochodzące od nieelastycznego rozpraszania światła na molekułach wody, emitowane przez oscylacyjne wiązanie O-H ciekłej wody, przesunięte o



Rysunek 2.4 Schemat przejść ramanowskich i odpowiadające im widmo. E_0 i E_1 – poziomy energetyczne molekuly, odpowiednio podstawowy i wzbudzony, ν i ν' – poziomy oscylacyjne należące do poziomów energetycznych, odpowiednio E_0 i E_1

3418 cm^{-1} względem światła wzbudzającego zależy wyłącznie od współczynników pochłaniania światła przez ośrodek, gdyż koncentracja molekuł wody $n_{w,z}$ jest praktycznie stała. Przekrój czynny molekuł wody na rozpraszanie Ramana również ma wartość stałą. Temperatura i zasolenie modyfikują kształt pasma emisji ramanowskiej, jednak nie mają

znaczącego wpływu na całkowite natężenie całego pasma (Determann i in., 1994; Raimondi i Cecchi, 1995; Gordon, 1999).

Natężenie pasma rozproszenia ramanowskiego jest wyznacznikiem ilości molekuł wody, które rozpraszały fotony światła. Pozwala to wyeliminować wpływ zewnętrznych czynników środowiska (przezroczystość wody, stan powierzchni wody) na sumaryczne widmo powrotne otrzymywane zdalną metodą laserową. Fluorescencja normalizowana względem natężenia rozproszenia Ramana (parametr fluorescencyjny) może być traktowana jako wielkość zależna wyłącznie od wydajności kwantowej fluorescencji substancji fluoryzującej, czyli jej koncentracji i przekroju czynnego na fluorescencję.

2.5. Charakterystyka stosowanych metod lidarowych

Lidary znajdują bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach dotyczących badania środowiska wodnego. Głównymi tego powodami są wysoka czułość oraz możliwości pracy w trybie zdalnym i przeprowadzania szybkich analiz bez konieczności czasochłonnego analizowania pobranych próbek wody. Dodatkowym atutem jest możliwość pracy w trybie ciągłym, który jest niezbędny do wykrywania zanieczyszczeń czy krótko-okresowych odchyleń dotyczących różnych jakościowych parametrów wody.

Ważnymi walorami pomiarów lidarowych są:

- **Impulsy światła** (w zakresie UV i światła widzialnego) są **skolimowane, monochromatyczne i o dużej mocy** - co jest konieczne w przypadku badania pigmentów fitoplanktonowych.
- **Impulsy światła powrotnego są bramkowane czasowo** - co pozwala na rejestrowanie i badanie procesów emitujących światło o dowolnie długim czasie życia.
- **Wpływ atmosfery na rozchodzący się sygnał** jest tak mały, że w warunkach czystej atmosfery w widzialnym zakresie widma i **na niedużych odległościach może być pomijalny**.
- **Otrzymywanie wyników pomiarów w trybie natychmiastowym „real-time”**. Oddziaływania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych występujących w ekosystemie są bardzo różnorodne, złożone i zmienne w czasie. Pomiar lidarowy umożliwia rejestrację chwilowych zmian zachodzących w środowisku wodnym.

- **Możliwość uzyskania dużej ilości informacji z bardzo dobrą dokładnością, z dużej powierzchni wody**, przez systemy lidarowe montowane na pokładach statków, samolotów lub helikopterów.

Jest to bezsprzecznie wszechstronne narzędzie służące badaniom stanu środowiska wodnego oraz stanowi element uzupełniający pomiędzy wynikami uzyskiwanymi metodami satelitarnymi a tymi opartymi na analizach pobranych prób wody bezpośrednio z obszarów objętych badaniami. Między innymi lidar zastosowany został do wykrywania zanieczyszczeń olejowych powierzchni wody poprzez rejestrację osłabionego sygnału rozproszenia Ramana zaolejonej wody względem sygnału referencyjnego pochodzącego od wody czystej (Hengsterman i Reuter, 1990; Piskozub i in., 1997; Piskozub i in., 1998). Prócz tego lidar znalazł zastosowanie do pomiarów głębokości oraz do badania transmisji światła i innych właściwości optycznych wody morskiej poprzez wykorzystanie sygnału powrotnego rozproszonego na różnych głębokościach i rejestrowanego w różnych przedziałach czasowych (Kung i Itzkan, 1976; Hoge i Swift, 1981; Poole i Esaias, 1982). Rejestracja indukowanego laserowo widma powrotnego w kilku pasmach spektralnych znajduje zastosowanie w detekcji i tworzeniu map podpowierzchniowych zakwitów fitoplanktonu, oraz do tworzenia map różnych parametrów hydrograficznych szczególnie dla obszarów, gdzie te parametry zmieniają się dość gwałtownie (Hoge i in., 1988).

Doświadczenia dokonane przy pomocy lidarów dostarczyły dużej ilości danych dotyczących osłabiania światła w wodzie (Bristow i in., 1985), przezroczystości wody (Hoge i in., 1983) i temperatury (Raimondi i Cecchi, 1995) oraz rodzaju zanieczyszczeń chemicznych (Burlamacchi i in., 1983; Dudelzak i in., 1991; Brown i in., 1997; Babichenko i in., 1995 i 1999; Belin i in., 1997), składu pigmentów fitoplanktonu (Browell, 1982; Kaitala i in., 1994), spektralnych charakterystyk rozpuszczonej materii organicznej, CDOM, (Determan, 1994; Patsayeva, 1995b; Drozdowska i in., 2002; Drozdowska i in., 2004) oraz opisu frontów hydrograficznych (Reuter i in., 1993).

Głównym problemem w zastosowaniu zdalnej laserowej metody fluorescencyjnej do badania stanu środowiska morskiego jest konieczność uwzględnienia wpływu wszystkich parametrów środowiska wpływających na fluorescencję pigmentów fitoplanktonu i CDOM. Dane lidarowe powinny być kalibrowane i testowane klasycznymi, bardziej pracochłonnymi metodami laboratoryjnymi, np. metodą spektrofotometryczną lub fluorymetryczną. Odpowiednie procedury pozwalają także na przeprowadzenie ilościowej analizy substancji fluoryzujących z widm fluorescencji. Przekształcenie rejestrowanej

fluorescencji Chl *a* w koncentrację Chl *a* pozwala na uzyskanie parametru będącego ważnym wskaźnikiem zawartości biomasy fitoplanktonu w wodach morskich.

W ostatnich latach rozwijają się już nie tylko metody i techniki przeprowadzania pomiarów zdalnych ale przede wszystkim ich zastosowania do badania różnych specyficznych parametrów ekosystemu morskiego.

Można przy pomocy lidarów dokonywać detekcji nawet znikomej ilości oleju znajdującego się w środowisku wodnym (Dudelzak i in., 1991; Drozdowska i in., 2002) oraz identyfikować substancje i grupy związków zanieczyszczające wody morskie. Ponadto na podstawie analiz sygnału ramanowskiego rozproszenia światła na molekułach wody można ustalić rozkład spektralny współczynnika osłabiania światła (Kung i Itzkan, 1976; Bristow i in., 1981; Poole i Esaias, 1982). Wyznacza się również koncentrację substancji żółtych na podstawie ich fluorescencji (Bristow, 1981; Hoge i in., 1993; Drozdowska i Kowalczyk, 1999). Szacuje się biomasę fitoplanktonu na podstawie fluorescencji pochodzącej od Chl *a* (Browell, 1982; Hoge i Swift, 1983). Ponadto lidar stosuje się w badaniach nad mieszaniem się wód, poprzez śledzenie śladów symulowanych przez rodaminę.

W pomiarach lidarowych fluorescencja jest wyrażana przez parametr fluorescencyjny $F(\lambda_{wzb})$ (Klyshko i Fadeev, 1978; Hoge i Swift, 1981), który jest wprost proporcjonalny do ilości substancji fluoryzującej.

Z analizy zarejestrowanych metodą lidarową widm fluorescencji dużego obszaru powierzchniowych wód morskich uzyskuje się informację pozwalającą na:

- wykrywanie zanieczyszczeń i szacowanie wielkości zaolejenia powierzchni morza (Hoge i Swift, 1980; Hengsermann i Reuter, 1990),
- szacowanie obfitości występującego w wodzie fitoplanktonu (Babichenko i in., 1990; Chekaljuk i in., 1995),
- rozróżnianie zawartej w wodzie rozpuszczonej materii organicznej, CDOM, o różnych źródłach pochodzenia: lądowego i morskiego (Parlanti i in., 1997, 2000).

3. Aparatura pomiarowa i metodyka

W niniejszej pracy wyznaczano ilość występujących w wodzie fitoplanktonu i rozpuszczonej materii organicznej na podstawie rozwiązania lidarowego problemu odwrotnego. Rozwiązanie to jest możliwe w oparciu o uzupełniające pomiary różnych parametrów opisujących właściwości optyczne wody morskiej (np. współczynniki dyfuzyjnego osłabiania oświetlenia odgórnego w wodzie K_d , koncentracja powierzchniowa Chl a). Lidar FLS-12 ma unikalną możliwość analizy ciągłego widma powrotnego w całym zakresie światła widzialnego. Użycie tego lidaru w pomiarach morskich umożliwiło analizę i porównanie właściwości fluorescencyjnych wód z różnych rejonów Bałtyku i kilku akwenów północnych mórz europejskich, różniących się typem wód ze względu na zawartość Chl a i rozpuszczonych substancji organicznych, CDOM. Na bazie otrzymanych wyników uzyskano rozkład przestrzenny koncentracji naturalnej materii organicznej i zanieczyszczeń organicznych w morzu. Przed pomiarami lidar był kalibrowany tak, aby uzyskać optymalne warunki pracy. Pomiary laboratoryjne miały ponadto na celu przeprowadzenie analizy rozkładów natężeń różnych pasm spektralnych występujących we wzbudzanych lidarem widmach fluorescencyjnych różnych rodzajów wód naturalnych i wody pokrytej olejem.

3.1. Lidarowe pomiary widm fluorescencyjnych *in situ* wody morskiej

Impuls laserowy generowany przez lidar przechodząc przez badany ośrodek powoduje wzbudzenie jego składników i ich fluorescencję. Część energii wiązki laserowej zostaje rozproszona. Światło rozproszone elastycznie i nieelastycznie wraz ze światłem fluorescencji ośrodka rejestrowane jest przez system odbiorczy lidaru. Tak zarejestrowany sygnał zwany jest sygnałem odpowiedzi lub sygnałem powrotnym.

Aby stosować techniki pomiarów zdalnych w badaniach właściwości fluorescencyjnych wody morskiej należy rozwiązać kilka problemów wynikających z wpływu czynników środowiskowych na rejestrowany sygnał fluorescencji.

Głębokość penetracji wiązki laserowej, tzw. głębokość efektywna, w czystej wodzie morskiej i oceanicznej jest znacznie większa od głębokości penetracji w wodzie morskiej stref przybrzeżnych i akwenów częściowo zamkniętych. Powodem tego jest absorpcja i rozpraszanie światła laserowego przez zawieszoną i rozpuszczoną materię nieorganiczną i organiczną, znajdującą się w obszarach wód szelfowych. Wielkością charakteryzującą

transmisyjne właściwości wód morskich jest współczynnik osłabiania światła $c(\lambda)$ będący sumą $a+b$ (gdzie $a(\lambda)$ to współczynnik absorpcji, natomiast $b(\lambda)$ to współczynnik rozpraszania światła przez ośrodek jakim jest woda morska), (Dera, 2003; Exton i in., 1983). W najczystszych wodach naturalnych, np. w morzach otwartych i oceanach, osiąga on minimalne wartości w okolicach $\lambda = 470$ nm, natomiast w wodach przybrzeżnych i zatokowych minimum to leży w okolicach $\lambda = 570$ nm. Współczynnik osłabiania odgórnego oświetlenia dyfuzyjnego K_d (opisujący zanik oświetlenia z głębokością) także zmienia się w zależności od rodzaju wód i, podobnie jak współczynnik osłabiania, w otwartych wodach morskich i oceanicznych wykazuje minimum dla $\lambda = 470$ nm. Jednak w wodach tych jego wartość jest o rząd mniejsza niż w wodach przybrzeżnych, gdzie jego minimum występuje dla $\lambda = 570$ nm. Zatem długość fali indukującej fluorescencję wód morskich powinna być ustawiona w pobliżu tego zakresu - optymalnego dla penetracji wody przez wiązkę światła lasera – z uwzględnieniem widm absorpcji badanych składników. Ten zakres długości fal należy uwzględnić przy wyborze długości fali światła wzbudzającego oraz przy analizie wyników bazujących na widmach w całym zakresie widzialnym (Bristow i in., 1981).

Kolejnym problemem spotykanym w badaniach lidarowych jest uzyskiwanie dużych różnic wyników pomiarów natężenia fluorescencji wody w punktach pomiarowych oddalonych od siebie o niewielkie odległości. Różnice te spowodowane są zmianami właściwości czynników zakłócających optykę powierzchni wody (zmiany koncentracji fluoroforów i innych substancji np. zawiesin i rozłożonych organizmów) oraz oddziaływanie atmosfery (obecność aerozolu morskiego, sfalowanie powierzchni wody). W rezultacie sygnał fluorescencji nie zmienia się proporcjonalnie do koncentracji fluoroforu lecz silnie zależy od zmian współczynnika osłabiania światła w wodzie i w atmosferze dla różnych długości fal (wzbudzającej i fluorescencyjnej). Dyskusja dotycząca rozwiązania tego problemu doprowadziła do zastosowania sygnału rozproszenia ramanowskiego wody. Zagadnienie to jest opisane w kilku publikacjach (Bristow i in., 1981; Exton i in., 1983; Hoge i Swift, 1981 i 1986 i wielu innych) a także zostało szczegółowo opracowane i omówione w niniejszej pracy (rozdziały 3.1.2. i 3.1.3).

Ponadto coraz częściej do zdalnej rejestracji fluorescencji *in situ* materii organicznej zawartej w wodzie stosuje się wielokanałowe systemy odbiorcze, składające się z kilku fotoodbiorników, rejestrujących poprzez odpowiednie wąskopasmowe filtry przepuszczające. Uproszczenie to nie pozwala na rejestrację ciągłych widm fluorescencji wody i na obserwację

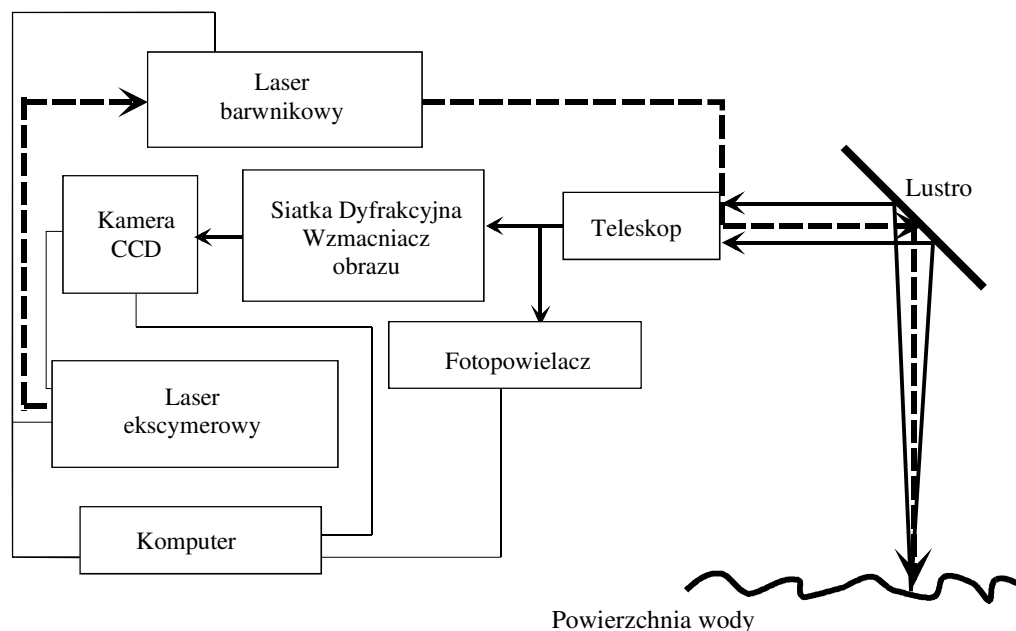
ewentualnych przesunięć maksimów pasm spektralnych i zmian ich szerokości połówkowych. Jednakże popelniane jest ono kosztem zwiększenia rozdzielczości czasowej (czyli zmniejszenia interwałów czasowych) bramkującego układu odbiorczego oraz większej automatyzacji pomiaru i analizy danych (Hoge i in., 1993; Barbini i in., 2003; Reuter i in., 1993).

3.1.1. Opis lidaru FLS-12

Lidar FLS-12 służy do pomiaru indukowanych ciągłych widm fluorescencyjnych wody morskiej. Jest on przeznaczony do zdalnych pomiarów środowiska wodnego i atmosfery w widzialnym zakresie widma. System odbiorczy lidaru składa się z teleskopu i siatki dyfrakcyjnej wraz z wielokanałowym układem rejestracji.

Lidar FLS-12 składa się z następujących części:

- laser ekscymerowy ELI – 130,
- laser barwnikowy DL - LIDAR,
- blok zawierający elektronikę lidaru, teleskop, siatkę dyfrakcyjną i układ odbiorczy.



Rysunek 3.1 Schemat blokowy lidaru FLS-12.

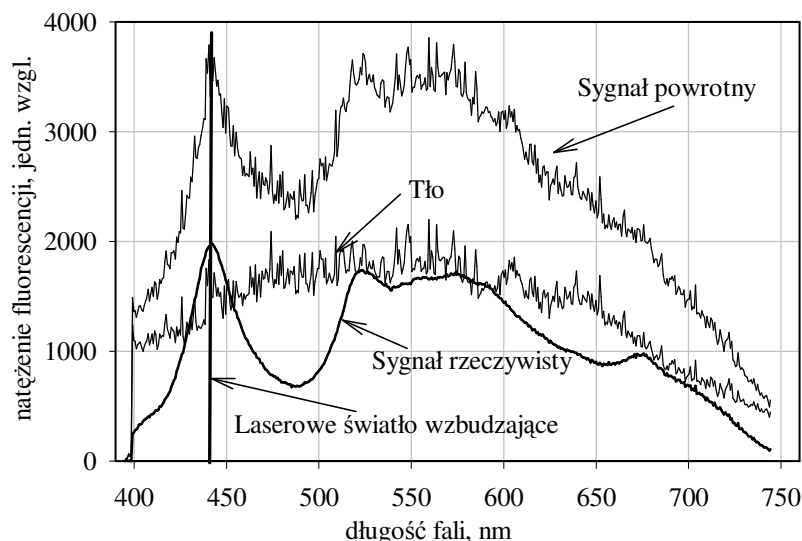
Lasery ekscymerowe, z mieszaniną roboczą „XeCl” (HCl i Xe w N₂), jest źródłem promieniowania ultrafioletowego o długości fali 308 nm (Tab.3.I). Rozbieżność wiązki jest rzędu 5 mrad. Niestabilność energii emitowanej w kolejnych impulsach nie przekracza 10%. Objętość mieszaniny roboczej przewidziana jest na około 1 000 000 impulsów. Gdy mieszanka gazu roboczego jest zużyta energia impulsu spada do 50% energii wyjściowej. W celu przedłużenia pracy lasera bez wymiany gazu istnieje możliwość ustawienia energii impulsu wyjściowego na 60 %, 80 % lub 100 % energii maksymalnej. Laser barwnikowy pompowany jest laserem ekscymerowym. Długość fali emitowanej przez lidar jest wybierana przez dostrojenie siatki dyfrakcyjnej do pasma fluorescencji barwnika i zależy od jego widma fluorescencji. Szerokość generowanej linii światła laserowego jest mniejsza od 0,1 nm. Maksymalny błąd wskazania długości fali jest nie większy niż 0,5 nm, natomiast stabilność dostrojenia 0,05 nm. Wiązka wyjściowa lasera barwnikowego jest kierowana przez pryzmaty kwarcowe wzdłuż osi teleskopu. Sygnał powrotny jest zbierany przez teleskop a następnie na siatce dyfrakcyjnej dokonuje się spektralny rozkład wiązki światła. Wielkość sygnału elektrycznego generowanego przez fotoodbiorniki systemu odbiorczego daje zależność natężenia w funkcji częstotliwości światła.

Układ elektroniczny lidaru umożliwia rejestrację tła, która odbywa się przy wyłączonym pompującym laserze ekscymerowym.

Tabela 3.I Parametry techniczne lidar FLS-12.

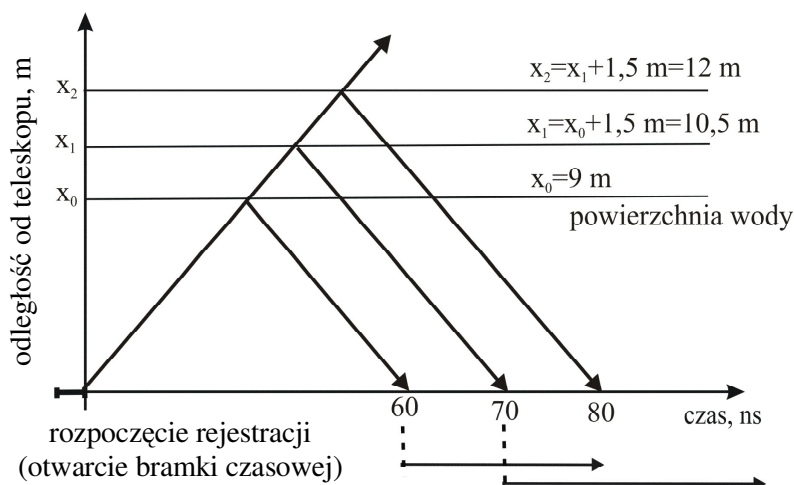
Laser Ekscymerowy ELI - 130	Długość fali emisji	308 nm
	Energia pojedynczego impulsu	do 70 mJ
	Czas trwania impulsu	15 ns
	Częstość impulsów	1 Hz lub 10 Hz
Laser Barwnikowy DL - LIDAR	Zakres przestrajalności	360 – 670 nm
	Rozbieżność wiązki	1 mrad
	Wydajność przetwarzania energii pompującej	> 15%
Teleskop Cassegrain	Długość przekątnej	280 cm
	Długość ogniskowej	635 cm
Układ z siatką dyfrakcyjną	Zakres spektralny	400 – 850 nm
	Rozdzielczość spektralna	0,9 nm
Bramkowana czasowo kamera CCD wraz ze wzmacniaczem obrazu	Ilość kanałów	500
	Wzmocnienie	3000
	Opóźnienie czasowe otwarcia bramki	14 – 990 ns, co 10 ns
	Długość czasu otwarcia bramki	0,2 – 990 μ s co 1 μ s
Komputer	PC	

Rysunek 3.2 przedstawia sposób korekcji tła w sygnale mierzonym. Górna krzywa jest uśrednionym (otrzymywanym zwykle z około 30 do 300 widm) sygnałem powrotnym rejestrowanym przez teleskop, pochodzącym od wzbudzonej laserem wody morskiej i dyfuzyjnego oświetlenia odgórnego i oddolnego. Krzywa środkowa stanowi uśrednione tło (oświetlenie dyfuzyjne) rejestrowane przy wyłączonym laserze i przy takich samych ustawieniach odbiornika i uzyskane z takiej samej ilości widm jak uśredniony sygnał powrotny. Natomiast dolna krzywa to sygnał rzeczywisty pochodzący tylko od wzbudzonej laserem wody morskiej, powstały w wyniku odjęcia tła od sygnału powrotnego. Dalszej obróbce i analizie danych lidarowych poddawane są widma rzeczywiste.

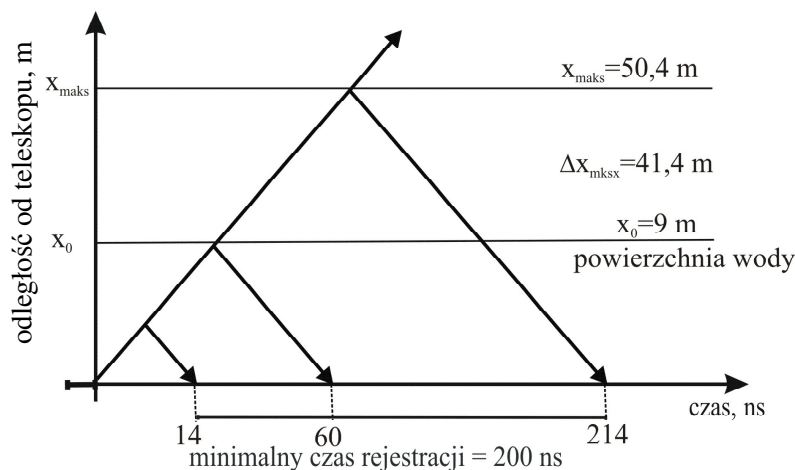


Rysunek 3.2 Sygnał powrotny wody morskiej i tło rejestrowane przez lidar oraz sygnał rzeczywisty powstały w wyniku odjęcia tła od sygnału powrotnego.

Czas rejestracji sygnału powrotnego może być odpowiednio regulowany. Możliwa jest zarówno regulacja szerokości bramki czasowej jak i moment jej otwarcia po impulsie lasera ekscymerowego. Umożliwia to badanie ewolucji czasowej badanego ośrodka dla wybranego zakresu widma. Opóźnienie czasowe pomiędzy impulsem lasera a początkiem rejestracji (otwarcia bramki czasowej) określa głębokość, od której rozpoczyna się pomiar fluorescencji (rysunek 3.3). Natomiast czas trwania rejestracji (szerokość bramki czasowej) określa grubość warstwy wody, z której pochodzi sygnał powrotny (rysunek 3.4). Jeśli czas rejestracji jest



Rysunek 3.3 Pomiar pionowego rozkładu substancji fluoryzującej poprzez rejestrowanie sygnału powrotnego dla różnych czasów opóźnienia otwarcia bramki po impulsie lasera ekscymerowego.



Rysunek 3.4 Pomiar sygnału powrotnego pochodzącego z warstwy o grubości 41,4 m, uzyskiwany przy minimalnych ustawieniach bramki czasowej odbiornika lidar: czas rozpoczęcia (14 ns) i trwania rejestracji (200 ns).

wystarczająco długi, to lidar rejestruje całkowity sygnał pochodzący od całej oświetlanej kolumny wody. Wówczas rejestrowane natężenie w funkcji opóźnienia czasowego, zależne od przezroczystości wody i długości fali pozwala określić grubość warstwy, z jakiej pochodzi całkowity sygnał powrotny. Układ bramkujący sterowany jest impulsami wysokiego napięcia 50–1200 V. Konieczność wytworzenia wysokiego napięcia powoduje opóźnienie czasowe czasu otwarcia bramki (czasową inercję) pomiędzy początkiem impulsu wysokiego napięcia a procesem rejestracji sygnału powrotnego. W tym układzie czasowa inercja wynosi 14 ns, co daje minimalną odległość od której lidar rejestruje sygnał powrotny równą 4,2 m. Minimalna szerokość bramki definiuje rozdzielczość czasowo-przestrzenną odbieranych sygnałów.

Często w pomiarach interesuje nas tylko rozkład przestrzenny całkowitego sygnału powrotnego i wtedy aby zwiększyć czułość układu zamiast kamery CCD stosujemy fotopowielacz. W tym przypadku całkowity ładunek, który przepłynął przez fotopowielacz, jest gromadzony przez 50 ns w odpowiednim kondensatorze. Ten wariant pracy lidar wykorzystywany jest do badań aerozolu merygenicznego (Piskozub, 1990, 1988 i 1986; Zieliński, 2003) i nie będzie w tej pracy opisywany.

Całkowity sygnał w postaci cyfrowej (po konwersji AIC) transmitowany jest za pomocą interfejsów do pamięci komputera, który steruje pracą lidar i przetwarza otrzymane dane. Dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu lidar FLS-12 może pracować zarówno w trybie automatycznym, jak i ręcznym.

Najbardziej newralgicznym punktem układu pomiarowego wymagającym stałego nadzoru jest laser barwnikowy. Składa się on z układu wejściowego wiązki pompującej wraz

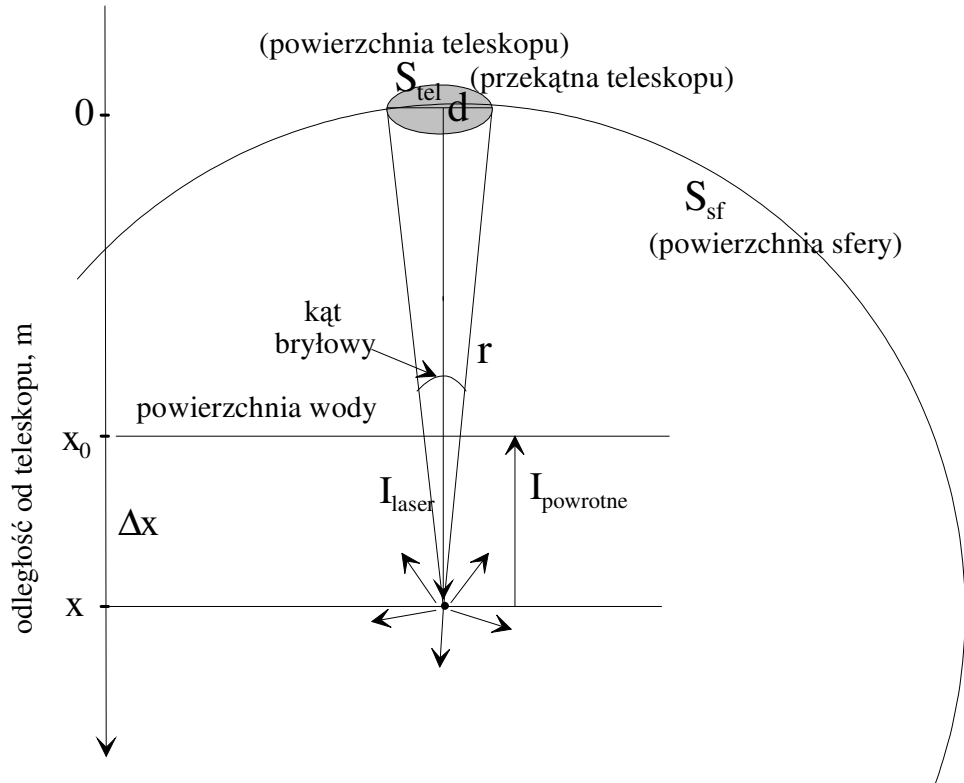
z optyczną linią opóźniającą. Oscylator główny posiada 40 - krotny cztero-pryzmatyczny rozszerzacz wiązki oraz siatkę dyfrakcyjną o 1800 liniach/mm i pracującą w pierwszym rzędzie dyfrakcji. Następną częścią układu jest polaryzator, umiejscowiony pomiędzy głównym oscylatorem a wzmacniaczem. Wzmacniacz zwielokrotnia energię impulsu pochodzącą od oscylatora głównego. Również ważnym elementem jest system kontrolujący bieg wiązki świetlnej umożliwiający optymalne dopasowanie elementów optycznych układu. Barwnik będący substancją roboczą w laserze barwnikowym może być wymieniany przez szybką zamianę kuwet i operacja ta praktycznie nie wymaga dodatkowego dostrajania lasera barwnikowego (Babichenko i Poryvkina, 1991). Najczęściej używanym w prowadzonych pomiarach barwnikiem była kumaryna 120 emitująca światło o długości fali 440 nm, odpowiadające maksimum pasma absorpcji Chl *a*.

Opisany powyżej system jest odporny na wibracje, optycznie szczelny oraz odporny na wpływ warunków środowiska zewnętrznego i w związku z tym można go używać na otwartym powietrzu oraz transportować w różnych warunkach.

3.1.2. Użycie rozproszenia ramanowskiego wody do normowania danych z pomiarów lidarowych

Światło laserowe przechodząc przez warstwę wody jest osłabiane, czyli rozpraszane i absorbowane przez molekuly znajdujące się w środowisku wodnym. Światło zaabsorbowane może być wyemitowane w postaci kwantów fluorescencji lub transformowane w inny rodzaj energii. Światło rozpraszane i emitowane przez molekuly rozchodzi się we wszystkich kierunkach. Lidar rejestruje tylko tę część światła, która trafia z powrotem w pole widzenia teleskopu, rysunek 3.5. Dlatego istotnym parametrem geometrii układu lidarowego jest parametr γ , będący stosunkiem kąta bryłowego, z którego zbierane jest przez teleskop światło powrotne, do pełnego kąta bryłowego (4π). Jest to równocześnie stosunek pól powierzchni teleskopu lidarowego i sfery, w którą rozchodzi się światło, o promieniu równym odległości r pomiędzy cząstką emitującą sygnał powrotny a teleskopem.

$$\gamma = \frac{S_{tel}}{S_{sf}} = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{4\pi r^2} = \frac{1}{16} \left(\frac{d}{r}\right)^2 \propto \frac{1}{r^2} = \frac{1}{x^2} \quad (1)$$



Rysunek 3.5 Schemat geometrii pomiaru lidarowego w badaniach fluorescencji wody morskiej.

Ilość fotonów trafiających do teleskopu maleje z kwadratem odległości r i jest proporcjonalna do powierzchni teleskopu. W poniższych wzorach jako natężenie światła przyjmujemy ilość fotonów padających na jednostkę powierzchni w jednostce czasu. Zatem natężenie fluorescencji I_{fl} wzbudzonej wiązką lasera o natężeniu I_0 wyraża następujące równanie:

$$I_{fl} = I_0 P_{fl} \quad (2)$$

gdzie P_{fl} jest prawdopodobieństwem tego, że padający foton zostanie zaabsorbowany i w wyniku tego pojawi się foton fluorescencji. Prawdopodobieństwo to możemy wyrazić za pomocą przekroju czynnego na fluorescencję σ_{fl} :

$$P_{fl} = \frac{N_{fl} \cdot \sigma_{fl}}{S} = \frac{N_{fl}}{S \cdot dx} \sigma_{fl} dx = n_{fl} \sigma_{fl} dx, \quad (3)$$

gdzie N_{fl} to ilość fluoryzujących molekuł w objętości $dV = S dx$, S - powierzchnia wody oświetlana wiązką lasera, dx - grubość warstwy, n_{fl} - koncentracja fluoryzujących molekuł. Rozpatrujemy sytuację przedstawioną na rysunku 3.5. Do warstwy wody znajdującej się na

głębokości Δx i odległej od źródła światła o x zgodnie z prawem Lamberta-Beera dociera światło o natężeniu:

$$I_0^{\Delta x} = I_0 e^{-(x-x_0)c_l}, \quad (4)$$

gdzie x_0 - jest odległością źródła światła od powierzchni wody, a c_l współczynnikiem osłabiania światła laserowego w wodzie. Z kolei natężenie światła fluorescencji pochodzące od warstwy wody z głębokości Δx w odległości x od teleskopu, zgodnie z prawem Lamberta-Beera dane jest wzorem:

$$dI_{fl}^0 = I_0^{\Delta x} \cdot e^{-(x-x_0)c_{fl}} \cdot P_{fl}, \quad (5)$$

gdzie c_{fl} jest współczynnikiem osłabiania światła fluorescencji. Zatem:

$$dI_{fl}^0 = I_0 e^{-(x-x_0)c_l} \cdot e^{-(x-x_0)c_{fl}} \cdot n_{fl} \sigma_{fl} dx. \quad (6)$$

Natomiast natężenie światła fluorescencji rejestrowane przez detektor będzie dane wzorem:

$$dI_{fl} = \gamma \cdot A \cdot dI_{fl}^0, \quad (7)$$

gdzie γ określa część emitowanych fotonów fluorescencji, które trafiają do detektora (1), a A określa wszelkie inne czynniki wpływające na sprawność detektora. Ostatecznie natężenie światła pochodzącego z warstwy o grubości $\Delta x = (x - x_0)$ rejestrowane przez detektor dane jest wzorem:

$$dI_{fl} = A \cdot \frac{n_{fl} \sigma_{fl}}{x^2} I_0 e^{-(x-x_0)(c_l+c_{fl})} dx. \quad (8)$$

Jeżeli rozpatrujemy wzbudzenie impulsowe to należy uwzględnić czynnik czasowy $e^{-t/\tau}$, gdzie τ jest czasem zaniku fluorescencji. Z uwagi na to, że czas rejestracji jest wielokrotnie dłuższy od czasu zaniku fluorescencji (minimalny czas rejestracji 200 ns) ($t \gg \tau$), (dla Chl a τ wynosi ~ 300 ps przy aktywnych centrach fotosyntetycznych lub ~ 1 ns przy zamkniętych centrach) w dalszych rozważaniach czynnik $e^{-t/\tau}$ będzie pominięty. Natomiast jako natężenie fluorescencji przyjmujemy ilość fotonów zarejestrowanych przez detektor dla określonej liczby impulsów lasera wzbudzającego.

W zdalnych metodach laserowych dla opisu pochłaniania wiązki sygnału powrotnego indukowanego laserem i zarejestrowanego przez system odbiorczy lidar stосуje się zamiast współczynnika osłabiania światła c , efektywny współczynnik osłabiania światła k , gdzie $k = a + \epsilon b$, (a - współczynnik absorpcji, b współczynnik rozpraszania, ϵ jest współczynnikiem geometrycznym układu). Dla wiązki światła skolimowanego, padającego prostopadle do powierzchni wody $\epsilon = 1$ i wówczas $k = c$, a dla $0 < \epsilon < 1$ $k = K_d$

(współczynnik dyfuzyjnego osłabiania oświetlenia) (Bristow i in., 1981). Z uwagi na geometrię stosowanego układu pomiarowego FLS-12 (rysunek 3.1) do analizy danych lidarowych należy używać współczynnika osłabiania c , aczkolwiek w odpowiednich sytuacjach może być on zastąpiony współczynnikiem osłabiania światła dyfuzyjnego.

Natężenie fluorescencji pochodzącej z kolumny wody, o głębokości z , można obliczyć całkując równanie (8):

$$I_{fl}(z) = \int_{x_0}^{x_0+z} dI_{fl} = n_{fl} A \cdot I_0 \int_{x_0}^{x_0+z} \frac{1}{x^2} e^{-(x-x_0)(c_l+c_{fl})} dx. \quad (9)$$

Aby móc porównywać koncentrację powierzchniową Chl a , z koncentracją fluoryzujących molekuł, przyjąć należy założenie, że z jest nieduże. Wówczas dla $z \ll x_0$ można założyć,

że $\left(\frac{1}{x_0+z}\right)^2 \cong \left(\frac{1}{x_0}\right)^2 = const$ w granicach całkowania powyższej całki. Wyłączając ten

czynnik przed znak całki natężenie sygnału powrotnego z warstwy podpowierzchniowej jest dane wzorem:

$$I_{fl,z} = n_{fl,z} \sigma_{fl} \frac{AI_0}{x_0^2} \frac{1}{c_l + c_{fl}} \left(1 - e^{-z(c_l+c_{fl})}\right). \quad (10)$$

W zdalnych pomiarach laserowych istnieją trudności w ustaleniu wartości czynników środowiskowych c_l i c_{fl} , co jest głównym ograniczeniem techniki zdalnej rejestracji. Tak więc założenia związane z interpretacją natężenia sygnału powrotnego dotyczą głównie parametrów σ_{fl} , c_l i c_{fl} . Dyskusję dotyczącą tych problemów oraz próby wyeliminowania tych parametrów można znaleźć w wielu publikacjach (Bristow i in., 1981; Exton i in., 1983). Wynika z nich, że współczynnik osłabiania światła wydaje się być zasadniczo stały co najmniej dla głębokości $2c^{-1}$, gdzie $c = \frac{1}{l}$, c jest współczynnikiem osłabiania światła, a l średnią drogą optyczną fotonów dla rozproszenia lub zaabsorbowania. Z obliczeń Bristowa (Bristow i in., 1981) wynika, że 86,5% kwantów fluorescencji zbieranych przez odbiornik jest emitowanych ze słupa wody definiowanego pierwszą efektywną drogą optyczną. Natomiast 98,2% fluorescencji emitowane jest z pierwszych dwóch długości efektywnej drogi optycznej. Zakłada się również, że przekrój czynny na fluorescencję fluoroforu σ_{fl} jest stały na niewielkich obszarach powierzchni wody. Warunek taki wymaga, aby w tym obszarze stała była proporcja zawartości pigmentów w fitoplanktonie. Podobnie zakłada się, że wartości współczynników osłabiania c_l i c_{fl} są stałe

na niewielkich obszarach powierzchni wody i są niezależne od koncentracji fluoroforu n_{fl} , (np. Chl *a*). Podsumowując, zakłada się, że wartości σ_{fl} , c_l i c_{fl} choć są nieznane, są stałe.

Trudności te można częściowo usunąć dzięki zastosowaniu rozproszenia ramanowskiego wody do kalibracji wartości natężenia fluorescencji wzbudzonej lidarem. Sygnał ramanowski używany jest jako wskaźnik zmian optycznego osłabiania światła. Metoda ta została podana przez Browella, a następnie rozwinięta i zmodyfikowana przez innych badaczy (Barbini i in., 1998 i 2001).

Dzieląc całkowity sygnał fluorescencji pochodzącej z warstwy o głębokości z przez sygnał Ramana pochodzący z tej samej warstwy otrzymamy wyrażenie, które zależy tylko od współczynników osłabiania (c), wydajności fluorescencji i koncentracji substancji fluoryzującej $n_{fl,z}$.

$$\frac{I_{fl,z}}{I_{R,z}} = \frac{1 - e^{-z(c_l + c_{fl})}}{1 - e^{-z(c_l + c_R)}} \cdot \frac{c_l + c_R}{c_l + c_{fl}} \cdot \frac{n_{fl,z} \sigma_{fl}}{n_{R,z} \sigma_R} \cong C \cdot \frac{c_l + c_R}{c_l + c_{fl}} \cdot n_{fl,z} \cdot \sigma_{fl}, \quad (11)$$

gdzie n_R oznacza koncentrację molekuł wody, natomiast σ (z odpowiednimi indeksami) oznacza przekrój czynny na dany proces oraz:

$$C = \frac{1 - e^{-z(c_l + c_{fl})}}{1 - e^{-z(c_l + c_R)}} \approx const. \quad (12)$$

Wyrażenie (11) jest niezależne od mocy lasera, odległości lasera od powierzchni wody, współczynników wydajności oraz innych parametrów środowiska i geometrii układu pomiarowego sensorów – które są takie same zarówno dla $I_{fl,z}$, jak i $I_{R,z}$. Jeśli jednak chcemy wykorzystać równanie (11) do bezpośredniego określania wartości $n_{fl,z}$ uzyskiwanej

przy pomocy pomiarów lidarowych, to stosunek $\frac{c_l + c_R}{c_l + c_{fl}}$ powinien być stały lub zmieniać się

bardzo wolno nawet dla znaczących zmian c_l, c_R, c_{fl} . Rzeczywiście dla danego środowiska wodnego, w którym zmienia się tylko koncentracja materii rozpuszczonej i zawieszanej, ale nie jej charakter (innymi słowy gdy można przyjąć założenie, że stały jest rozkład spektralny

współczynnika c), stosunek $\frac{c_l + c_R}{c_l + c_{fl}}$ będzie stały i niezależny od zmian c_l, c_R, c_{fl} (Bristow i

in., 1981). Dlatego do kalibrowania mierzonych sygnałów rozproszenia elastycznego $I_{l,z}$ i fluorescencji $I_{fl,z}$ można użyć sygnał ramanowski $I_{R,z}$. Wyrażenia unormowane w formie

$\frac{I_{l,z}}{I_{R,z}}$ i $\frac{I_{fl,z}}{I_{R,z}}$ określają własności rozproszeniowe i fluorescencyjne ośrodka, a zatem równanie

(11) można przekształcić i uprościć do następującej postaci:

$$n_{fl,z} = B \frac{I_{fl,z}}{I_{R,z}}, \quad (13)$$

gdzie stała B jest ustalana na podstawie pomiarów *in situ*. Jak pokazane zostanie w dalszej części rozprawy, stała B osiąga różne wartości dla poszczególnych obszarów badanych akwenów morskich oraz wykazuje zmienność sezonową. Zmienność ta wiąże się z występującymi lokalnie różnymi gatunkami fitoplanktonu i molekułami rozpuszczonej materii organicznej (różna wydajność fluorescencji), a także wynikającymi stąd różnymi właściwościami pochłaniającymi światło w wodzie. Wartości ilorazu, w równaniu (13), uzyskane na podstawie analizy lidarowych widm fluorescencji wody morskiej, są miarą koncentracji molekuł fluoryzujących wzbudzanych i rejestrowanych w określonych pasmach spektralnych. Znormalizowanie pasm fluorescencji sygnałem ramanowskiego rozproszenia światła na molekułach wody pozwala pozbyć się wpływu czynników aparaturowych i środowiskowych (ewentualne sfalowanie wody, występowanie aerozolu, lokalne zmętnienie wody itp.) na rejestrowany sygnał powrotny. Przestrzenny rozkład wartości tego ilorazu daje obraz względnych zmian koncentracji molekuł fluoryzujących. Uwzględnienie zaś stałej B pozwala uzyskać informację o rzeczywistej koncentracji molekuł fluoryzujących w wodach powierzchniowych badanych akwenów.

3.1.3. Definicja parametru fluorescencyjnego

Na podstawie otrzymanych widm fluorescencji wody morskiej indukowanej lidarem wyznaczane są rozkłady wartości natężeń sygnałów fluorescencji i rozproszenia ramanowskiego wody. Na ich podstawie otrzymujemy wielkość nazywaną **parametrem fluorescencyjnym**:

$$F(\lambda_{wzb} = 440nm) = \frac{I_{fl}^{dos}}{I_R^{dos}} = \frac{\int_{x_0}^{\infty} I_{fl}(x) dx}{\int_{x_0}^{\infty} I_R(x) dx}, \quad (14)$$

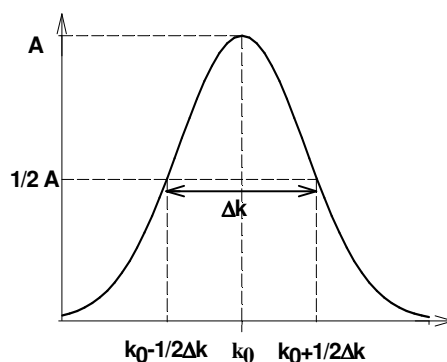
gdzie natężenia I_{fl}^{dos} i I_R^{dos} są równe wartościom pól pod krzywymi opisującymi mierzone natężenia pasm odpowiednio fluorescencji i rozproszenia ramanowskiego wody. Równanie

(14) służy do wyznaczenia parametru fluorescencyjnego (względnej koncentracji) substancji fluoryzującej.

Zatem z widm powrotnych wody morskiej otrzymanych metodą lidarową można obliczyć parametr fluorescencyjny badanej substancji jako stosunek natężenia pasma fluorescencji tej substancji do natężenia pasma emisji rozproszenia ramanowskiego wody. Wartości parametru fluorescencyjnego $F(\lambda_{wzb})$ badanej substancji są proporcjonalne do jej koncentracji (równanie (13)).

3.1.4. Charakterystyka ogólna prezentowanych widm fluorescencji wód

Lidar rejestruje widmo powrotne w zakresie 360 – 760 nm, co w dziedzinie liczb falowych oznacza zakres od 27778 cm^{-1} do 13158 cm^{-1} . Analizie poddawana jest część widma leżąca po stronie stokesowskiej względem linii wzbudzającej czyli w rejonie 22000 cm^{-1} – 13000 cm^{-1} . Na podstawie prób okazało się, że najlepsze przybliżenie krzywej doświadczalnej otrzymuje się przy założeniu, że pasma emisji opisane są za pomocą krzywych gaussowskich. Natężenia pasm emisyjnych substancji fluoryzujących w funkcji liczb falowych opisane są funkcją Gaussa (wykres przedstawiony na rysunku 3.6.):



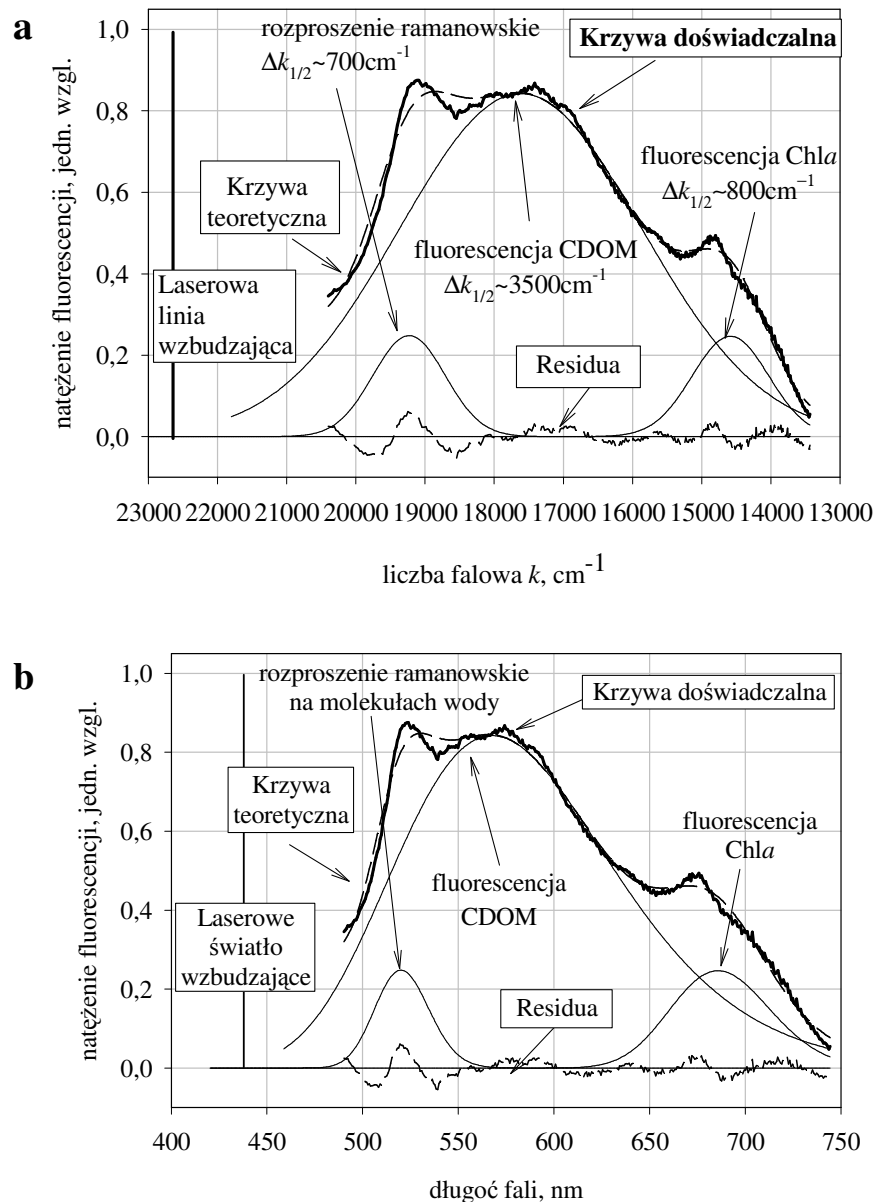
Rysunek 3.6 Funkcja Gaussa o amplitudzie A i szerokości poławkowej Δk .

$$I(k) = A \exp \left[-4 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{k_0 - k}{\Delta k} \right)^2 \right], \quad (15)$$

gdzie $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ jest liczbą falową, a Δk oznacza szerokość poławkową pasma.

Widmo powrotne rejestrowane przez lidar pochodzi od materii organicznej rozpuszczonej i zawieszanej w wodzie i samej wody. Na rysunku 3.7a przedstawiona jest

przykładowa dekonwolucja zmierzonego natężenia sygnału rzeczywistego fluorescencji wody morskiej na składowe gaussowskie odpowiadające fluorescencji CDOM i Chl *a* oraz rozpraszaniu ramanowskiemu światła. Natomiast jakość dopasowania obliczona jest za



Rysunek 3.7 Przykładowy rozkład natężeń fluorescencji wody morskiej zmierzony lidarem FLS-12 i jego dekonwolucja na składowe pasma emisji opisane krzywymi gaussowskimi w dziedzinie liczb falowych (a) i przedstawienie tych pasm w dziedzinie długości fal (b).

pomocą różnicy pomiędzy krzywą teoretyczną i doświadczalną zwaną krzywą residuów. Rysunek 3.7b przedstawia otrzymane składowe widma powrotnego w dziedzinie długości fal.

Sygnal rzeczywisty, czyli krzywą doświadczalną przedstawioną na rysunku 3.7, otrzymuje się w wyniku odjęcia od uśrednionego sygnału powrotnego, uzyskanego z około 30 do 300 widm powrotnych, uśrednionego z tej samej ilości widm - widma tła. Zarejestrowana ilość widm, brana następnie pod uwagę do uzyskania średniego widma, zależy od stanu morza (sfalowanie i spienienie powierzchni). Następnie stosując metodę najmniejszych kwadratów poszukuje się najlepszego przybliżenia krzywych Gaussa do kształtów odpowiadających poszczególnym pasmom w widmie fluorescencji wody morskiej. W pracy prezentowane są widma przybliżone (teoretyczne) do krzywych doświadczalnych i tylko takie, dla których uzyskana norma procedury poszukiwania najlepszego przybliżenia do krzywej doświadczalnej jest zadowalająca, wynosiła powyżej 0,75.

W widmie fluorescencji wody morskiej można wydzielić pasmo rozproszenia ramanowskiego wody, o szerokości połówkowej ok. 700 cm^{-1} , przesunięte względem światła laserowego o stałą wartość 3420 cm^{-1} . Dla wzbudzenia światłem 440 nm przesunięcie to wynosi 79 nm i maksimum pasma Ramana występuje dla fali światła o długości 519 nm . Jak już wspomniano pasmo rozpraszania ramanowskiego służy do normowania natężeń sygnałów powrotnych i dlatego odgrywa ważną rolę w opracowaniu danych pomiarowych. Kalibracja widma fluorescencji wody odbywa się poprzez normowanie natężeń sygnałów poszczególnych pasm do natężenia pasma rozpraszania ramanowskiego scałkowanego po całej swojej szerokości. Przy wzbudzeniu światłem o długości fali 440 nm obok pasma rozproszenia ramanowskiego na molekułach wody występuje pasmo fluorescencji Chl *a*. Chl *a*, zgodnie z tabelą 1.I, może zostać wzbudzony bezpośrednio ($\lambda = 435 - 440 \text{ nm}$) lub poprzez chlorofil *c* ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$), chlorofil *b* ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$) lub karotenoidy (Fucoxantin i Peridinin: $\lambda = 480 - 530 \text{ nm}$). Kolejne pasmo w widmie fluorescencji pochodzi od olejów i substancji humusowych charakteryzujących się charakterystycznymi szerokimi pasmami absorpcji i emisji.

Znając przybliżone wartości parametrów krzywych Gaussa (rysunek 3.6) , tj. amplitudy (A_i) pasm emisji rozpraszania ramanowskiego i fluorescencji, liczby falowe odpowiadające maksimum tych pasm (B_i) i ich szerokości połówkowe (C_i) możemy przedstawić sygnał doświadczalny jako sumę kilku krzywych gaussowskich (16),(17). Krzywą teoretyczną będącą najlepszym przybliżeniem konturu sygnału doświadczalnego otrzymujemy za pomocą dopasowania wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów.

$$y_i = A_i \exp\left(-4 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{x - B_i}{C_i}\right)^2\right) \quad (16)$$

$$f = \sum_i^{i=3} y_i \quad (17)$$

W wyniku dopasowania otrzymujemy zbiór parametrów A_i , B_i i C_i pozwalających wykreślić składowe krzywe gaussowskie. Następnie obliczane są pola powierzchni pod wykreślonymi krzywymi gaussowskimi, w funkcji liczb falowych, które służą do normowania widm oraz obliczania parametrów fluorescencyjnych substancji fluoryzujących (CDOM i Chl *a*).

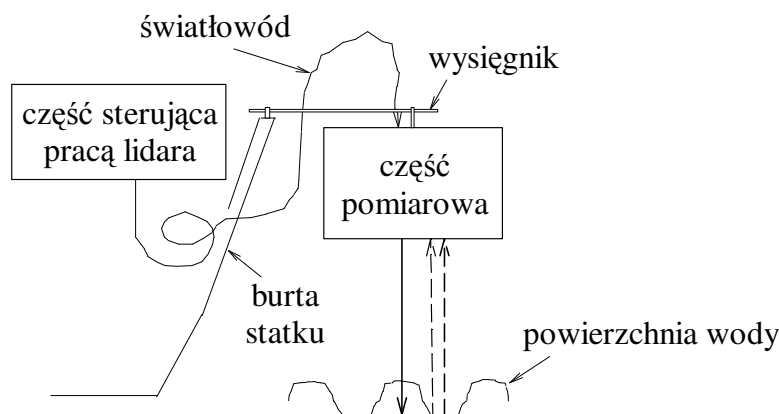
3.2. Pomiary grubości filmu olejowego na powierzchni wody

Istnieją różne przyczyny występowania zanieczyszczenia olejowego w środowisku wodnym. Procentowy udział zanieczyszczeń olejowych w Morzu Bałtyckim podał Enckell (1986). Typowa koncentracja zanieczyszczenia olejowego zmienia się znacząco w zależności od odległości od źródła zanieczyszczenia i waha się od około 1 części na milion (ppm – ang.: parts per milion) w wodach otwartych do kilku ppm w wodach powierzchniowych mórz zamkniętych (Morze Bałtyckie) aż do dziesiątek ppm w obszarach o intensywnej żegludze.

W badaniach nad oszacowaniem i identyfikowaniem zaolejenia powierzchni morza znalazło zastosowanie kilka metod lidarowych wykorzystujących sygnał powrotny z charakterystyczną fluorescencją oleju (Patsayeva, 1995a) oraz osłabienie wiązki światła Ramana wody na filmie olejowym (Hengstermann i Reuter, 1990; Piskozub i in., 1997 i 1998). Ponadto istnieją algorytmy, które stosują stosunek amplitud dwóch pasm tworzących pasmo Ramana wody do wykrywania i badania właściwości fluorescencyjnych olejów (Patsayeva i in., 2001). Metody fluorymetryczne pozwalają na rozróżnienie oleju od CDOM na podstawie charakterystycznego dla olejów poszerzenia i przesunięcia w stronę niebieską pasma fluorescencji – występujących pod wpływem dużego natężenia promieniowania wzbudzającego (Patsayeva i in., 1997). Ponadto różne są czasy życia fluorescencji różnych olejów (smarne 1 – 3.5 ns, rafinowane 3.5 – 8 ns) i CDOM (4 ns dla wzbudzenia 450 nm i 5 ns dla 550 nm), (Patsayeva i in., 2004).

3.2.1. Opis lidarów FLS-UV

Lidar FLS-UV przeznaczony jest do zdalnej detekcji i pomiaru grubości filmów olejowych na powierzchni wody, rysunek 3.8. Tabela 3.II przedstawia jego wybrane parametry techniczne.

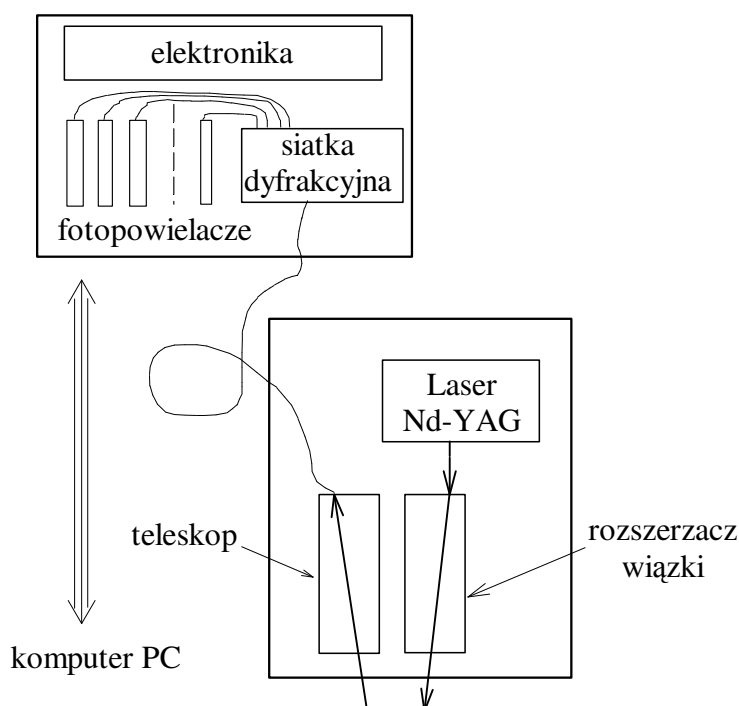


Rysunek 3.8 Ogólny schemat blokowy lidar: blok pomiarowy przymocowany jest do końca wysięgnika zamocowanego na burcie statku; część sterująca – w laboratorium, we wnętrzu statku.

Zasada działania tego lidar jest następująca. Światło impulsu laserowego indukuje fluorescencję filmu olejowego znajdującego się na powierzchni wody i częściowo zostaje ono rozproszone elastycznie i nieelastycznie na cząsteczkach wody. Zatem w wiązce światła powrotnego znajduje się światło fluorescencji oleju i światło rozproszone.

Układ detekcji rejestruje tylko kilka wybranych pasm spektralnych. Lidar składa się z dwóch części. W pierwszej części, zamkniętej hermetycznie, znajduje się laser Nd-YAG, ekspander wiązki laserowej, teleskop odbiorczy i elementy elektroniki sterującej. Światło wchodzące do teleskopu odbiorczego transmitowane jest światłowodem do drugiej części układu. Znajduje się tutaj siatka dyfrakcyjna i układ fotopowielaczy z zasilaczami wysokiego napięcia, konwertyory analogowo-cyfrowe i elektroniczne elementy układu synchronizacji. Na siatce dyfrakcyjnej zachodzi spektralny rozkład widma powrotnego w zakresie 290 – 540 nm. Natężenia wybranych pasm spektralnych (6 kanałów) są następnie rejestrowane przez fotopowielacze.

Laser Nd-YAG pracuje w układzie generatora impulsów gigantycznych dając światło o długości fali 1024 nm o energii impulsu 30 mJ i czasie trwania 15 ns. Układ dwóch kryształów KTP, podwajających częstotliwość daje 4-tą harmoniczną o długości fali 266 nm. Następnie wiązka światła przechodzi przez komórkę wypełnioną wodorem utrzymywanym pod wysokim ciśnieniem, w której zachodzi ramanowskie przesunięcie długości fali emisji do 299 nm. Dalej wiązka tego światła zostaje rozszerzona, przez układ pryzmatów (ekspander) i jest skierowana na powierzchnię wody, rysunek 3.9.



Rysunek 3.9 Schemat blokowy budowy lidaru FLS-UV.

Oś ekspandera kierującego wiązkę wychodzącą z lidaru i oś teleskopu zbierającego sygnał powrotny są ustawione pod kątem, który umożliwia przeprowadzanie pomiarów w odległości od 2 m do 10 m od przyrządu. Natężenie sygnału powrotnego rejestrowane jest przez układ 6 fotopowielaczy tylko dla wybranych ściśle określonych pasm o szerokości 5 nm. Światło zebrane przez teleskop ulega dyfrakcji na siatce dyfrakcyjnej i następnie z odpowiednich jej obszarów zbierane jest przez światłowody i kierowane do fotopowielaczy. Pierwszy fotopowielacz (pierwszy kanał) rejestruje natężenie światła które uległo rozproszeniu rayleighowskiemu (długość fali światła padającego 299 nm), kolejne fotopowielacze (kanały 2, 3, 4) rejestrują lewe ramię (323 nm), maksimum (333 nm) i prawe

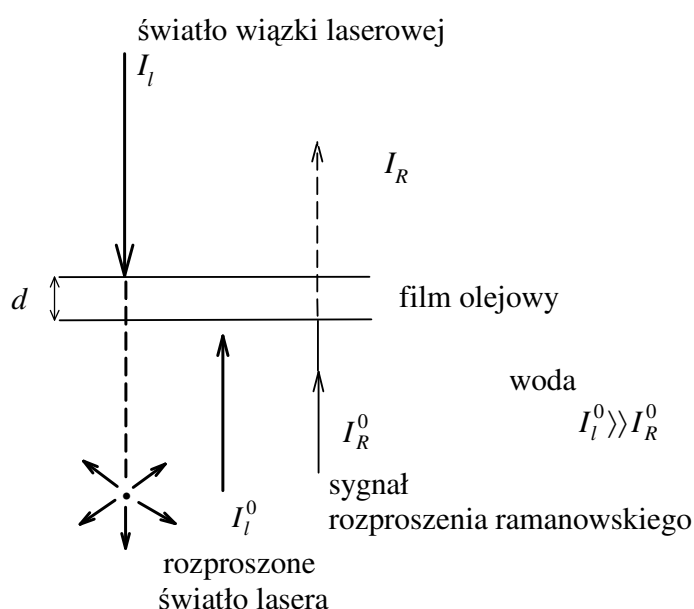
ramię (343 nm) natężenia pasma rozproszenia ramanowskiego wody. Natomiast fotopowielacz 5 (kanał 5) rejestruje fluorescencję filmu olejowego (353 nm). W rezerwie pozostaje fotopowielacz (kanał 6) jak dotąd niewykorzystany. Natężenia prądu fotopowielaczy przetwarzane są przez konwerter analogowo-cyfrowy i w postaci cyfrowej dostarczane są do komputera, który oblicza grubość filmu olejowego, rysunek 3.10.

Tabela 3.II. Wybrane parametry lidaru FLS-UV

Długość fali światła lasera YAG	1024 nm
Długość fali światła lidaru	299 nm
Czas impulsu lasera	15 ns
Powtarzalność impulsów	0,5 Hz
Energia dla 299 nm	1 mJ
Zakres mierzalności grubości filmu olejowego	0,1 ÷ 10 μm
Dokładność pomiaru	20%
Długość światłowodu	15 m

3.2.2. Opis metody wyznaczania grubości filmu olejowego na powierzchni wody

Obecność filmu olejowego na powierzchni wody jest wykrywana poprzez rejestrację natężenia fluorescencji indukowanej lidarem przez fotopowielacz kanału piątego. Grubość filmu olejowego, d , jest oceniana na podstawie spadku wartości natężenia pasma rozproszenia ramanowskiego wody, spowodowany absorpcją zachodzącą w filmie olejowym. Zatem pomiar grubości filmu olejowego wymaga pomiaru natężenia pasma Ramana wody bez filmu olejowego I_R^0 dla określonej geometrii układu pomiarowego. W praktyce sygnał ten był mierzony w laboratorium, tuż przed rejssem, bądź w wodach otwartego morza.



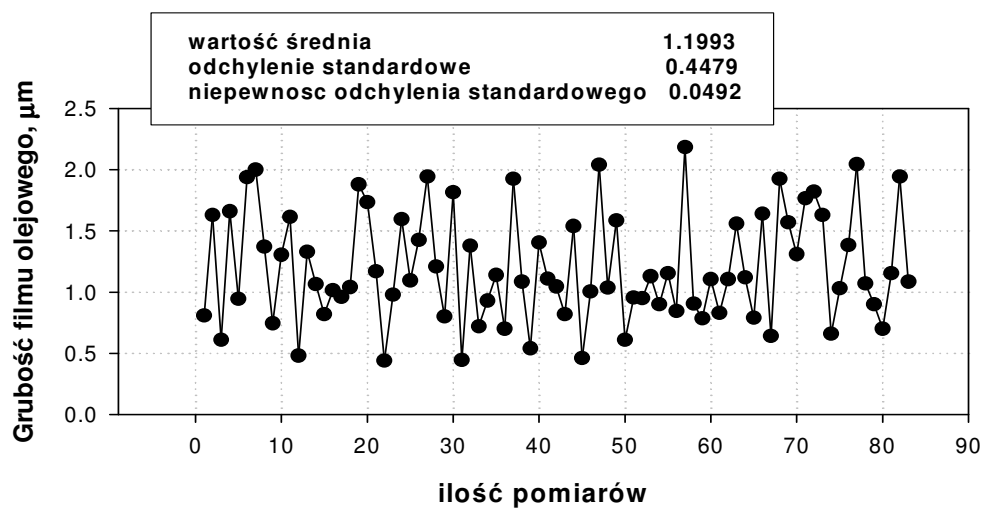
Rysunek 3.10 Idea pomiaru grubości filmu olejowego poprzez rejestrację, osłabianego przez film olejowy, natężenia sygnału rozproszenia ramanowskiego na molekułach wody.

Indukowany światłem laserowym sygnał powrotny powstaje w wyniku rozproszenia elastycznego, nieelastycznego (rozproszenie ramanowskie na molekułach wody) oraz fluorescencji oleju. Ubytek wartości natężenia sygnału rozproszenia ramanowskiego spowodowany obecnością filmu olejowego na powierzchni wody jest funkcją grubości filmu olejowego i rodzaju oleju (jego właściwości absorpcyjnych). Stąd natężenie sygnału rozproszenia ramanowskiego wody, osłabianego przez film olejowy zgodnie z prawem Lamberta-Beera, służy do szacowania grubości filmu olejowego. Grubość ta obliczana jest ze

stosunku natężenia pasma Ramana czystej wody I_R^0 i natężenia pasma Ramana wody pokrytej filmem olejowym I_R :

$$d = \frac{1}{a} \ln \frac{I_R^0}{I_R} \quad (18)$$

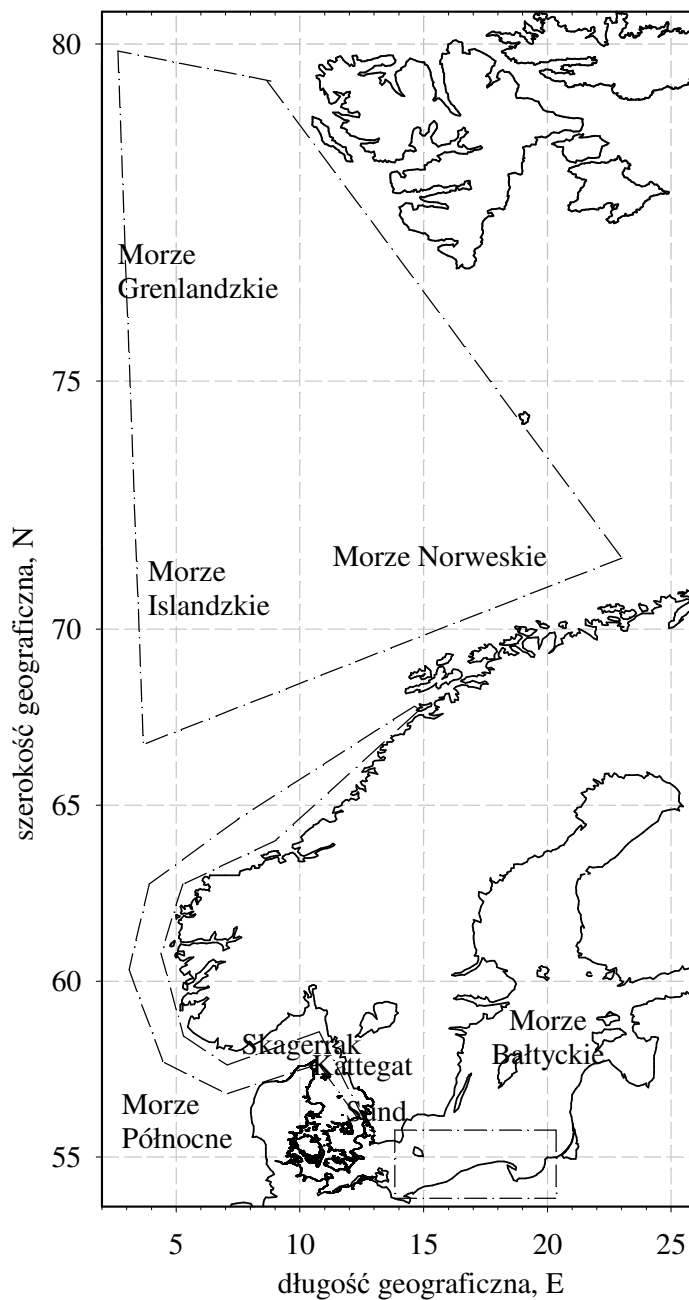
gdzie a jest współczynnikiem absorpcji oleju. Na rysunku 3.11 przedstawiony jest przykładowy wynik pomiaru grubości filmu olejowego na powierzchni morza w punkcie pomiarowym p116 na rejsie majowym w 2000 roku. Grubość filmu olejowego jest średnią arytmetyczną około 80-ciu impulsów pomiarowych.



Rysunek 3.11 Przykładowy wynik pomiaru grubości filmu olejowego na powierzchni wody przeprowadzonego przy użyciu lidar FLS-UV, w punkcie p116.

4. Wyniki badań eksperymentalnych

Zaprezentowane wyniki pomiarów lidarowych gromadzone były od roku 1993 do 2004 podczas rejsów statku badawczego „Oceania” należącego do Instytutu Oceanologii PAN w Sopotie. W latach tych wykonano pomiary widm fluorescencji wód morskich różnych



Rysunek 4.1 Mapa rejonów w których prowadzone były badania lidarowe.

rejonów Bałtyku, podczas szesnastu rejsów, które odbywały się w miesiącach wiosennych oraz jesiennych. Natomiast w latach 2001 i 2002 podczas rejsów w rejonach arktycznych, trwających od czerwca do sierpnia, przeprowadzono pomiary lidarowe na trasie prowadzącej od Morza Bałtyckiego do Norweskiego (wody cieśniny Sund, Kattegat oraz Skagerrak i Morza Północnego) oraz Mórz Grenlandzkiego, Islandzkiego i Norweskiego (rysunek 4.1, tabela 4.I).

Tabela 4.I. Wykaz rejsów i mierzonych parametrów wody powierzchniowej uwzględnianych w analizie i dyskusji wyników lidarowych.

L.p.	Data	Rejon	Mierzone wielkości				
			grubość filmu olejowego	parametr fluorescencyjny	koncentracja Chl a	CTD	K _d
1.	1994.05	Południowy Bałtyk	-	X	X	-	X
2.	1994.11	Zatoka i Głębia Gdańska	-	X	X	-	-
3.	1995.03-04	Głębia Gdańska	-	X	X	-	-
4.	1995.10	Zatoka i Głębia Gdańska	-	X	X	-	X
5.	1996.03	Zatoka Pomorska	-	X	X	-	X
6.	1996.05	Zatoka Pomorska	-	X	X	-	X
7.	1997.03	Południowy Bałtyk	-	X	X	-	-
8.	1997.05	Zatoka i Głębia Gdańska	X	-	X	-	X
9.	1997.09	Zatoki Pucka i Gdańska	X	-	-	-	-
10.	1999.04	Zatoka Gdańska	-	X	X	-	-
11.	2000.02	Zatoka Pomorska	-	X	X	X	X
12.	2000.05	Południowy Bałtyk	X	X	X	X	X
13.	2001.06	Gdańsk - Tromsø	-	X	X	-	-
14.	2001.06-08	Arktyka	-	X	X	X	X
15.	2002.06	Gdańsk - Tromsø	-	X	X	-	-
16.	2002.06-08	Arktyka	-	X	X	X	X
17.	2002.11	Zatoka i Głębia Gdańska	X	-	-	-	-
18.	2003.04	Zatoka Gdańska	-	X	X	X	X
19.	2003.11	Głębie Bornholmska i Gdańska	-	X	X	X	-
20.	2004.03	Głębia i Zatoka Gdańska	-	X	X	X	-

4.1. Charakterystyka regionów w których prowadzono pomiary lidarowe

Lidarowe pomiary fluorescencji wody morskiej dotyczą górnej części strefy eufotycznej, której grubość zależy od rzeczywistych właściwości optycznych wód określających głębokość penetracji wody światłem lasera. Dlatego oprócz fluorescencji wody indukowanej lidarem rejestrowano również inne właściwości fizyczne wody morskiej, takie jak temperatura, zasolenie, a także współczynnik dyfuzyjnego osłabiania światła, odgórne oświetlenie skalarnie powierzchni morza oraz inne parametry stanu środowiska. Wielkości te zostały, wykorzystane do analizy i dyskusji wyników pomiarów lidarowych i do ogólnej charakterystyki badanych regionów mórz.

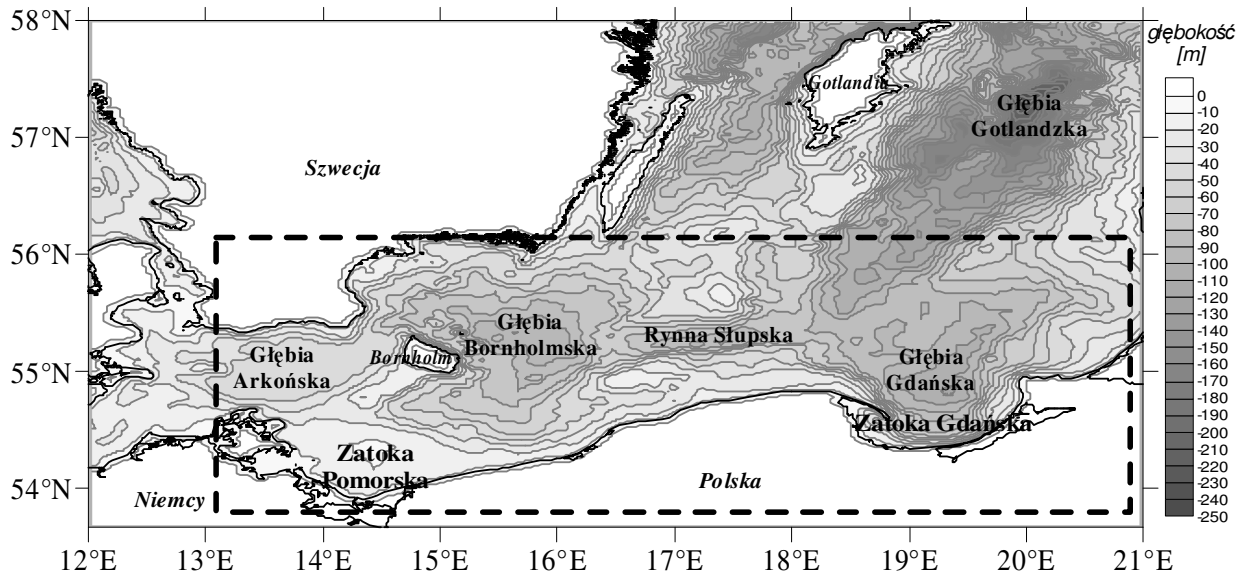
4.1.1. Morze Bałtyckie - południowy Bałtyk

Morze Bałtyckie jest nie-pływowym, śródkontynentalnym stosunkowo niedużym zbiornikiem wodnym o powierzchni 420 000 km² (wraz z cieśniną Kattegat). Jest to morze płytkie o średniej głębokości 55 m połączone z Morzem Północnym poprzez wąskie cieśniny duńskie. Południowy Bałtyk, w rejonie którego wykonano większość pomiarów lidarowych, jest nazwą stosowaną tylko w literaturze polskiej. Nazwa ta nie występuje w istniejącym podziale Morza Bałtyckiego na regiony, jaki został ustalony na IX Konferencji Oceanografów Bałtyckich w 1974 r. (Mikulski 1987), gdzie ostatecznie zaproponowano 7 regionów:

1. Zatoka Botnicka,
2. Morze Botnickie,
3. Zatoka Fińska,
4. Zatoka Ryska,
5. Bałtyk Właściwy,
6. Bełty i Sund,
7. Kattegat.

Granicę zachodnią przyjęto wzdłuż linii oddzielającej Kattegat od Skagerraku. Główną część Bałtyku stanowi Bałtyk Właściwy (ang. Baltic Proper), o powierzchni 209 930 km², od zachodu ograniczony cieśninami duńskimi a od północy Wyspami Alandzkimi. Wschodnią granicę Bałtyku Właściwego stanowi linia oddzielająca ten akwen od Zatoki Fińskiej, przeprowadzona od półwyspu Hanko do krańca brzegu estońskiego, prostopadle do podłużnej osi tej zatoki. W obszarze Bałtyku Właściwego wyróżnia się szereg basenów z głębiami sięgającymi od ok. 100 m do prawie 500 m i tak w części północnej wyróżnia się

Basen Gotlandzki z największą na Bałtyku Głębnią Landsorcką (maks. gł. 459 m) i Głębnią Gotlandzką (maks. gł. 249 m), a w części południowej – Głębnią Gdańską (maks. gł. 113 m) oraz w części zachodniej – Basen Bornholmski z Głębnią Bornholmską (maks. gł. 105 m), rysunek 4.2.



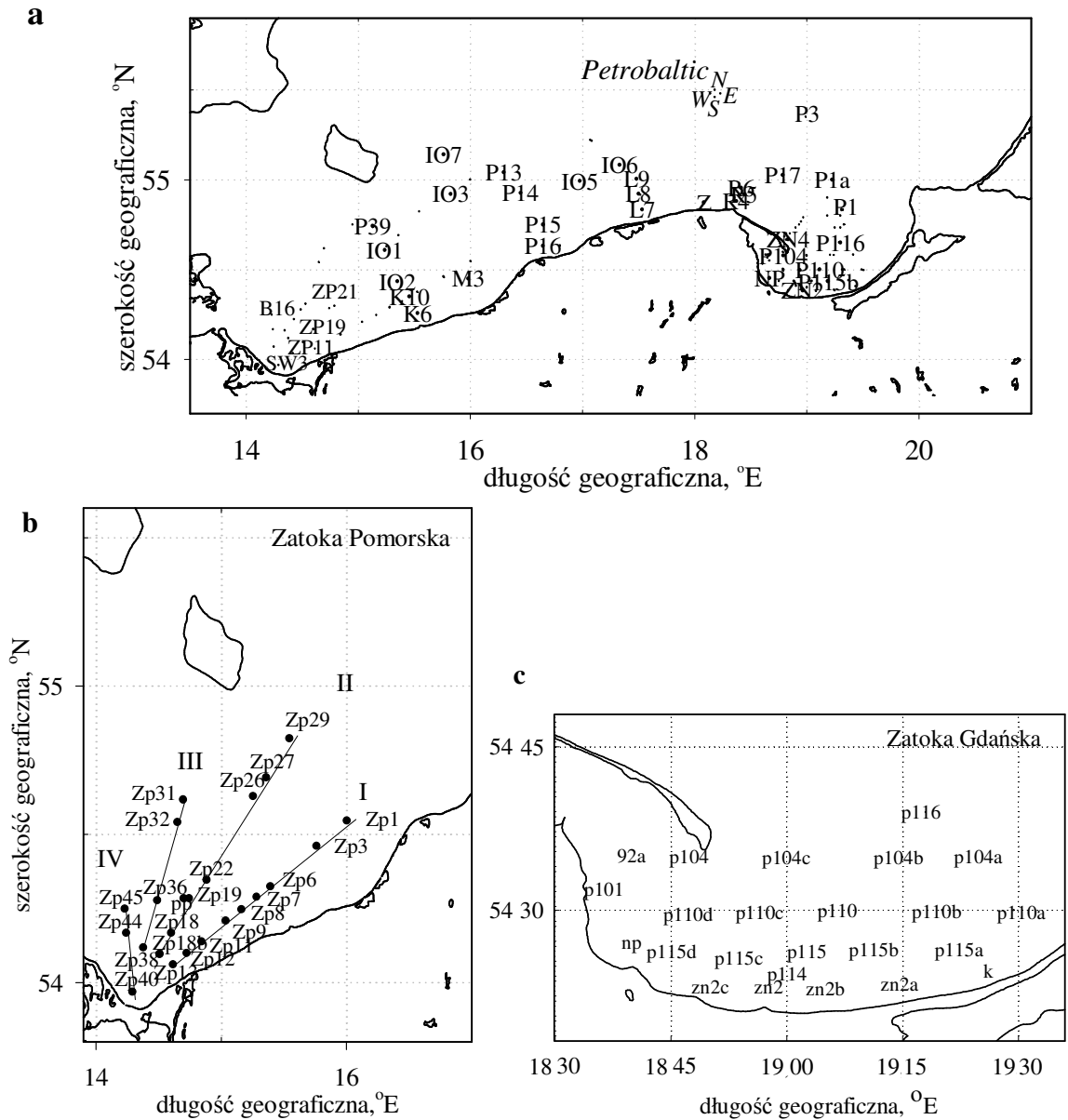
Rysunek 4.2 Mapa południowego Bałtyku z zaznaczonymi Głębiami i charakterystycznymi rejonami badań.

Granice Bałtyku Południowego, stanowiącego część Bałtyku Właściwego, wyznaczają wybrzeże Okręgu Kaliningradzkiego i wschodnie brzegi Rugii, natomiast północną granicę stanowi równoleżnik 56 N, a południowy brzeg linia, polskiego wybrzeża Bałtyku.

Na stan równowagi Morza Bałtyckiego wpływa oddziaływanie z Oceanem Atlantyckim (poprzez Morze Północne), z którego wpływa bardziej słona woda i dopływająca rzekami woda słodka. Ponadto występuje stały powierzchniowy prąd zmierzający ku południowi wzdłuż wybrzeży Szwecji, który spowodowany jest siłą Coriolisa i jego kierunek jest przeciwny do kierunku wskazówek zegara. Występująca na głębokości około 50 – 80 m warstwa oddzielająca wody powierzchniowe od przydennych, w której występuje skok zasoleniowy tzw. haloklina, zapobiega pionowej wymianie mas wody w Bałtyku. Zasolenie wody powierzchniowej w Bałtyku Właściwym wynosi 6 – 8 PSU a dla wód przydennych 8 ÷ 10 PSU (z ang. practical salinity units). Masy wodne Bałtyku charakteryzują się stałym uwarstwieniem gęstościowym, zaznaczającym się w stopniu zasolenia jak również w innych parametrach hydrologicznych takich jak temperatura, natlenienie i zawartość innych związków chemicznych. Ponadto do Bałtyku wpływają znaczące ilości wody rzecznej o dużej

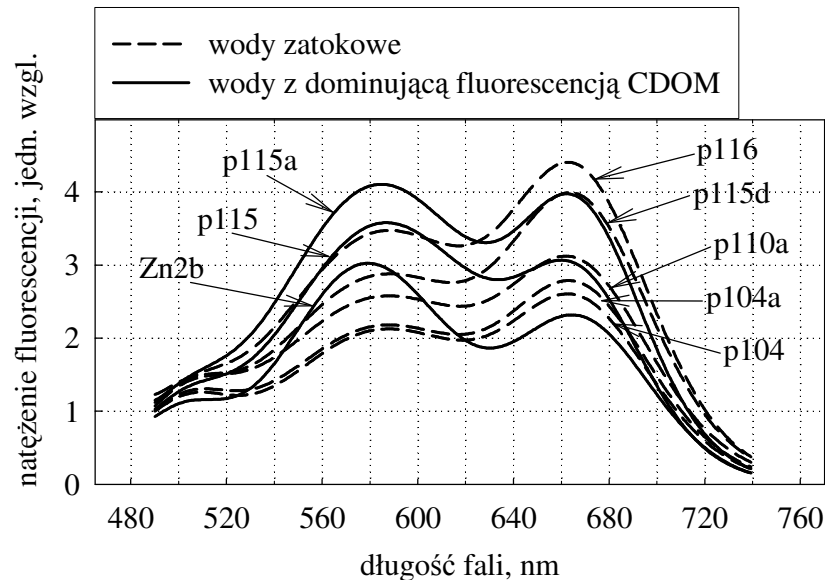
zawartości substancji humusowych pochodzenia lądowego (Mańkowski, 1987; Augustowski, 1987; Renk, 1983).

Lidarowe badania widm fluorescencyjnych bałtyckich wód powierzchniowych przeprowadzone zostały na stacjach pomiarowych przedstawionych na rysunku 4.3.



Rysunek 4.3 Mapa południowego Bałtyku wraz ze stacjami pomiarowymi w: (a) centralnej części Południowego Bałtyku, (b) Zatoce Pomorskiej i (c) Zatoce Gdańskiej.

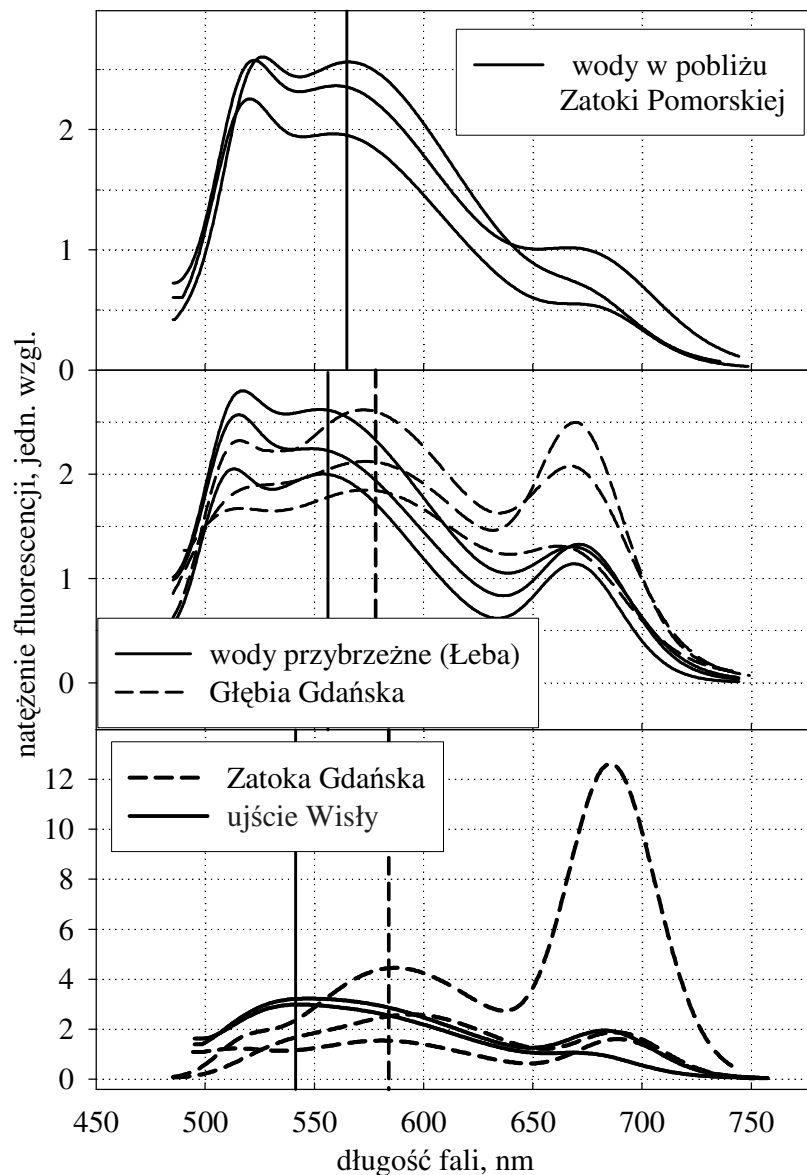
Rysunek 4.4 przedstawia widma fluorescencyjne powierzchniowej wody bałtyckiej w rejonie Zatoki Gdańskiej rejestrowane podczas rejsu zatokowego w kwietniu 2003 (położenie punktów pomiarowych przedstawiono na mapie, na rysunku 4.3c). Linią ciągłą zaznaczono widma otrzymane dla wód zlokalizowanych wokół ujścia Wisły, a linią przerywaną widma otrzymane dla wód zatokowych. Pasma fluorescencji Chl *a*, z maksimum w 680 nm wskazuje na dużą zawartość Chl *a* zarówno przy ujściu Wisły, jak i w wodzie zatokowej. Natomiast



Rysunek 4.4 Widma fluorescencji wody morskiej dla wzbudzenia światłem o długości fali 440 nm, zarejestrowane na Zatoce Gdańskiej w rejsie w 2003 r. (patrz mapa na rysunku 4.3c).

pasmo fluorescencji CDOM zmienia swój kształt - jego maksimum oscyluje w zakresie długości fal od 570 nm - w wodzie zlokalizowanej przy ujściu Wisły do 590 nm - w wodzie zatokowej i jego natężenie wzrasta dla wód zlokalizowanych wokół ujścia Wisły i maleje dla wód zatokowych. Wody znajdujące się tuż przy ujściu Wisły, zawierają bardzo dużo materii organicznej wnoszonych przez rzekę. Składają się na nią związki powstałe naturalnie i sztucznie, w wyniku procesów biotechnologicznych, i stąd maksimum pasma fluorescencji przesunięte jest lekko w kierunku fal krótszych i charakteryzuje się nieco mniejszą szerokością połówkową.

Podobne zmiany w położeniu maksimum pasma fluorescencji CDOM zarejestrowano w widmach wody morskiej w obszarze południowego Bałtyku od Zatoki Gdańskiej po Zatokę Pomorską (rysunek 4.5), w maju 2000 r. Maksimum fluorescencji CDOM, dla podkreślenia zaznaczone dodatkowo linią pionową, oscylowało pomiędzy 545 nm dla wody wiślanej, poprzez 560 nm dla wód przybrzeżnych i zatokowych do 580 nm dla wód otwartych Głębi Gdańskiej. Świadczy to o różnicy w składzie chemicznym cząstek

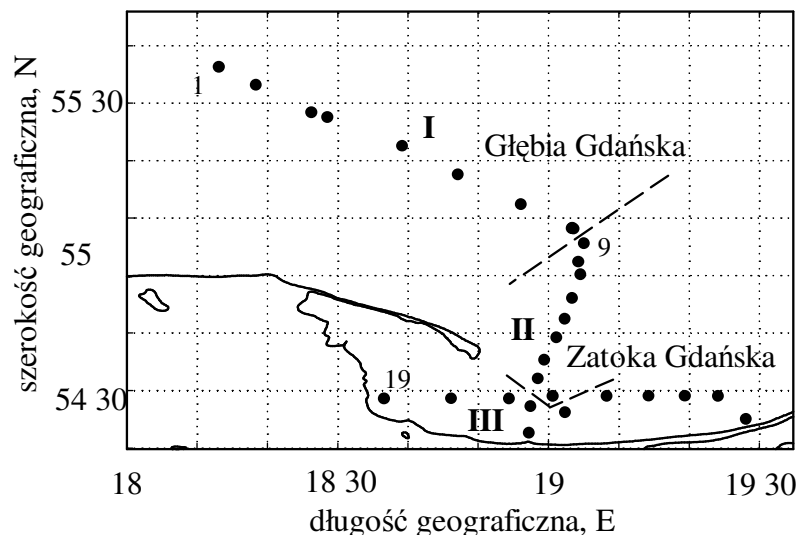


Rysunek 4.5 Widma fluorescencji wody morskiej dla wzbudzenia światłem o długości fali 440 nm, zarejestrowane na Bałtyku Południowym w maju w 2000 r. Linie pionowe podkreślają występujące maksimum pasma fluorescencji CDOM.

fluoryzujących, gdyż - jak wspomniane zostało w rozdz. 1 - substancje próchniczne (*humusowe*), są mieszaniną molekuł charakteryzujących się dużą masą cząsteczkową i im większa masa molekuly, tym maksimum pasma fluorescencji jest bardziej przesunięte ku czerwieni. Zatem dominującym źródłem CDOM w otwartych wodach Bałtyku południowego są duże molekuly obumarłego planktonu, podczas gdy w rejonach wód przybrzeżnych dominują rozpuszczone substancje organiczne charakteryzujące się mniejszą masą cząsteczkową - napływowe (alochtoniczne), powstałe w wyniku działalności człowieka, co badano także w innych akwenach morskich (Babichenko, 2001; Patsayeva i in., 2001a).

Postępujący wzrost zanieczyszczenia i eutrofizacji Bałtyku spowodowany zwiększonym dopływem związków biogenicznych powoduje zwiększenie produkcji biologicznej, konsekwencją której staje się nagromadzenie w wodach głębokich materii organicznej. Odświeżanie głębokich wód Bałtyku jest utrudnione ze względu na dwuwarstwowość (występowanie halokliny) i następuje tylko podczas sporadycznych wlewów wody atlantyckiej. Zmierzone zostały zmiany właściwości fluorescencyjnych wód powierzchniowych z rejonów Głębi Bornholmskiej i Gdańskiej i z uwagi na różne odległości i wpływ źródeł lądowych (mapy punktów pomiarowych znajdują się na rysunkach 4.6 i 4.7) zostały one przeanalizowane i wyniki tych pomiarów przedstawione są na rysunkach 4.8 i 4.9.

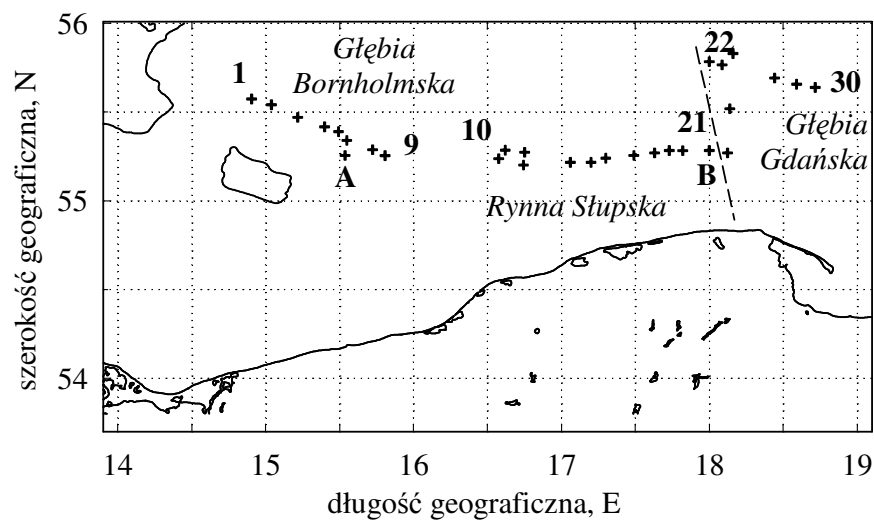
Na marcowym rejsie bałtyckim w 2004 roku rejestrowane były widma w równych odstępach czasowych od Rynny Słupskiej do ujścia Wisły i wyraźnie widoczne jest płynne przesuwanie się maksimum pasma fluorescencji CDOM (dodatkowo podkreślają to linie



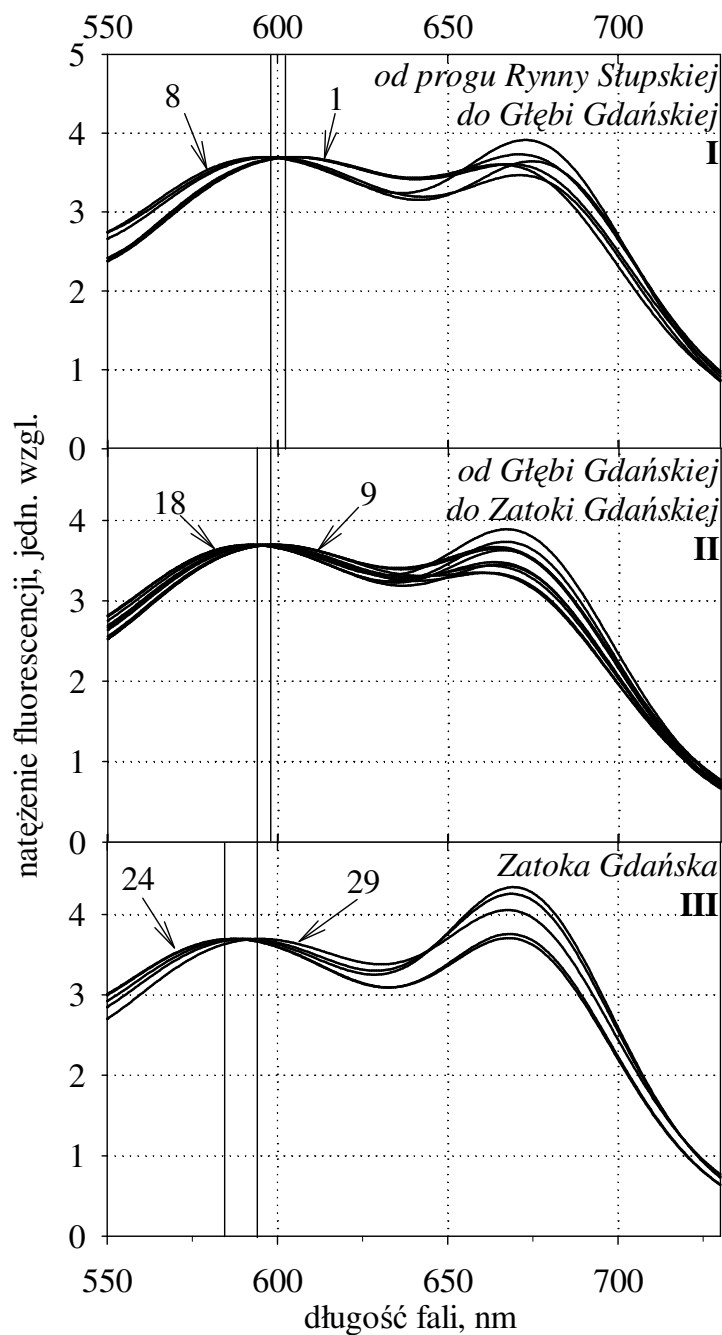
Rysunek 4.6 Mapa punktów pomiarowych w rejsie marcowym w 2004 r.

pionowe na rysunku 4.8 podkreślające położenie maksimum pasma fluorescencji CDOM). Maksimum to zmienia się od długości fali 605 nm – w wodzie powierzchniowej nad progiem Rynny Słupskiej i Głębi Gdańskiej (stacja oznaczona liczbą „1”) do 580 nm - w wodach Zatoki Gdańskiej (rysunek 4.8).

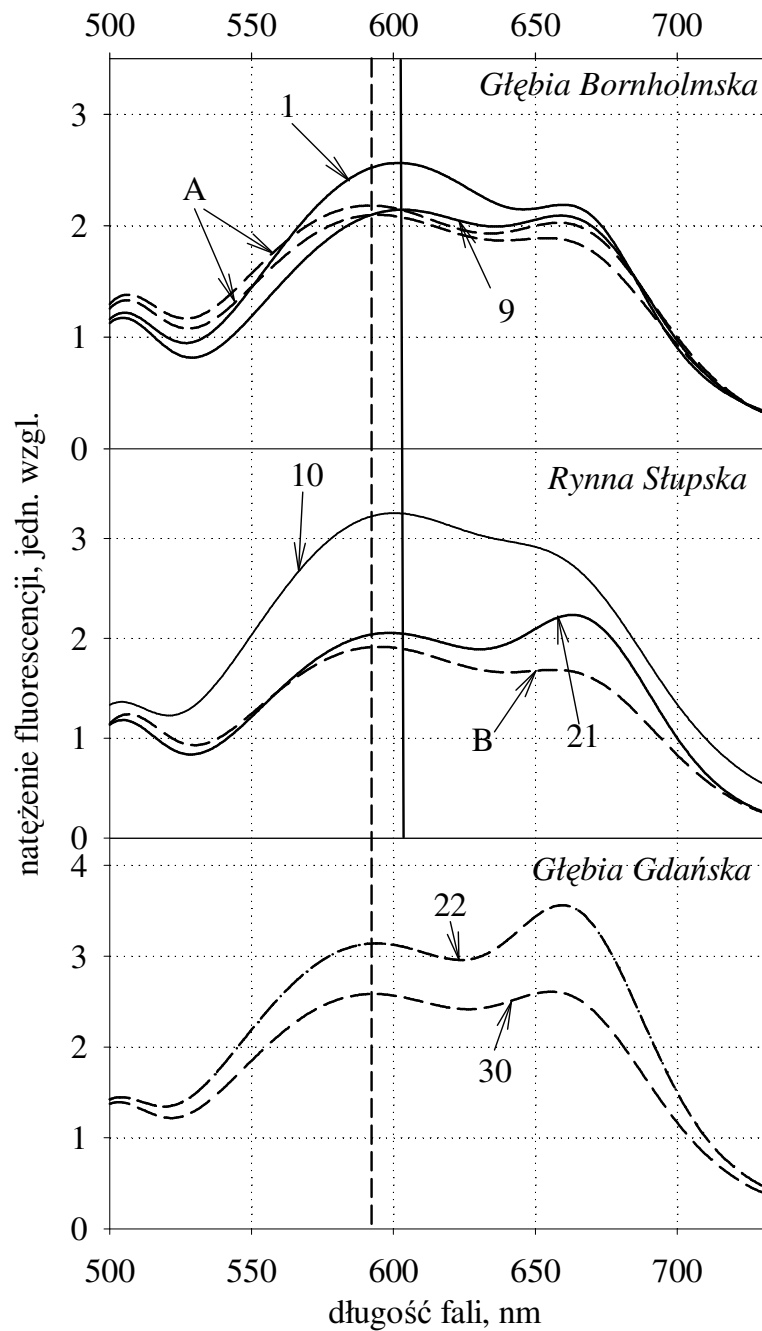
Podobny eksperyment przeprowadzony został podczas rejsu listopadowego w 2003 roku (rysunek 4.7). Wówczas rejestrowano, w równych odstępach czasowych, widma fluorescencji wody na trasie od Głębi Bornholmskiej do Głębi Gdańskiej (rysunek 4.9), gdzie zaobserwowano przesunięcie maksimum pasma fluorescencji CDOM o około 10 nm od 603 nm (pionowa linia ciągła oznaczająca położenie maksimum pasma fluorescencji CDOM w wodach otwartego morza) do 590 nm (pionowa linia przerywana oznaczająca maksimum pasma CDOM w wodach w których zaznacza się wpływ materii organicznej pochodzenia lądowego). Dla lepszej przejrzystości rysunku na wykresach zamieszczone zostały tylko widma stacji krańcowych, z trzech obszarów zaznaczonych na rysunku 4.7, gdyż widma zarejestrowane na pozostałych stacjach zmieniają się nieznacznie w zakresie wyznaczonym przez te graniczne krzywe. Można zatem zauważyć wpływ źródeł lądowych, który zaznacza się przesunięciem maksimum pasma fluorescencji CDOM w kierunku krótkofalowym, dla wód otwartych południowego Bałtyku w miarę zbliżania się od Głębi Bornholmskiej do Gdańskiej.



Rysunek 4.7 Mapa punktów pomiarowych w rejsie jesienno-zimowym (listopad i grudzień) w 2003 r.



Rysunek 4.8 Widma fluorescencji wody morskiej dla wzbudzenia światłem o długości fali 440 nm, zarejestrowane w marcowym rejsie bałtyckim w 2004 r. (patrz mapa, rysunek 4.6). Liczby oznaczają kolejne punkty pomiarowe na trasie, podzielonej na 3 rejony – w zależności od położenia maksimum pasma fluorescencji CDOM, od Głębi Bornholmskiej do Zatoki Gdańskiej, przy czym 1 i 8 oraz 9 i 18 to skrajne punkty w I i II rejonie badań, natomiast punkt 24 leży przy ujściu Wisły a punkt 29 jest wysunięty najbardziej na wschód w rejonie III.



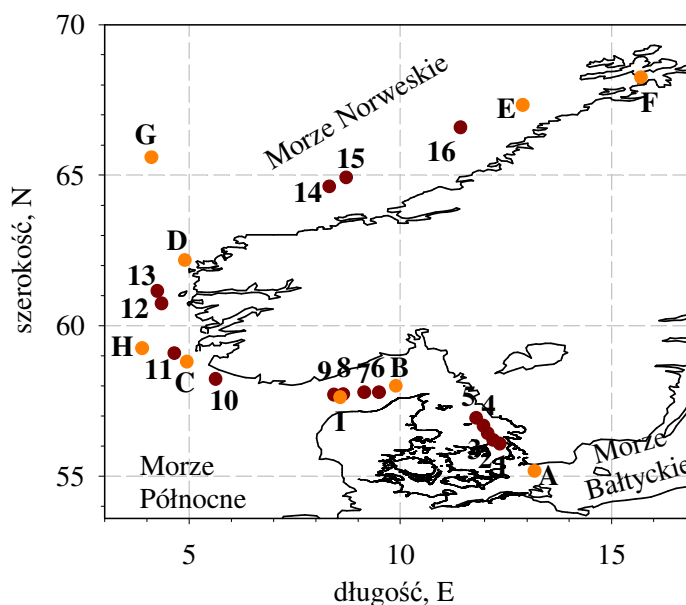
Rysunek 4.9 Widma fluorescencji wody morskiej dla wzbudzenia światłem o długości fali 440 nm, zarejestrowane w jesienno - zimowym rejsie bałtyckim w 2003 r. (stacje pomiarowe opisujące krzywe fluorescencji znajdują się na mapie na rysunku 4.9). Obszar badań, od Głębi Bornholmskiej do Głębi Gdańskiej, podzielony został na 2 rejony – w zależności od położenia maksimum pasma fluorescencji CDOM. Przy czym widma oznaczone literą A dotyczą punktów wysuniętych w stronę strefy przybrzeżnej Bornholmu natomiast B – w stronę rejonu Głębi Gdańskiej.

Wszystkie widma lidarowe na rysunkach 4.4, 4.5, 4.8 i 4.9, a także pozostałe widma fluorescencji przedstawiane w pracy, normowane są do jednostkowego pola pod krzywą rozproszenia ramanowskiego na molekułach wody. Stąd skala na osi odciętych zależy od tymczasowych właściwości fluorescencyjnych wody czyli od składu materii organicznej wpływającej na widmo fluorescencji wzbudzonej światłem laserowym. Wiosenne zakwity oraz następująca po nich zwiększona ilość rozpuszczonej materii organicznej odzwierciedlane są w wartościach natężenia pasm fluorescencji Chl *a* i CDOM na rysunkach 4.4, 4.5, 4.8 i 4.9; na rejsach wiosennych (rysunki 4.4 i 4.8) maksimum pasm fluorescencji osiąga 4 jednostki względne, podczas gdy w rejsie majowym (rysunek 4.5) dominuje fluorescencja CDOM (3 ÷ 4 j. w.) nad fluorescencją Chl *a* (0,5 ÷ 3 j. w.). Natomiast w rejsie listopadowym zarejestrowano widma fluorescencji wody morskiej świadczące o wyrównanym poziomie zawartości CDOM i Chl *a* na całym obszarze badań (2 ÷ 3 j. w.) z wyjątkiem zachodniej granicy Głębi Gdańskiej, gdzie natężenie fluorescencji Chl *a* dominowało nad fluorescencją CDOM (krzywe oznaczone numerami 21 i 22 na rysunku 4.9).

4.1.2. Cieśnina Sund, Kattegat i Skagerrak

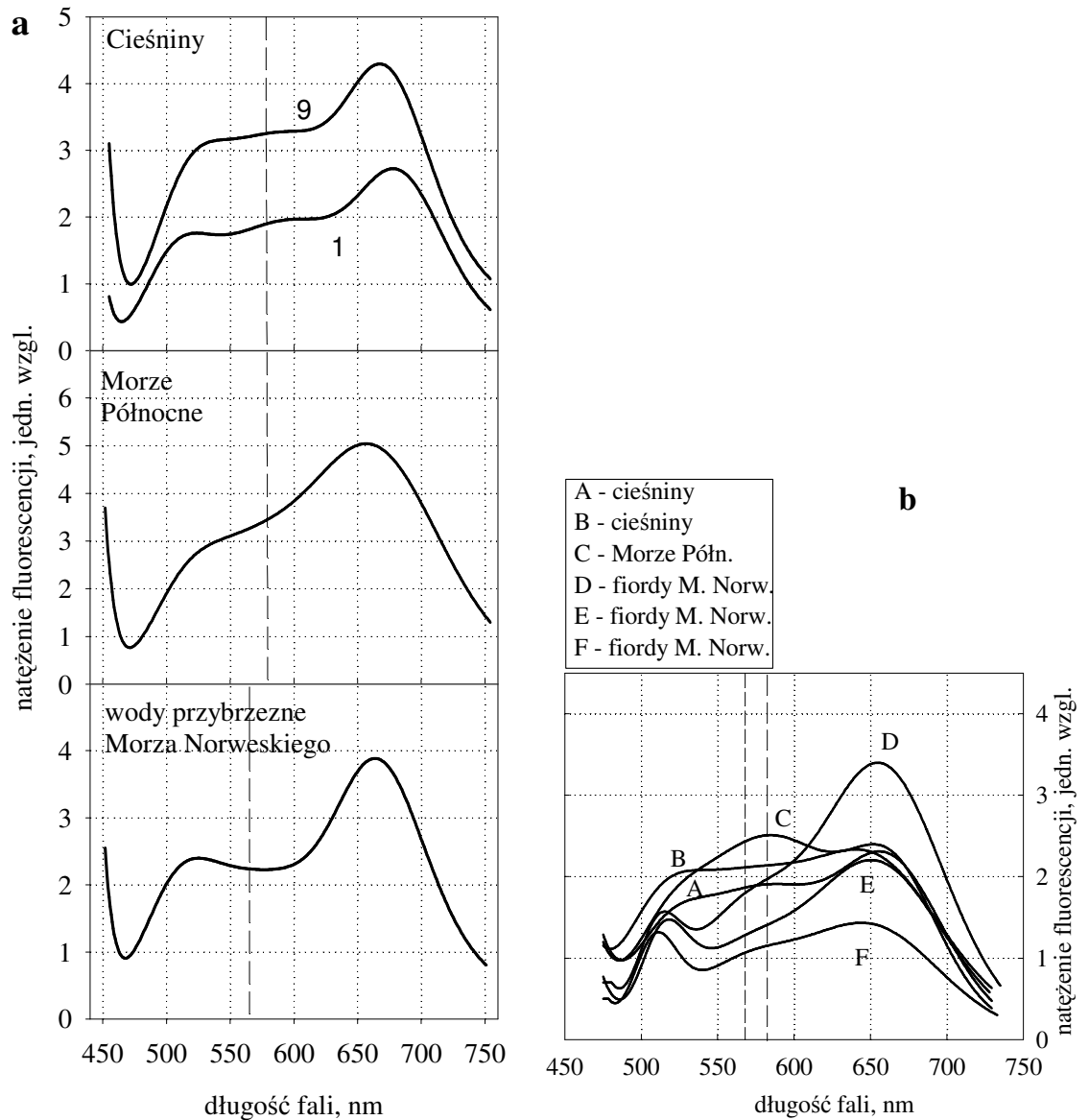
Obszar ten o średniej głębokości 22 m jest miejscem styku i mieszania się wód Atlantyckich słonych i zarazem ubogich w rozpuszczone substancje organiczne i fitoplankton, pochodzących z Morza Północnego oraz wód bogatych w substancje organiczne spływające z Morza Bałtyckiego i fiordów oraz rzek (Hojerslev i in., 1996) (rejon wód z zaznaczonymi punktami pomiarowymi: 1 ÷ 9 oraz A, B i I na mapie, na rysunku 4.10). Bardzo istotną cechą hydrologiczną dotyczącą tych rejonów wód jest ich powierzchniowe zasolenie. Zasolenie warstwy powierzchniowej tych wód może zmieniać się w dużym zakresie od 8 do 35 PSU (8 PSU w wodach przybrzeżnych; w Kattegacie około 26 PSU i w Skagerraku 34 PSU). Wody te charakteryzuje ponadto duża dynamika ruchu na skutek napływu wód z Bałtyku Właściwego i Morza Północnego, która powoduje wymianę substancji biogenicznych, organicznych i CDOM dostarczanych wraz z wodą z różnych akwenów. To środowisko wodne charakteryzują takie czynniki jak intensywne procesy sedymentacyjne oraz występowanie dużych ilości substancji zawieszonych, co z kolei powoduje silne osłabianie światła.

Na rysunkach 4.11 a i b przedstawione są widma fluorescencji otrzymane w punktach pomiarowych zaznaczonych na mapie 4.10, podczas pierwszego etapu rejsów AREX 2001 i 2002 z Gdańska do Tromsø.



Rysunek 4.10 Mapa stacji pomiarowych w rejonach cieśnin, Morza Północnego i fiordów Morza Norweskiego wraz ze stacjami pomiarowymi z rejsów polarnych; AREX 2001 (brązowe kropki i liczby) i AREX 2002 (pomarańczowe kropki i litery).

Zarejestrowane widma fluorescencji wody morskiej w rejonie cieśnin duńskich wskazują na występowanie charakterystycznego dla tych wód rozkładu natężeń poszczególnych pasm stanowiących widmo sumaryczne. Pasma fluorescencji CDOM zarejestrowane w wodach cieśnin duńskich charakteryzuje się dużą szerokością połówkową i maksimum zlokalizowanym w około 575 nm. Ponadto w widmie wyraźnie zaznacza się obecność pasma fluorescencji Chl *a*. Ponadto występuje podobieństwo pomiędzy widmami zarejestrowanymi w różnych latach: 2001 i 2002.



Rysunek 4.11 Widma fluorescencji wody morskiej dla wzbudzenia światłem o długości fali 440 nm, zarejestrowane w rejonach cieśnin Sund, Kattegat i Skagerrak oraz na Morzu Północnym i w strefie brzegowej Morza Norweskiego podczas rejsów AREX 2001 (a) i AREX 2002 r (b) (oznaczenia widm - patrz mapa na rysunku 4.10). Pionowe linie przerywane podkreślają położenia maksimum pasm fluorescencji CDOM.

4.1.3. Morze Północne

Morze Północne jest morzem o zróżnicowanym zasoleniu powierzchniowym i charakteryzuje się względnie wysokim poziomem czystości wód. Duży gradient zasolenia (wrażna haloklina) blokuje możliwość wejścia wód atlantyckich, a w szczególności prądu północno-atlantyckiego poprzez Kanał La Manche i hamuje wpływ znaczących ilości tych wód do Morza. Stąd procesy mieszania się wody Morza Północnego z wodą atlantycką odbywają się głównie na styku wód norweskich, zależą od ciśnienia atmosferycznego, siły lokalnych wiatrów, wpływu rzek i są trudne do opisanie ilościowego (Hackett i in., 1984; Clarke i in., 1984; (Hackett, 1981). Wody Morza Północnego na których prowadzono badania podczas dwóch rejsów polarnych, gdzie zarejestrowane parametry hydrograficzne wahały się w granicach $6 \div 11$ °C i $32.95 \div 35.3$ PSU, nie są jednakże reprezentatywne dla całego akwenu Morza Północnego (mapa na rysunku 4.10).

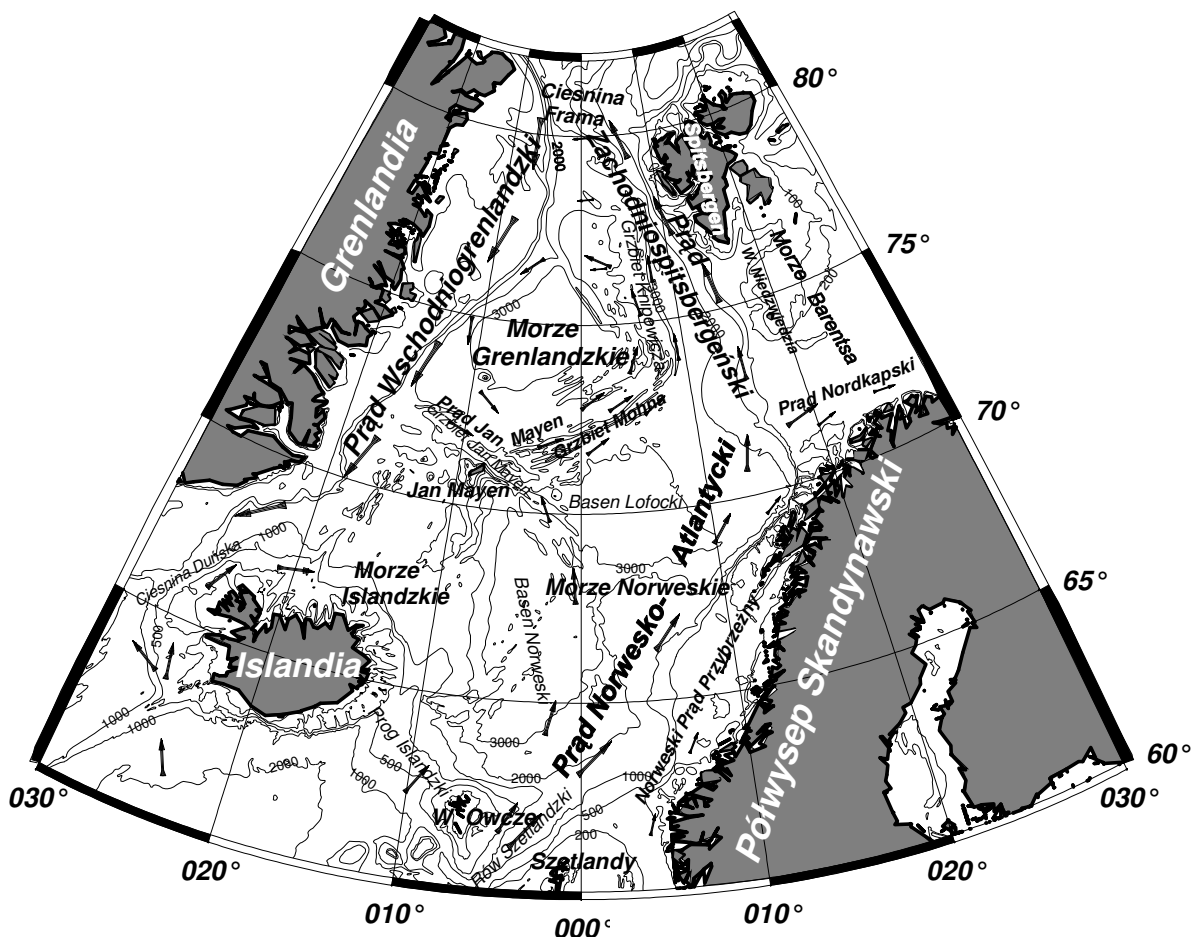
Badania wód Morza Północnego prowadzone przez Reutera (Reuter i in., 1993) pozwoliły na zaobserwowanie małego natężenia pasma fluorescencji CDOM oraz poszerzenia tego pasma na skutek występowania kilku różnych źródeł powstawania CDOM (morskich i lądowych), co uwidaczniają także widma fluorescencji wody (w tym CDOM) zarejestrowane w rejsach w 2001 i 2002 roku (rysunek 4.11). Rozkład natężenia w paśmie fluorescencji CDOM zarejestrowanym w widmach wód Morza Północnego charakteryzuje się mniejszą szerokością połówkową i większym natężeniem widma niż miało to miejsce w widmach wód cieśnin duńskich. Ponadto położenie maksimum pasma CDOM występuje w około 595 nm, a zatem przesunięte jest w stronę długofalową widma dając szerokie pasmo będące złożeniem fluorescencji CDOM i Chl *a*, co wskazuje na dominowanie składników CDOM będących pochodzenia morskiego i tym samym innych niż w wodach Morza Norweskiego oraz w cieśninie Sund, Kattegacie i Skagerraku.

4.1.4. Morza: Grenlandzkie, Islandzkie i Norweskie

Morza Grenlandzkie, Islandzkie i Norweskie (z ang. GIN Seas) stanowią obszar wód, które traktowane jako wspólna całość znane są pod nazwą Morza Norweskiego (Helland-Hansen i Nansen, 1909) lub Morza Nordyckiego (Hurdle, 1986). Wraz z Morzem Polarnym, oddzielonym od północy cieśniną Fram, stanowią Ocean Arktyczny. Charakterystyczne dla tych wód jest częściowe zlodowacenie warstwy powierzchniowej, które zmienia się wraz z temperaturą powietrza (Hopkins, 1991) oraz właściwościami mas wodnych prądów i oddziaływaniami z atmosferą. Rejon ten charakteryzuje się silną

działalnością prądów morskich, rysunek 4.12. Występująca tam powierzchniowa woda arktyczna jest mieszaniną kilku frontów wód poddanych jednocześnie działaniu atmosfery. Bardzo słona i ciepła woda (zasolenie większe niż 35 PSU i temperatura większa od 2 °C) pochodzi z Północnego Atlantyku i zmierza poprzez Morze Nordyckie na północ do Morza Polarnego. Prąd wód polarnych o zasoleniu mniejszym niż 34.4 PSU i temperaturze mniejszej niż 5 °C przychodzi z Morza Polarnego i zmierza ku południowi wzdłuż Grenlandii

Wody z Morza Barentsa są źródłem świeżej wody powierzchniowej oraz wpływają na zmienność termokliny występującą w morzach GIN. Obszar ten charakteryzuje specyficzna recyrkulacja wokół wyspy Niedźwiedziej oraz ruchy mas wodnych indukowanych wiatrem, tj. wpływy wód i upwellingi (pionowa cyrkulacja wody). Do Morza Barentsa dochodzi ciepły prąd atlantycki zmierzający do północno-wschodniego rejonu Arktyki i powoduje silne parowanie i ubytki ciepła (Timofeyev, 1963).



Rysunek 4.12 Obraz cyrkulacji mas wodnych występujących w obszarze Morza Nordyckiego, Walczowski, 1997.

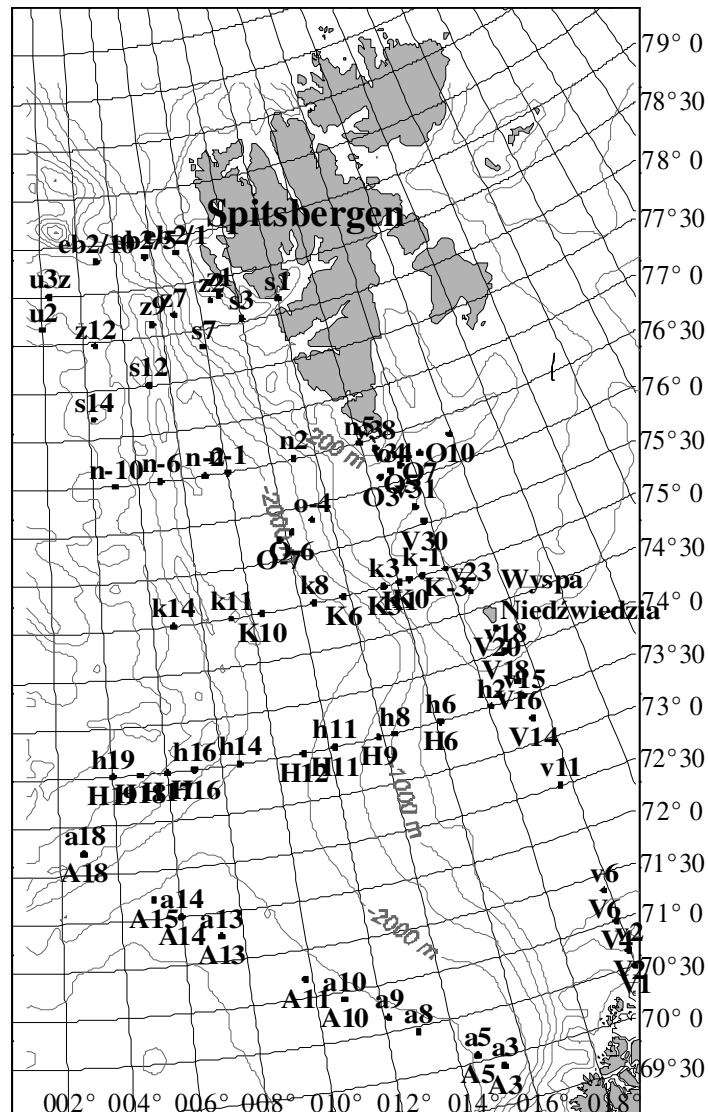
W rejonie Morza Nordyckiego zaobserwowano wyjątkowo silną fluorescencję CDOM. Fluorescencja ta mierzona wraz z parametrami hydrograficznymi pozwala na śledzenie napływu wód szelfowych w obszar tych mórz. Wspomniane procesy fizyczne determinują przestrzenny rozkład substancji organicznych (Amon i in., 2003; Kalbitz i in., 2003; Komada i in., 2002; Parlanti i in., 2000).

Polarne wody szelfowe charakteryzują się mniej słoną wodą w warstwie powierzchniowej. Warstwa ta jest odświeżana na skutek wpływu wody z rzek, z topniejących lodowców i topniejących lodów unoszących się w wodzie morskiej. Dopływ „świeżej” wody odbywa się głównie latem (Treshnikov, 1977). Wody szelfowe są oczyszczane z zawiesin poprzez cykl corocznego zamarzania i topnienia lodów (Aagaard i in., 1981).

Badania dotyczące „świeżej” wody występującej w Arktyce potwierdzają, że czas rezydencji substancji wnoszonych przez rzeki do ekosystemu wód wynosi około 10 lat i rzeki mają bardzo silny wpływ na zachowanie równowagi fizycznej i chemicznej systemu (Aagaard i Griesman, 1975; Ostlund, 1982). Ponadto prowadzono badania poświęcone rozprzestrzenianiu się wód rzecznych i dotyczące powierzchniowych zakwitów występujących w tym rejonie pod lodami (Freeman i in., 1982). Wykazały one, że istnieje duża przestrzenna i czasowa zmienność występowania świeżej (mniej słonej) wody w wodach Arktyki i, że obszar ten można opisać jako złożenie wielu zakwitów, z których każdy związany jest z innymi procesami biofizycznymi i posiada inną charakterystykę. Podobnie powierzchniowe zasolenie, mierzone podczas rejsów polarnych w 2001 i 2002 roku wskazuje na złożoność struktury zasolenia wód powierzchniowych Arktyki. Powierzchniowe zasolenie mniejsze od 34.7 PSU (malejące do 32.8 PSU) występowało na krańcach północno – wschodnich (wzdłuż wybrzeży Spitsbergenu), północno – zachodnich i południowych (wzdłuż wybrzeży Skandynawii). Natomiast w centralnej części regionu zasolenie wahało się w granicach 34.8 - 35.1 PSU. Temperatura wody powierzchniowej na krańcach północnych, północno – wschodnich i północno – zachodnich rejonu objętego badaniami zmieniała się od 1°C do 7°C, podczas gdy w południowej i centralnej części rejonu temperatura wahała się w granicach 7.5°C – 11°C.

Rejon ten jest szczególnie ciekawy dla badaczy zajmujących się zagadnieniem kształtowania się klimatu Ziemi, a także wpływem wielko skalowych zjawisk zachodzących w Arktyce na życie organizmów wodnych. A trzeba podkreślić, że biologia tych wód determinowana jest takimi zjawiskami fizycznymi jak transport substancji biogenicznych przez złożone układy prądów, dostępność światła ograniczona mętnością wody i polami

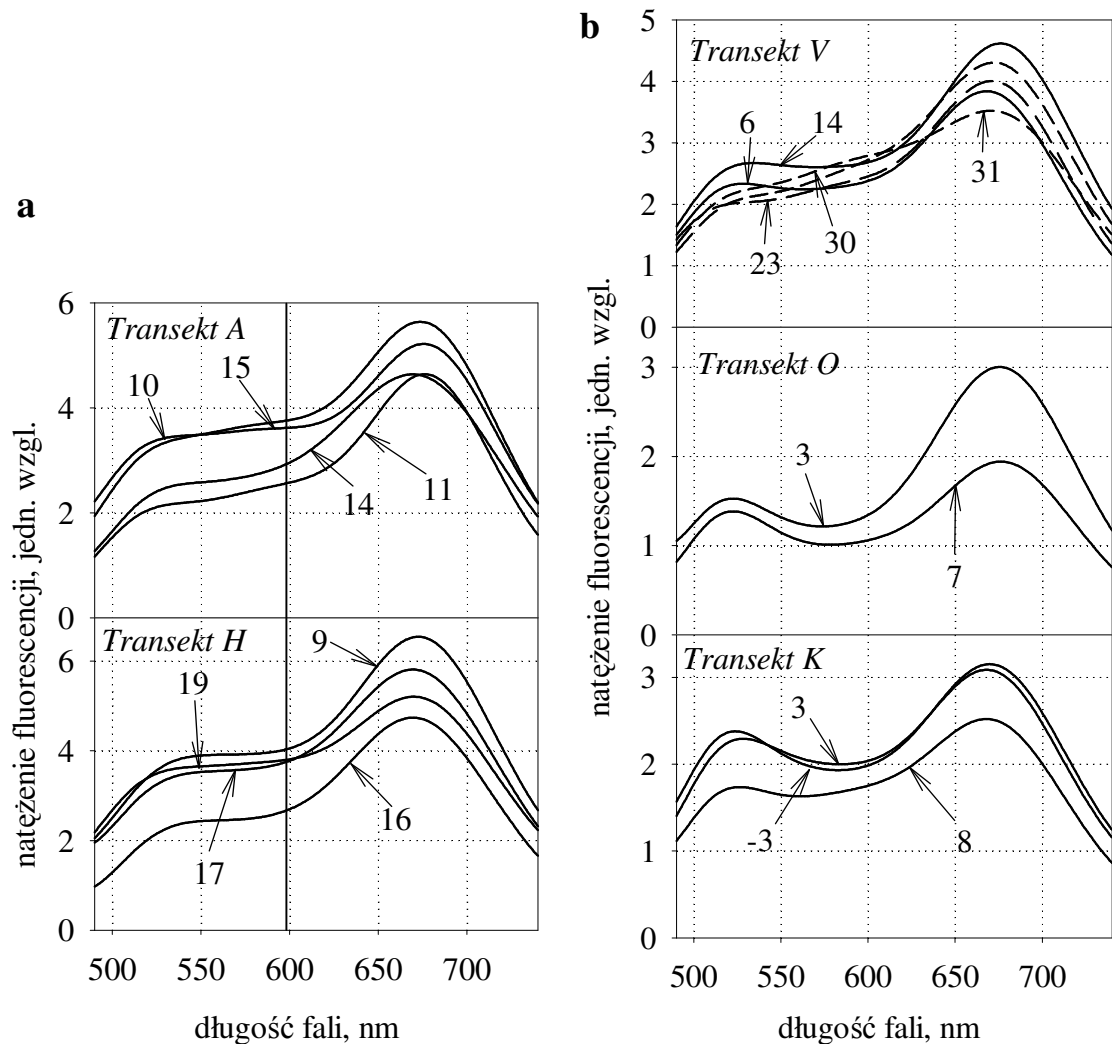
lodowymi determinującymi właściwość pochłaniające światło w wodzie oraz sezonowe uwarstwienie i pionowe mieszanie warstw wody występującą głównie na granicy stref lodów i w głównych układach frontalnych na skutek występowania różnicy w gęstości wody (Platt i in., 1982; Murphy i in., 1995).



Rysunek 4.13 Mapa obszaru Mórz: Grenlandzkiego, Islandzkiego i Norweskiego objętego badaniami; stacje pomiarowe z rejsów polarnych AREX 2001 (wielkie litery) i 2002 (małe litery).

Analiza widm fluorescencji wód zarejestrowanych na Morzu Nordyckim w latach 2001 i 2002, w punktach pomiarowych oznaczonych na rysunku 4.13, pozwala wprowadzić podział na wody charakteryzujące się względnie silniejszą i słabszą fluorescencją CDOM oraz różniące się jednocześnie położeniem maksimum tego pasma, rysunek 4.14.

Wody zlokalizowane w północnym rejonie Morza Nordyckiego (punkty na północ od Wyspy Niedźwiedziej oznaczone symbolami V:1-18, O, K) wykazują słabą fluorescencję CDOM, a zatem zawierają małe ilości fluoryzującej rozpuszczonej materii organicznej



Rysunek 4.14 Przykładowe widma fluorescencji wód morskich w rejonie Mórz GIN, dla których linią pionową zaznaczono maksimum pasma fluorescencji CDOM. Liczby oznaczają nazwy stacji na poszczególnych przekrojach (transektach).

(rysunek 4.14b). Natomiast wody południowej części badanego rejonu mórz (oznaczone symbolami A, H, V:1-20) charakteryzują się wyraźniejszą fluorescencją CDOM zlokalizowaną w okolicach 600 nm, powodującą brak minimum w tym zakresie spektralnym (rysunek 4.14a).

5. Klasyfikacja i interpretacja zarejestrowanych widm fluorescencji

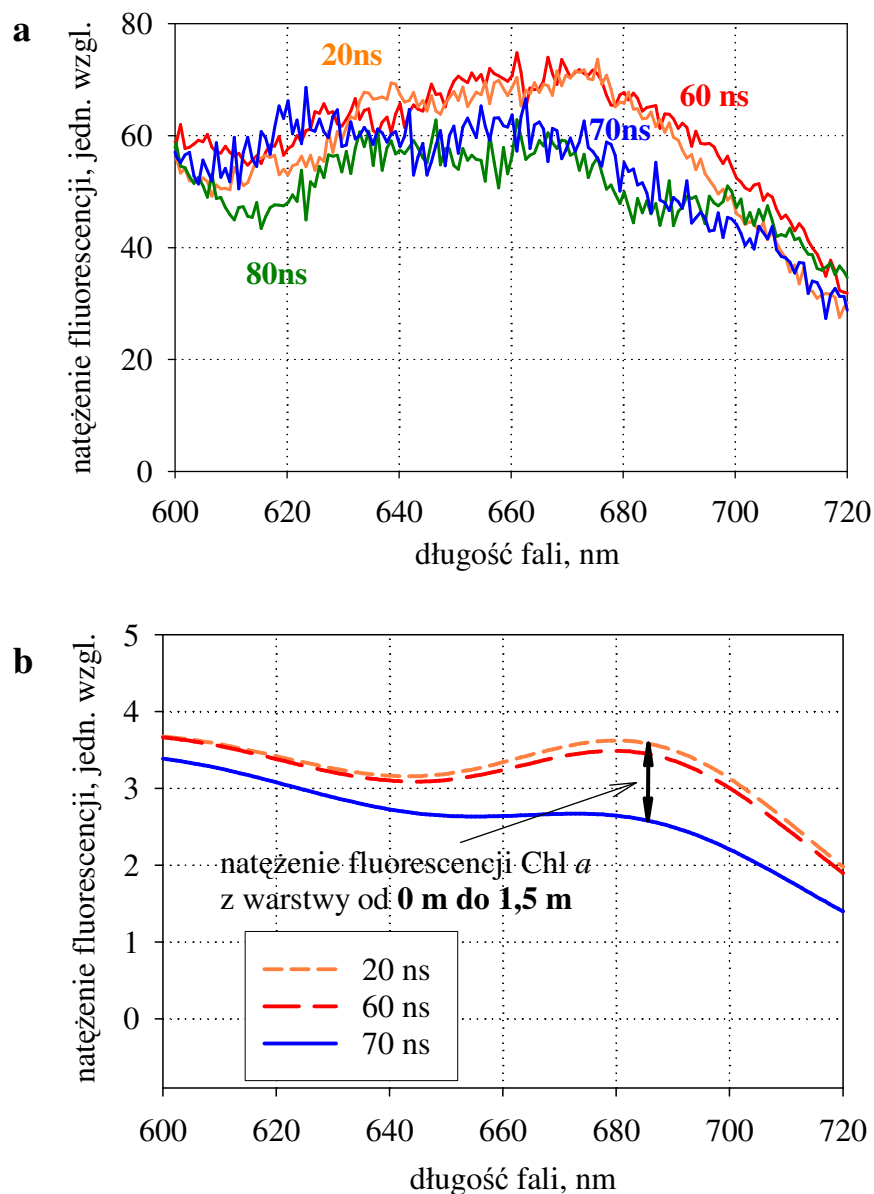
W rozdziale tym przeprowadzona jest analiza zarejestrowanych metodą lidarową widm fluorescencyjnych naturalnych wód morskich.

Na podstawie uzyskanych widm fluorescencji naturalnych wód morskich została określona zawartość podstawowych organicznych komponentów tych wód, czyli rozpuszczonych i zawieszonych substancji organicznych CDOM, fitoplanktonu i różnego typu sztucznie powstałych zanieczyszczeń organicznych wody.

5.1. Widma fluorescencyjne wody naturalnej mierzone technikami lidarowymi

Monochromatyczna wiązka światła emitowana przez lidar wzbudza fluorescencję składników zawartych w wodzie. W zależności od czasu rozpoczęcia i trwania rejestracji sygnału powrotnego względem impulsu wzbudzającego możliwy jest teoretycznie pomiar struktury uwarstwienia fluoryzującej substancji w całej kolumnie wody, przy założeniu, że badana woda jest bardzo czysta i dysponuje się układem detekcji o dużej czułości.

Z uwagi na silne osłabianie światła niebieskiego i czerwonego przez wodę oraz dość duże przedziały czasowe odbiornika lidar FLS-12 (rozpoczęcie czasu rejestracji co 10 ns – od 14 ns do 990 ns; czas trwania rejestracji co 100 ns – od 0,2 μ s do 990 μ s; tabela 3.I) przeprowadzone zostały pomiary widm fluorescencji wody przy różnych ustawieniach czasu rozpoczęcia rejestracji po impulsie lasera. Rysunek 5.1 przedstawia widma fluorescencji wody rejestrowane w czasie 7 μ s, podczas gdy rozpoczęcie rejestracji miało miejsce 20 ns, 60 ns, 70 ns i 80 ns po impulsie lasera, czyli z coraz głębszych warstw. Rozpoczęcie rejestracji w 20 ns i 60 ns po impulsie lasera pozwala na rejestrację sygnału powrotnego od powierzchni wody (odległej o około 9 m). Natomiast przy rejestracji sygnału powrotnego od 70 ns lub 80 ns otrzymujemy sygnały pochodzące od warstw zaczynających się na głębokościach, odpowiednio - 1,5 m i 3 m. Na rysunku widać wyraźną różnicę pomiędzy natężeniem pasma fluorescencji Chl *a* pochodzącej z warstwy powierzchniowej, czyli mierzonej przy opóźnieniu 20 ns i 60 ns, i tej pochodzącej z głębszych warstw, przy opóźnieniu 70 ns i 80 ns. Powyższe pomiary wykonano w wodach otwartych Południowego Bałtyku, na Głębi Gdańskiej, (C_{683nm} wynosiło: 1,16 m^{-1}). Zatem można przyjąć, że sygnał lidarowy pochodził z warstwy powierzchniowej od 0 m do 1,5 m.

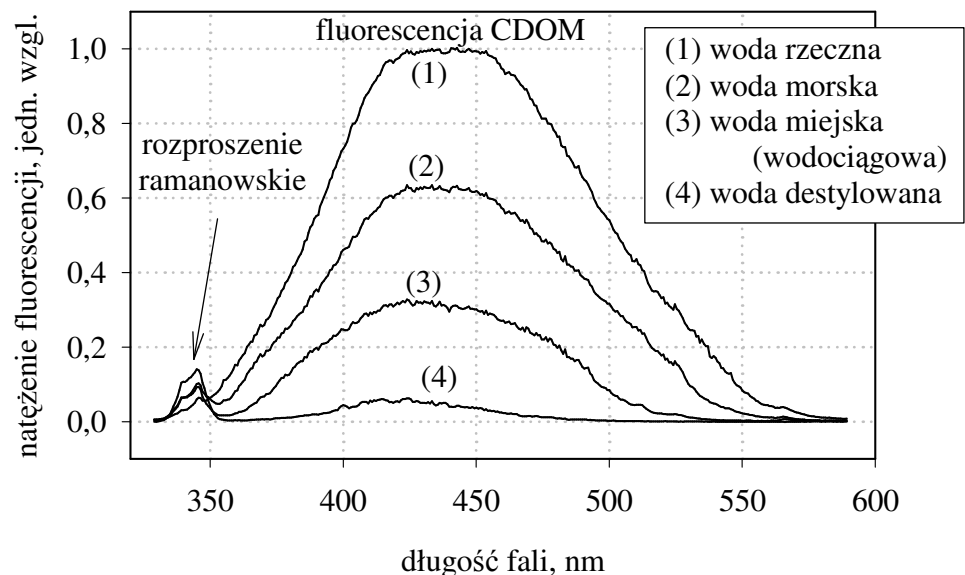


Rysunek 5.1 Wynik pomiaru widma fluorescencji wody w pkt. p1 (patrz rysunek 4.3) przy różnym czasie rozpoczęcia rejestracji po impulsie lasera oraz stałym czasie trwania rejestracji (tj. szerokość bramki czasowej) $7 \mu\text{s}$ i odległości teleskopu od powierzchni wody ok. $9,2 \text{ m}$; (a) krzywe doświadczalne, (b) krzywe doświadczalne przybliżone do krzywych gaussowskich i unormowane do maksimum pasma Ramana.

Widmo fluorescencji wody (sygnał powrotny generowany lidarem) jest superpozycją kilku pasm. Pierwsze pasmo odpowiada elastycznemu rozproszeniu światła laserowego przez zawiesiny znajdujące się w kolumnie wody. Drugie pasmo odpowiada rozproszeniu ramanowskiemu wiązki światła laserowego na molekułach wody, które jest przesunięte w stronę krótkofalową względem długości fali światła wzbudzającego o 3420 cm^{-1} . Trzecie

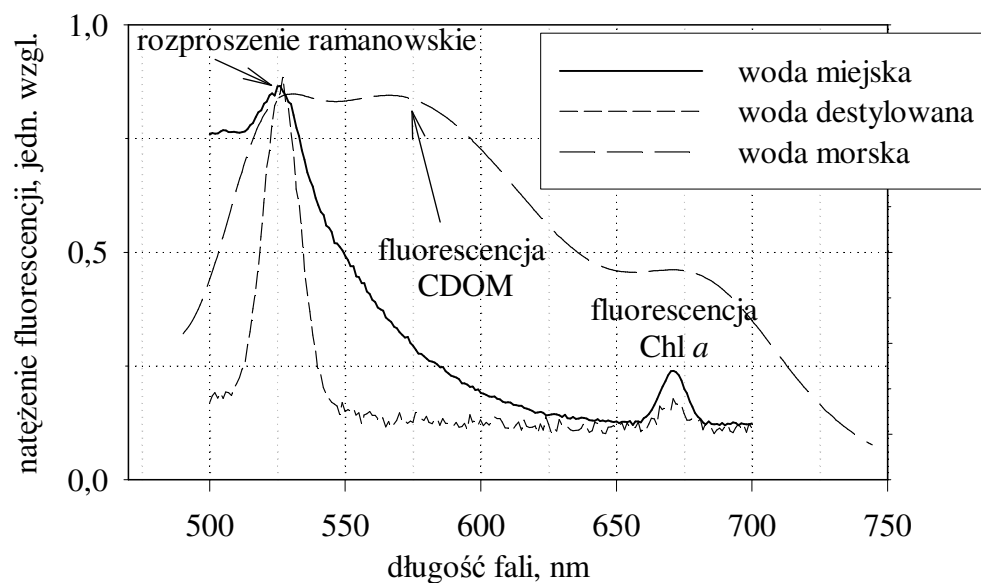
pasmo to fluorescencja naturalnych składników wody morskiej, której charakterystyka zależy od ilości i składu chemicznego substancji: rozpuszczone substancje organiczne i chlorofil *a* zawarte w żywej i martwej materii organicznej.

W pomiarach lidarowych fluorescencja jest opisywana przez tzw. parametr fluorescencyjny $F(\lambda_{wzb.})$ (14) (Klyshko i Fadeev, 1978; Hoge i Swift, 1981). Jest to stosunek całki natężenia pasma fluorescencji do całki natężenia pasma rozproszenia Ramana wody. Jest on niezależny od współczynników pochłaniania światła przez wodę (patrz rozdział 3.1.3). Rysunki 5.2 i 5.3 przedstawiają przykładowe widma fluorescencji, zmierzone w laboratorium, różnych wód: wody rzecznej, zatokowej, destylowanej i wody „miejskiej” (wodociągowej) przy wzbudzaniu światłem o długościach fal 308 nm i 440 nm. Widma te, obok pasma



Rysunek 5.2 Widma fluorescencji różnych wód wzbudzanych światłem laserowym o długości fali $\lambda_{wzb}=308$ nm.

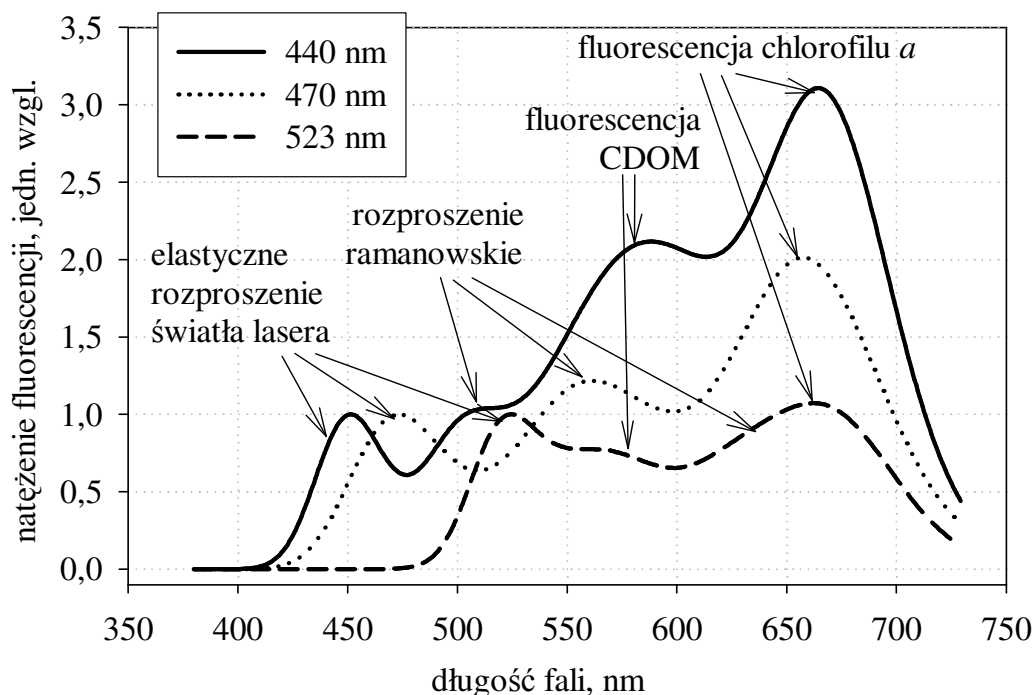
rozproszenia ramanowskiego wody, odpowiednio 344 nm i 521 nm, zawierają pasmo fluorescencji rozpuszczonej materii organicznej, różniące się natężeniem, kształtem i położeniem maksimum pasma fluorescencji CDOM.



Rysunek 5.3 Widma fluorescencji różnych wód wzbudzanych światłem laserowym o długości fali $\lambda_{wzb}=440$ nm.

Największą wartością natężenia pasma fluorescencji materii organicznej charakteryzuje się woda rzeczna przy ujściu do morza oraz przybrzeżna woda morska. Maksima pasm fluorescencji CDOM w widmach wody morskiej i rzecznej są nieznacznie przesunięte względem siebie, co świadczy o różnym składzie lub proporcjach składników rozpuszczonej materii organicznej. W widmach fluorescencji wody miejskiej, wzbudzanych światłem niebieskim, pasmo to z maksimum w 560 nm, jest prawie niezauważalne, a w widmie wody destylowanej nie występuje w ogóle (rysunek 5.3). Natomiast widma wszystkich wód, z wyjątkiem destylowanej, przy wzbudzaniu światłem niebieskim, posiadają pasmo emisji fluorescencji Chl *a* z maksimum dla długości fali 680 nm.

Ponadto wodę morską wzbudzano światłem, którego długości fal odpowiadały maksimum absorpcji Chl *a* i Chl *b* i Chl *c* oraz karotenoidom, odpowiednio 440 nm i 470 nm oraz 523 nm (rysunek 5.4 i tabela 2.I). Dla podanych długości fal wzbudzenia maksima pasm rozpraszania Ramana wody mają długości fal 518 nm i 560 nm oraz 637 nm. Maksimum pasma emisji fluorescencji Chl *a* przypada dla długości fali 680 nm i dla każdej długości fali wzbudzenia osiąga inne wartości natężenia. Wynika to stąd, że proces transferu energii fotonu do Chl *a* przebiega inaczej i stąd dla różnych długości fal wzbudzenia występuje różna wydajność kwantowa fluorescencji Chl *a*.



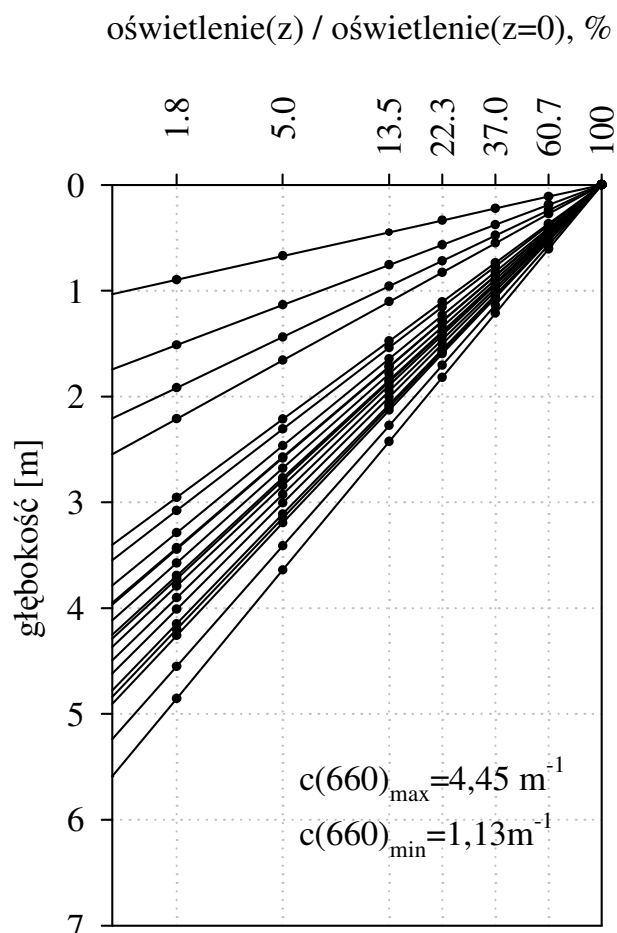
Rysunek 5.4 Widmo wody morskiej indukowane lidarem, wzbudzone światłem o różnych długościach fal.

W widmie fluorescencji wzbudzanej światłem niebieskim o długości fali 440 nm występuje także dodatkowe wyraźne pasmo emisji fluorescencji CDOM w zakresie długości fal od 580 nm do 600 nm. Pasma fluorescencji CDOM wzbudzanej światłem niebiesko-zielonym o długości fali 475 nm i zielono-żółtym o długości fali 520 nm są słabe, szerokie i rozmyte. Są one trudne do wyizolowania z całego widma fluorescencji wody.

Zatem z powyższego doświadczenia wynika, że aby zdalnie wzbudzać i rejestrować fluorescencję CDOM można używać źródeł emitujących światło o długości fali w granicach 308 nm - 440 nm. Natomiast do aktywnej teledetekcji fluorescencji Chl *a* (pasma z maksimum w 680 nm) należy użyć światło o długości fali w przedziale 430 nm – 520 nm.

5.1.1. Wpływ właściwości optycznych wody na jej widma fluorescencji

Decydujący wpływ na widma fluorescencji wody morskiej mają optyczne właściwości wody morskiej, które z kolei zależą od składu i ilości materii zawartej w wodzie. Rysunek 5.5 przedstawia stosunek natężenia światła, które przebyło drogę w głąb wody charakteryzującej się określonym współczynnikiem osłabiania światła c (dla światła o długości fali 660 nm) względem natężenia światła na powierzchni wody. Wartości $c(660)$ uzyskano podczas rejsu



Rysunek 5.5 Wielkości natężenia światła docierającego do poszczególnych głębokości względem natężenia światła na powierzchni obliczone na podstawie wartości współczynników $c(660)$ otrzymanych w majowym rejsie bałtyckim, w 1995 r. (wyniki pomiarów zarejestrowanych przez ekipę badawczą z Zakładu Fizyki IO PAN na rejsie r/v Oceania).

bałtyckiego w maju 1995 roku. Światło jest najsilniej osłabiane w pobliżu portów i ujść rzek, co świadczy o występowaniu w tych rejonach dużej ilości materii organicznej, natomiast najsłabsze osłabianie występuje w wodach otwartego morza.

Ponadto istotny wpływ na fluorescencję wody morskiej mają: pole światła, procesy biochemiczne i biofizyczne. Znajomość składników wody oraz ich właściwości optycznych, takich jak widma absorpcji i fluorescencji, czas życia i wydajność kwantowa fluorescencji, pozwala na właściwe przyporządkowanie maksimów pasm fluorescencyjnych poszczególnym substancjom fluoryzującym. Na podstawie zmierzonych widm można oszacować ilość substancji fluoryzujących w warstwie powierzchniowej wody. Następnie można przeprowadzić weryfikację otrzymanych wyników poprzez porównanie z wartościami

koncentracji tych substancji mierzonymi innymi, klasycznymi metodami fizykochemicznymi.

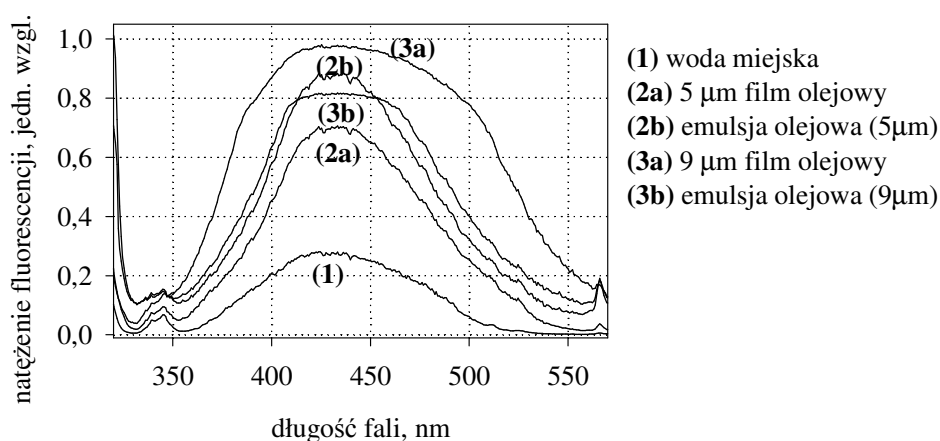
Widma fluorescencji fitoplanktonu, zmieniają się w zależności od warunków środowiskowych. Głównym czynnikiem optycznym regulującym fluorescencję fitoplanktonu występującego w morzu jest oświetlenie (Dera, 1995). Liczne badania dowodzą, że w wodach mórz otwartych czy zamkniętych lub usytuowanych w różnych strefach klimatycznych występują różne gatunki fitoplanktonu (Prezelin, 1982; Mitchell i Kiefer, 1988; Oldham i in. 1985; Johnsen i Sakshaug, 1996; Johnsen i in., 1994). Względne koncentracje pigmentów pomocniczych występujących w komórkach fitoplanktonu o różnych właściwościach fotoadaptacyjnych zależą od jego składu gatunkowego. Niektóre gatunki nie wykazują zmian stosunku koncentracji Chl *a* do koncentracji pigmentu pomocniczego przy zmianie natężenia oświetlenia (Prezelin, 1982), inne gatunki wykazują jego duże zmiany (Mitchell i Kiefer, 1988; Johnsen i Sakshaug, 1993).

Dodatkowym składnikiem wody morskiej wpływającym na natężenie jej widma fluorescencji jest zawartość substancji rozpraszających. Bardzo duże koncentracje tych molekuł zmniejszają prawdopodobieństwo pochłonięcia fotonu światła przez molekuly fluoryzujące. Natomiast ważną konsekwencją dużej koncentracji molekuł absorbujących i fluoryzujących jest nieliniowość wzrostu natężenia fluorescencji względem przyrostu koncentracji fluoroforów - zjawisko to zwane jest efektem upakowania (Dera, 2003).

5.1.2. Wpływ zaolejenia powierzchni wody na kształt i natężenie widma fluorescencji wody morskiej

W tym rozdziale opisano lidarowe pomiary laboratoryjne i morskie mające na celu analizę wpływu na widmo fluorescencji naturalnej wody morskiej filmu olejowego znajdującego się na powierzchni wody oraz emulsji olejowo - wodnej w powierzchniowej warstwie wody. W pierwszej kolejności przeanalizowano zmiany natężenia i kształtu widma fluorescencji wody pokrytej warstwą *Ropy Bałtyckiej* o znanym widmie fluorescencji (Stelmaszewski, 1998). Olej występujący w wodzie wzbudzony światłem UV i niebieskim emituje światło, którego natężenie zależy od grubości filmu olejowego.

Wykonane zostały pomiary natężenia fluorescencji olejów występujących w postaci różnych grubości filmów olejowych na powierzchni wody i emulsji olejowych. Wykazały

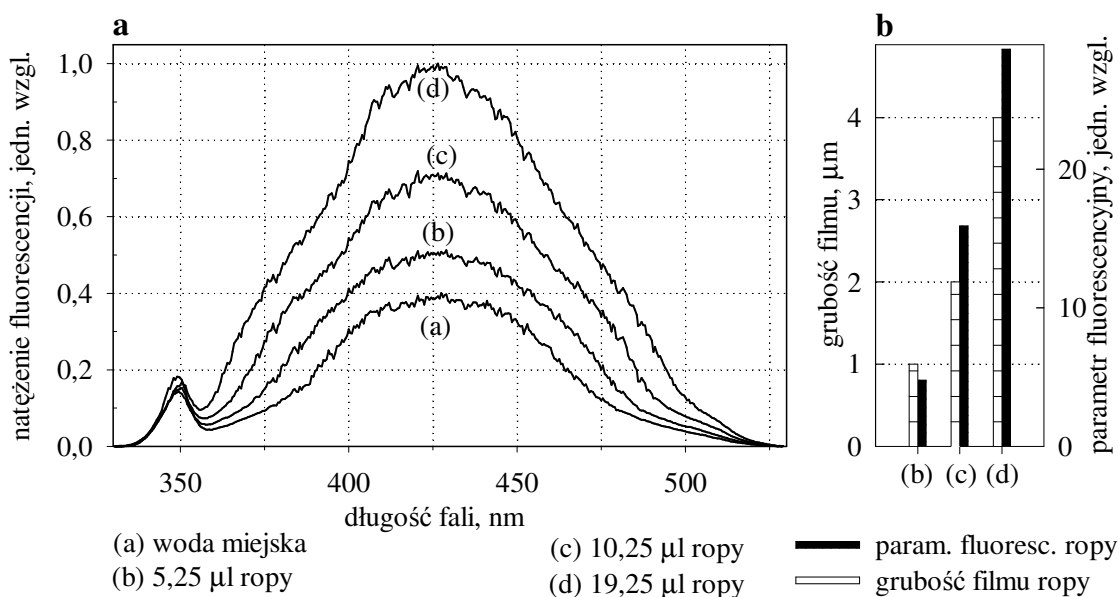


Rysunek 5.6 Widma fluorescencji wody (wzbudzanej światłem o długości fali 308 nm) pokrytej różnej grubości filmami i emulsją, powstałą w wyniku wymieszania filmu olejowego *Ropy Bałtyckiej* z wodą.

one, że jednorodny film olejowy i emulsja olejowa w różnym stopniu pochłaniają światło laserowe wnikające w głąb wody i światło niebieskie wychodzące z wody (rysunek 5.6). W ten sposób ograniczają indukcję fluorescencji naturalnych składników wody i osłabiają natężenie ich sygnału fluorescencji, a filmy olejowe o grubości powyżej 5 μm , i ich emulsje, prawie całkowicie ją wygaszają. W badaniach lidarowych przy identyfikacji i szacowaniu ilości oleju w wodzie napotykałyśmy na problem polegający na tym, że olej, podobnie jak i CDOM, intensywnie absorbuje światło laserowe UV, jak i emituje światło w niebieskim zakresie. Stąd zarejestrowana w widmie fluorescencji wody emisja w paśmie 370 nm –

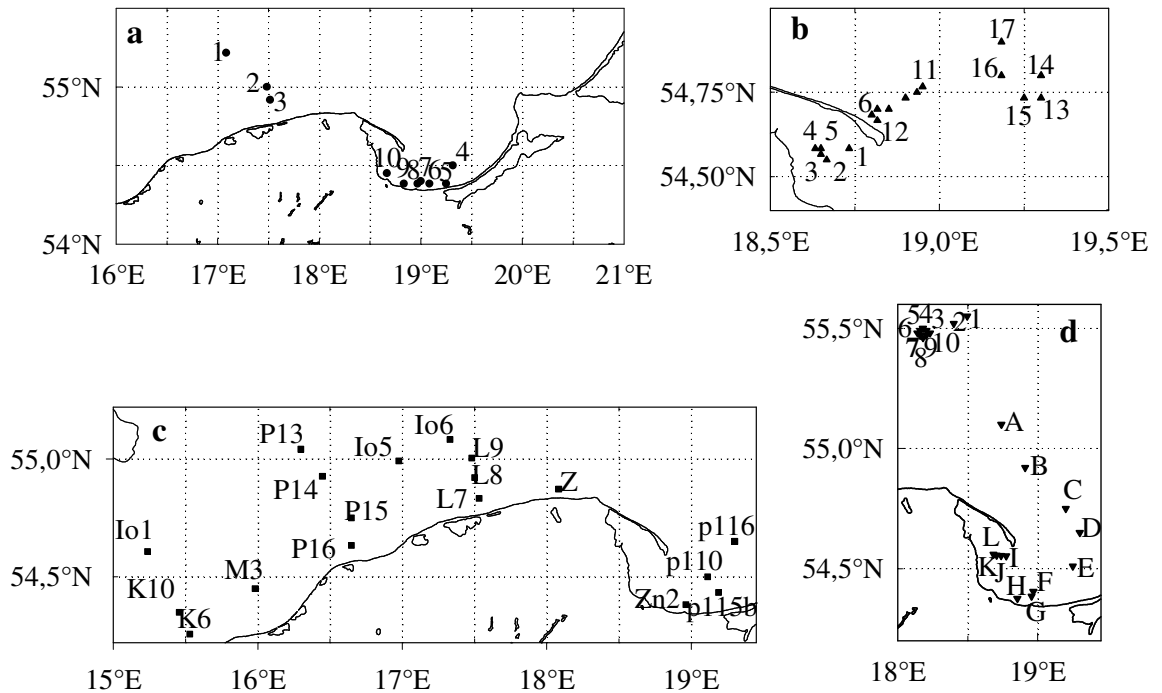
490 nm, jest superpozycją fluorescencji CDOM i ropy. Zatem parametry fluorescencyjne CDOM i oleju otrzymane na podstawie widm emisji mogą być obarczone dużą niepewnością pomiarową.

Na rysunku 5.7 przedstawiono wyniki przeprowadzonych w laboratorium kalibracyjnych pomiarów grubości filmów olejowych za pomocą lidarów FLS-UV i FLS-10. Jak widać natężenie fluorescencji wody pokrytej olejem wzrasta wraz z przyrostem grubości filmu olejowego na powierzchni badanej wody. Grubość filmu zwiększano poprzez dodawanie kolejnych dawek Ropy Bałtyckiej rozpuszczonej w acetonie, przy czym również zmierzono widmo fluorescencji acetonu, aby pozbyć się ewentualnych niedokładności pomiaru.



Rysunek 5.7 (a) - Wzbudzone lidarem FLS-10 widma fluorescencji wody miejskiej z różną zawartością *Ropy Bałtyckiej* rozpuszczonej w acetonie. Upřednio stwierdzono, że światło o długości fali 308 nm nie indukuje w acetonie fluorescencji w paśmie niebieskim. (b) - wartości grubości filmu olejowego otrzymane na podstawie laboratoryjnych pomiarów lidarowych.

Wykorzystując metody lidarowe przeprowadzono następnie szereg pomiarów na wodach Południowego Bałtyku w celu oszacowania zaolejenia wód powierzchniowych i jego wpływu na fluorescencję wody wzbudzonej i rejestrowanej lidarem. Mapy na rysunku 5.8 przedstawiają rozkłady punktów pomiarowych rozmieszczonych w Południowym Bałtyku w których przeprowadzono pomiary grubości warstwy olejowej podczas rejsów bałtyckich w maju 1997 roku, wrześniu 1997 roku, w maju 2000 roku oraz listopadzie 2002 roku. Wyniki pomiarów zaolejenia powierzchni morza przedstawia rysunek 5.9. Największa ilość olejów w

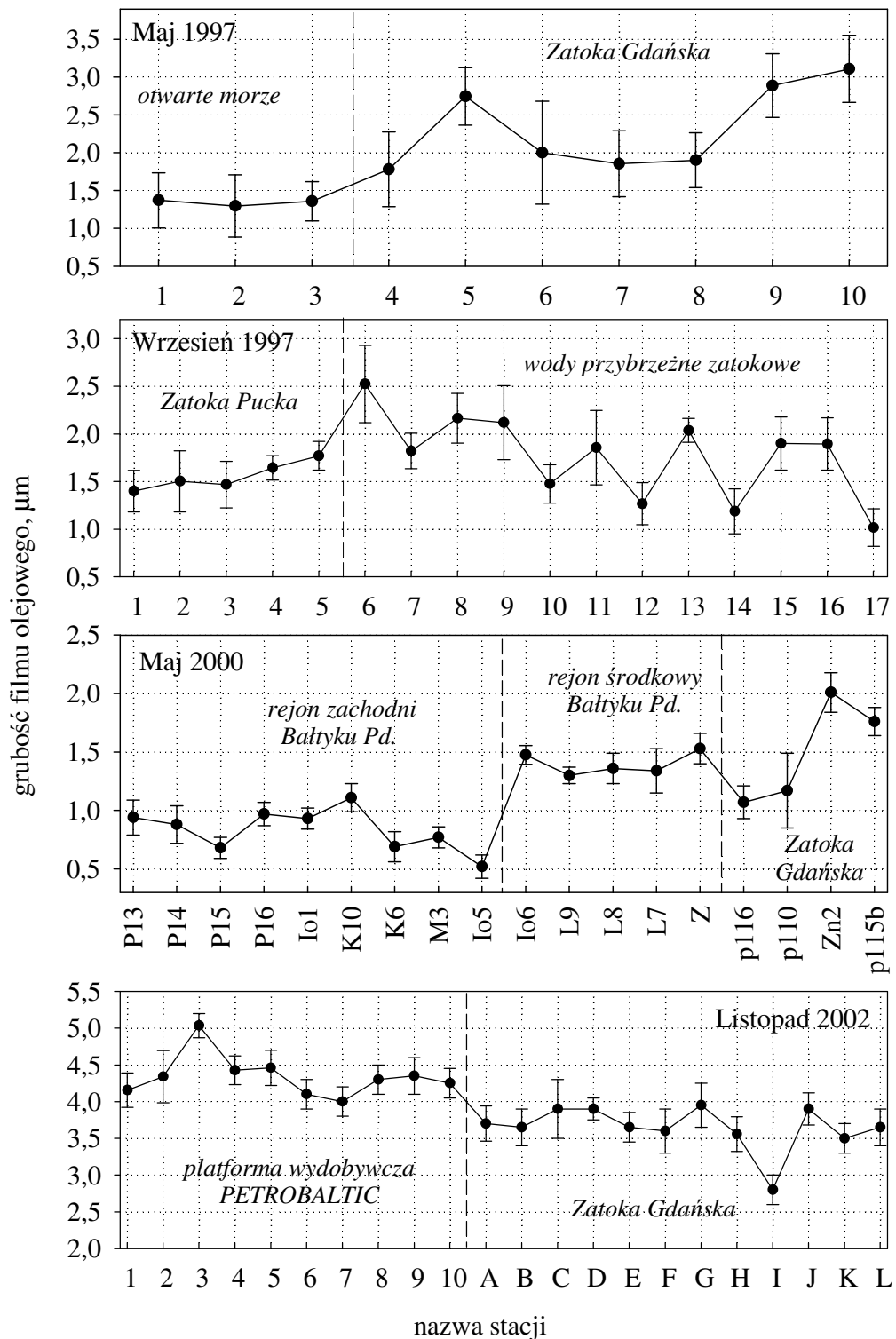


Rysunek 5.8 Mapy punktów pomiarowych w rejsach r/y Oceania w (a) maju 1997 r, (b) wrześniu 1997 r., (c) maju 2000 i (d) listopadzie 2002 r.

powierzchniowej warstwie morza występuje w rejonie ujść rzek: Wisły i Łeby. Zaolejenie powierzchni morza maleje w kierunku od Zatoki Gdańskiej ku otwartemu morzu. Generalnie ilość olejów w badanym obszarze Południowego Bałtyku jest znikoma, i grubość filmów olejowych nie przekracza 5 μm . W oparciu o otrzymane wyniki badany rejon południowego Bałtyku można podzielić na obszary charakteryzujące się różnym stopniem zaolejenia wody powierzchniowej: część zachodnia i środkowa Bałtyku południowego oraz najbardziej zanieczyszczona substancjami ropopochodnymi Zatoka Gdańska. Pomiary grubości filmu olejowego przeprowadzone w rejsie listopadowym w 2002 roku wokół platformy „Petrobaltic” wykazały występujące w tym rejonie większe od przeciętnego poziomu zaolejenie wody, co spowodowane było większym sfalowaniem i spienieniem powierzchni morza dającymi silne światło rozproszone. Potwierdza to fakt, że wieloletnie badania poziomu zaolejenia w Bałtyku nie wykazały większego zanieczyszczenia olejowego w tym rejonie (Otremba i in., 1995).

Podczas rejsu majowego w 2000 roku na obszarze południowego Bałtyku oprócz grubości filmu olejowego występującego na powierzchni morza (badanej przy pomocy lidaru FLS-UV) mierzono również widma fluorescencji wody morskiej wzbudzenie i rejestrowane

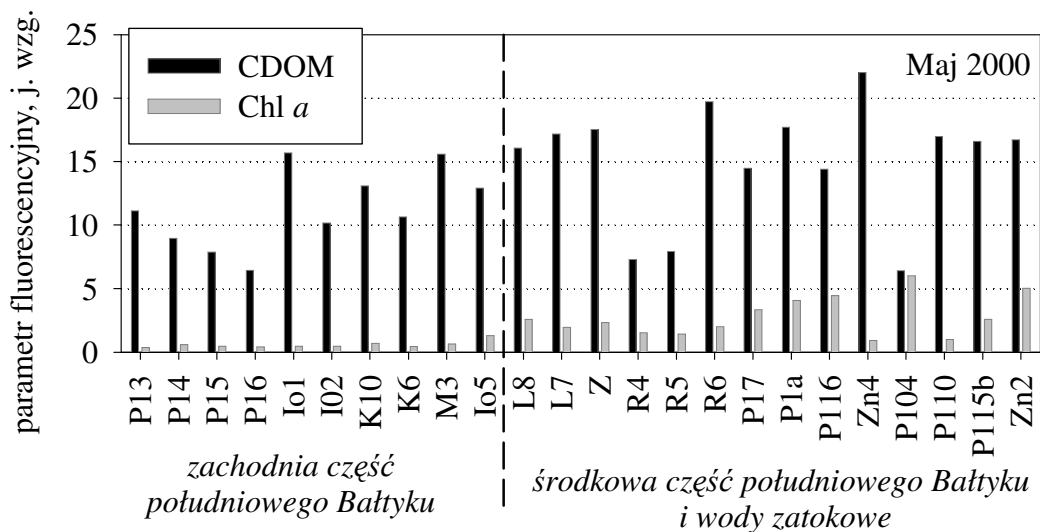
w świetle widzialnym (przy pomocy lidaru FLS-12). Fluorescencja oleju w zakresie widzialnym zaznacza się szerokim pasmem emisji o niedużym natężeniu. Niemniej jednak



Rysunek 5.9 Grubości filmu olejowego na powierzchni morza mierzona lidarem FLS-UV na rejsach bałtyckich..

obecność oleju może powodować przesunięcie maksimum pasma fluorescencji CDOM w kierunku krótkofalowym oraz, tworząc *de facto* superpozycję pasm fluorescencji CDOM i oleju, większe wartości parametru fluorescencyjnego CDOM.

Na podstawie zmierzonych metodą lidarową widm fluorescencji wody obliczone zostały wartości parametrów fluorescencyjnych substancji fluoryzujących w badanych rejonach Bałtyku. Wyniki zilustrowano na rysunku 5.10. Wartości parametrów fluorescencyjnych CDOM i Chl *a*, podobnie jak zaolejenie powierzchni morza, były największe przy ujściu Wisły, w Zatoce Gdańskiej i w strefach przybrzeżnych środkowej części południowego Bałtyku, oraz najmniejsze w wodach otwartych i zachodniej części południowego Bałtyku.



Rysunek 5.10 Parametry fluorescencyjne CDOM otrzymane na podstawie widm fluorescencji zmierzonych lidarem FLS-12 w maju 2000 roku. Opisy rejonów badań znajdują się na mapie na rysunku 4.3.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów grubości filmu olejowego na powierzchni wody i zarejestrowanych widm fluorescencji wody morskiej można stwierdzić, że zaolejenie powierzchni morza zaznacza się w rejonach w których jednocześnie, w widmie fluorescencji wody morskiej występuje przesunięcie maksimum fluorescencji CDOM. Zatem zaolejenie powierzchni wody wprowadza błędy w zdalnych metodach oszacowywania ilości materii organicznej w wodzie. Dodatkowo istnieje związek pomiędzy ilością fluoryzującej materii organicznej (oleje, CDOM i Chl *a*) a „typem” wody - przybrzeżnej i w otwartym morzu, co potwierdza regułę, że rozkład materii organicznej w Zatoce Gdańskiej i w Południowym Bałtyku zależy od wpływu wód lokalnych rzek i ich mieszania się z morskimi masami wodnymi.

5.2. Zmienność widm fluorescencyjnych wody morskiej i korelacje z wybranymi właściwościami optycznymi wody morskiej

Widma fluorescencyjne wody morskiej zmieniają się wraz ze zmieniającymi się warunkami środowiskowymi takimi jak dopływ słodkiej wody z rzek lub z topniejących lodowców (zjawisko występujące w arktycznych morzach europejskich) oraz obfite zakwity fitoplanktonu lub znaczne zaolejenie powierzchni morza. Powyższe zjawiska powodują powstawanie gradientów zasolenia, ograniczają dostępność światła w podpowierzchniowej warstwie wody oraz powodują napływ substancji organicznych zawieszonych i rozpuszczonych w wodzie. Zatem należy spodziewać się istnienia zależności pomiędzy zmiennością widm fluorescencyjnych wód i takimi parametrami jak współczynniki osłabiania światła, zasolenie, zawartość substancji organicznych i skład pigmentów fitoplanktonu. Przytoczone w tym rozdziale wyniki badań dotyczą rejsów bałtyckich i polarnych. Widma fluorescencji wody uzyskane były w punktach pomiarowych, które przedstawiają mapy zamieszczone na rysunkach 4.3, 4.10 i 4.13.

5.2.1. Interpretacja zróżnicowania widm fluorescencyjnych wody morskiej

Widma fluorescencji wód morskich służą do oszacowania koncentracji naturalnych składników fluoryzujących wody (Reuter i in., 1993; Patsayeva, 1995b). Oprócz aspektu ilościowego, metody fluorymetryczne służą rozróżnianiu mas wodnych mających różne źródła pochodzenia (Determan i in., 1994; Patsayeva i in., 2000) oraz pozwalają na tworzenie map rozkładu przestrzennego mas wodnych (Drozdowska i in., 2004; Chen i Bada, 1992) i badanie procesów ich mieszania się w strefach przejściowych i pomiędzy wodami przybrzeżnymi i otwartymi (de Souza-Sierra i Donard, 1991).

Rozpatrzmy najpierw związek pomiędzy fluorescencją wody morskiej i jej właściwościami absorpcyjnymi, a dokładniej współczynnikiem absorpcji światła w widzialnym zakresie widma.

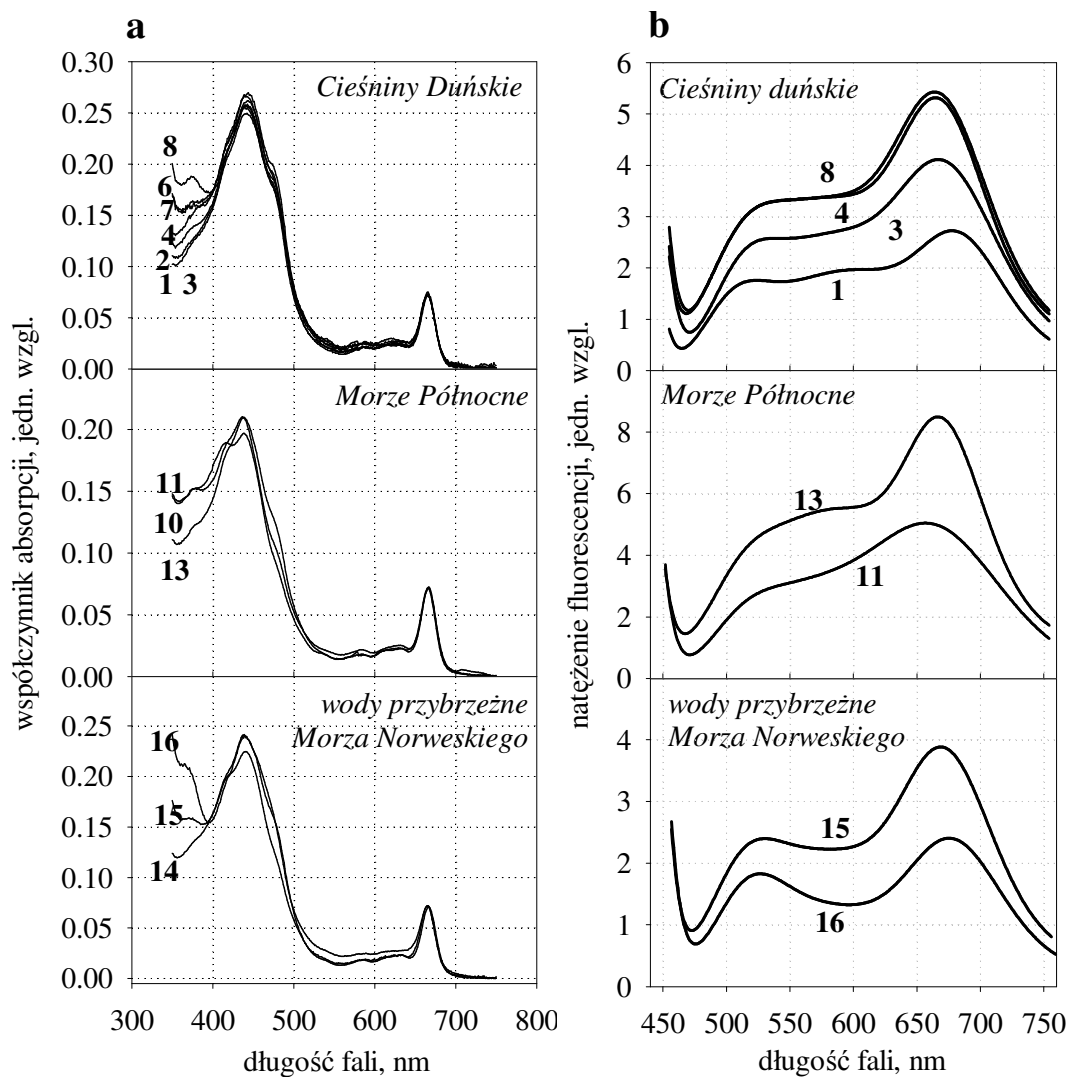
Rysunki 5.11 i 5.12 przedstawiają widma fluorescencji i absorpcji zmierzone w wodach Cieśniny Sund, Kattegacie i Skagerraku, Morzu Północnym i wodach przybrzeżnych Morza Norweskiego (w dwóch kolejnych latach 2001 i 2002). Wielkości te przedstawione są w jednostkach względnych. Natężenie fluorescencji unormowane jest względem maksimum natężenia pasma rozproszenia ramanowskiego wody. Natomiast widma współczynnika

absorpcji unormowane są względem maksimum występującego dla długości fali 665 nm. Oznaczenia widm dotyczą punktów pomiarowych znajdujących się na mapie na rysunku 4.10. Można wyróżnić kilka następujących cech charakterystycznych widm fluorescencji wód pochodzących z cieśnin Sund, Kattegat, Skagerrak, Morza Północnego i wód przybrzeżnych Morza Norweskiego:

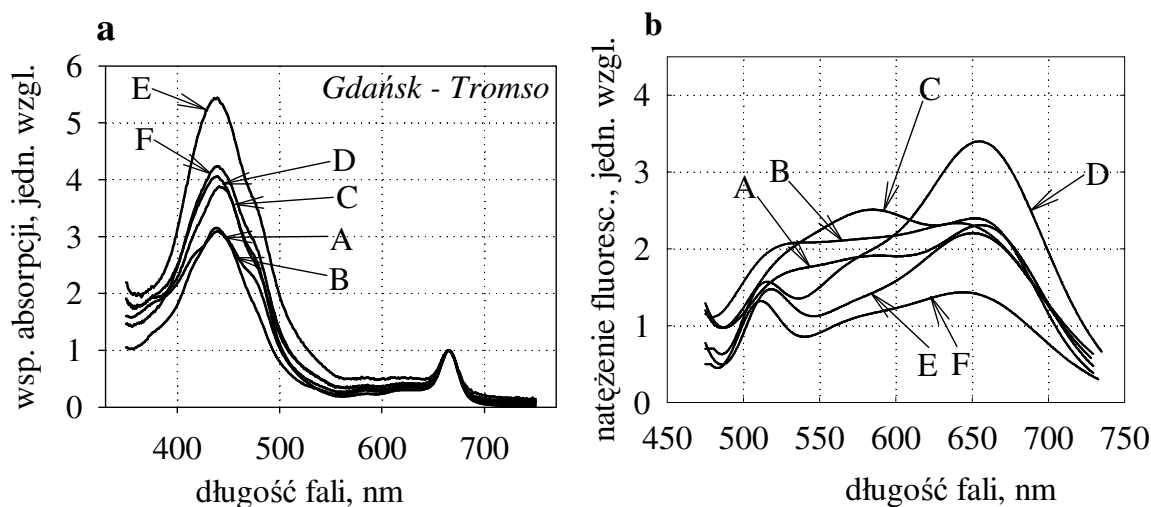
- w wodach tych występuje wyraźnie zaznaczone pasmo fluorescencji Chl *a*,
- w widmach norweskich wód przybrzeżnych nie ma wyraźnego pasma fluorescencji CDOM, które jednak występuje w wodach cieśnin i wodach Morza Północnego,
- maksimum pasma fluorescencji CDOM w wodach Morza Północnego jest przesunięte w stronę krótkofalową względem pasma emisji CDOM występującego w wodach cieśnin, co oznacza, że w rejonach tych różne fluorofory molekuł CDOM biorą udział w procesie fluorescencji. Może to świadczyć o różnych źródłach pochodzenia CDOM, co ze względu na położenie stacji pomiarowych jest wręcz pewne.

Pod względem właściwości absorpcyjnych rejony te można scharakteryzować w podobny sposób:

- wartości współczynników absorpcji światła zarówno UV (350 nm) jak i niebieskiego (440 nm) były najmniejsze w wodach Morza Północnego,
- nieco silniejsza absorpcja światła niebieskiego zaznaczyła się w wodach cieśnin
- przybrzeżne wody Morza Norweskiego charakteryzowały się dość silną absorpcją światła UV, co świadczy o obecności dodatkowych molekuł absorbujących.

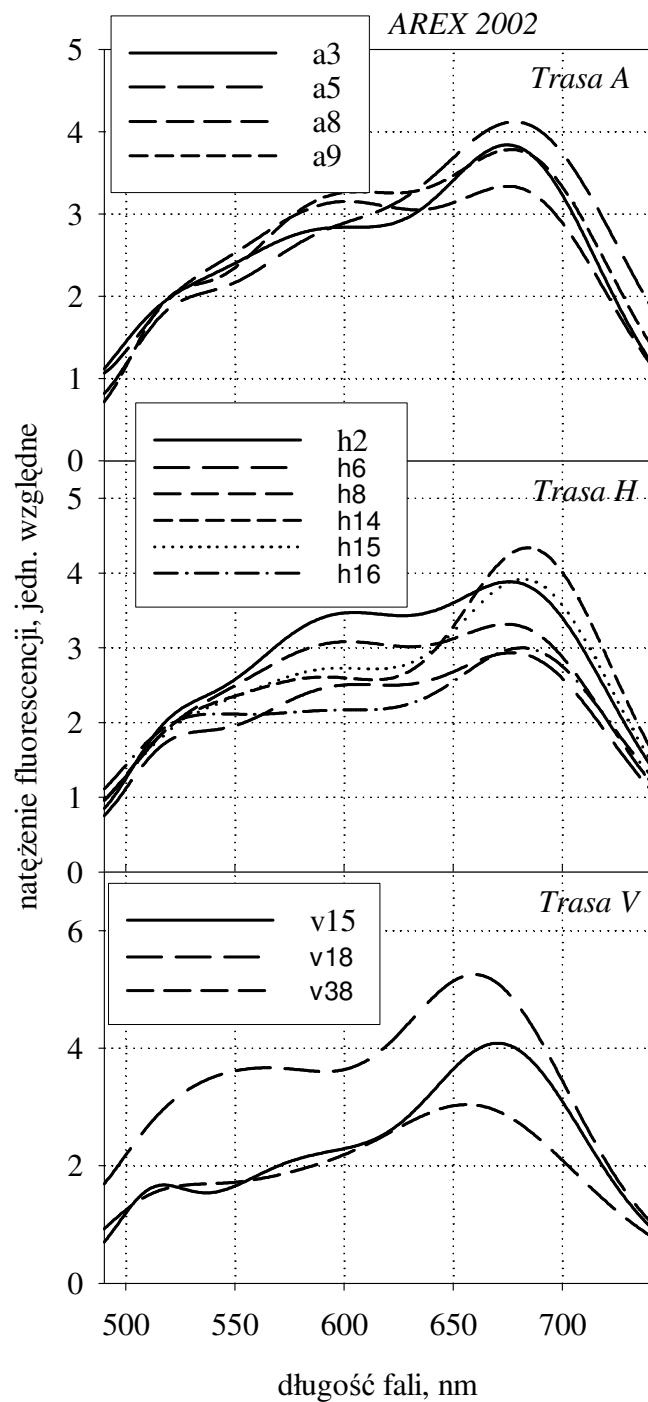


Rysunek 5.11 Widma absorpcji i fluorescencji wód cieśniny Sund, Kattegatu i Skagerraku, Morza Północnego i Morza Norweskiego – zarejestrowane w miesiącach czerwcu i sierpniu w 2001 roku.: (a) widmo absorpcji unormowane względem maksimum natężenia dla długości fali 665 nm i (b) widma fluorescencji unormowane względem maksimum natężenia pasma Ramana. Oznaczenia widm odpowiadają punktom pomiarowym na mapie na rysunku 4.10.

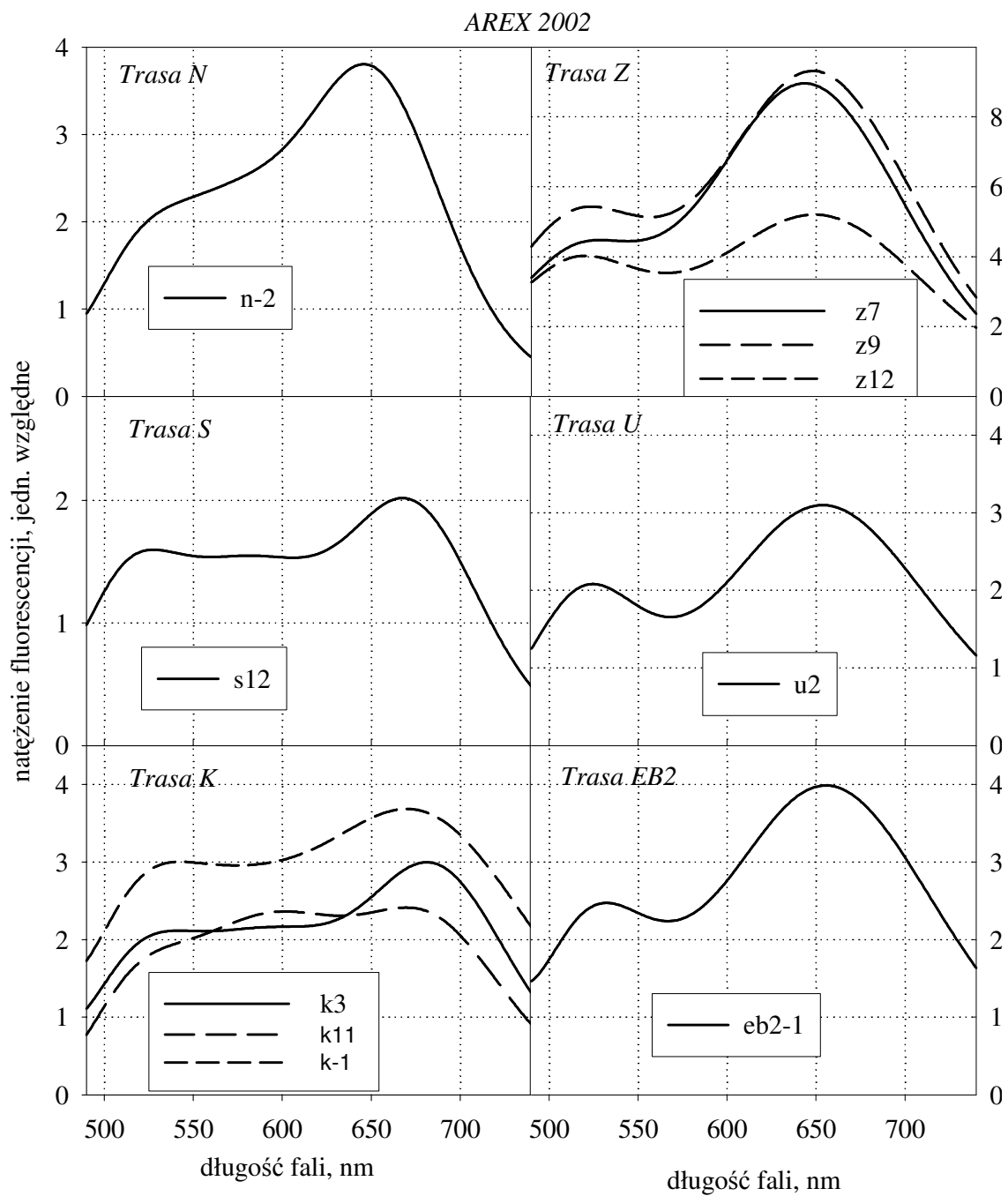


Rysunek 5.12 Widma absorpcji i fluorescencji wód cieśnin Sund, Kattegat, Skaggeak oraz Mórz Północnego i Norweskiego – zarejestrowane w czerwcu i sierpniu 2002 roku.: (a) widmo absorpcji unormowane względem maksimum natężenia dla długości fali 665 nm i (b) widma fluorescencji normowane względem maksimum natężenia pasma Ramana. Oznaczenia widm dotyczą punktów pomiarowych zamieszczonych na rysunku 4.10.

Na rysunkach 5.13 i 5.14 pokazane są widma fluorescencji wód Morza Nordyckiego, uzyskane w rejsie AREX 2002. Pomiarów lidarowych prowadzono zarówno w wodach szelfowych w pobliżu wybrzeży Norwegii i Spitsbergenu oraz w centralnych obszarach Morza Nordyckiego, charakteryzujących się bardzo różną hydrologią. Zarejestrowane na tym obszarze widma fluorescencyjne również się różnią: głównie natężeniem pasm fluorescencji CDOM i Chl *a* oraz położeniem maksimum pasma CDOM. W widmach wód powierzchniowych południowej części Morza Nordyckiego zarejestrowano wyraźną fluorescencję CDOM z widocznym maksimum pasma wokół 600 nm (rysunek 5.13). Natomiast widma północnej części badanego regionu zawierają pasmo zlokalizowane znacznie powyżej 600 nm, gdyż wraz z pasmem fluorescencji Chl *a* w 685 nm daje ono superpozycję pasm z maksimum w okolicy 650 nm (rysunek 5.14). Można to wytłumaczyć występowaniem w wodach powierzchniowych tego regionu znacznej ilości specyficznej materii organicznej o dużej masie molekularnej. Obecność takich związków wielomolekularnych, charakteryzujących się maksimum pasma fluorescencji CDOM przesuniętym w kierunku fal czerwonych, dowodzi autochtonicznego pochodzenia substancji fluoryzujących i naturalnej „czystości” wód tego obszaru.



Rysunek 5.13 Widma fluorescencji wody morskiej uzyskane metodą lidarową na trasach A, H i V na rejsie AREX 2002. Każda linia dotyczy określonej stacji pomiarowej, której położenie oznaczone jest na mapie na rysunku 4.13.



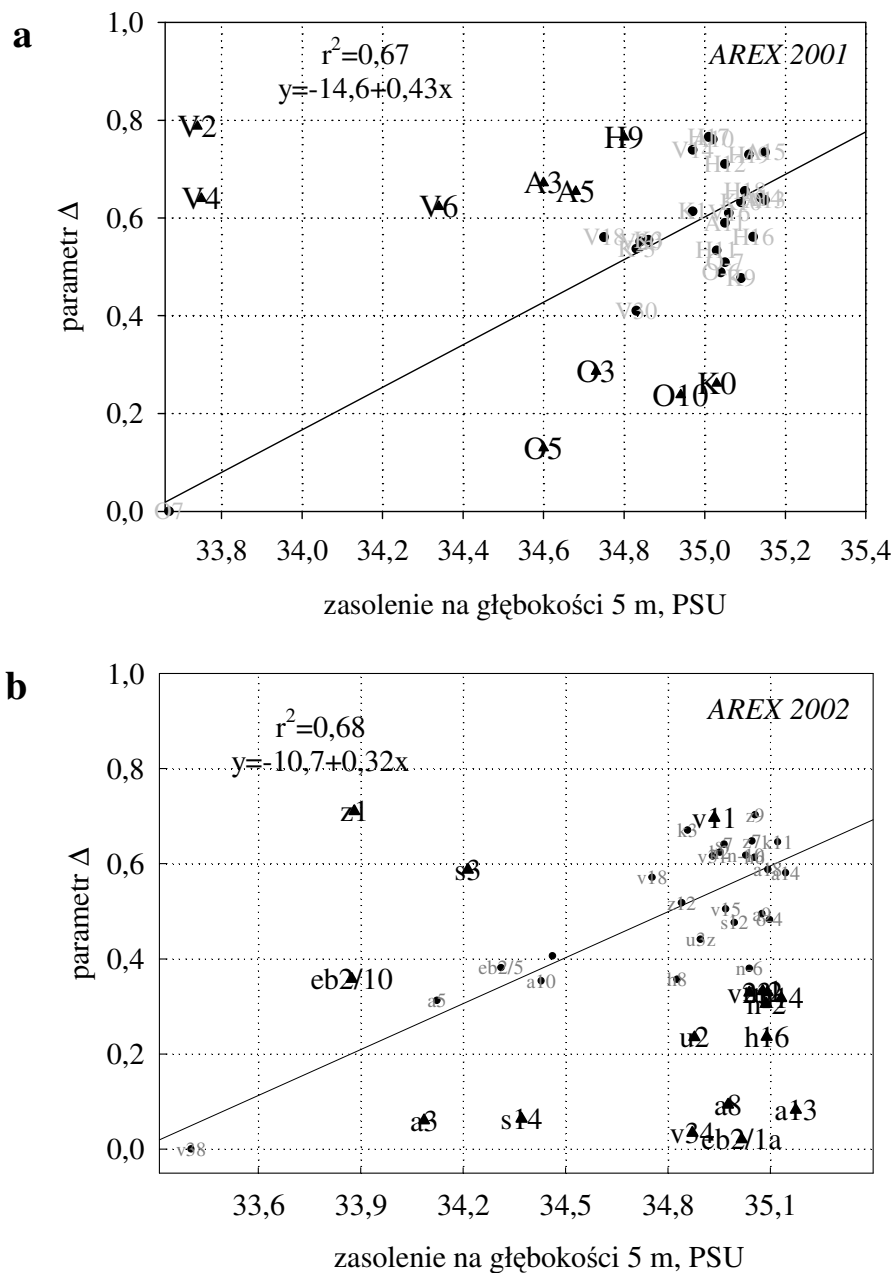
Rysunek 5.14 Widma fluorescencji wody morskiej uzyskane metodą lidarową na trasach N, S, K, Z, U i EB2 na rejsie AREX 2002. Każda linia dotyczy określonej stacji pomiarowej, której położenie oznaczone jest na mapie na rysunku 4.13.

Analiza zmian natężenia pasma emisji CDOM w widmach zarejestrowanych na obszarze Morza Nordyckiego w 2001 i 2002 roku pokazała, że istnieje przybliżona liniowa zależność między względnym przyrostem natężenia pasma fluorescencji CDOM a zasoleniem. Na rysunku 5.16 przedstawiono wyznaczone wartości przyrostu całkowitego natężenia pasm CDOM zmierzonych na wszystkich stacjach względem minimalnego natężenia pasma fluorescencji CDOM występującego na stacji O-2 (dla 2001 r) i V-38 (dla 2002 r.), według wzoru (Parlanti i in., 1997):

$$\Delta = \frac{F_{CDOM} - (F_{CDOM})_{\min}}{F_{CDOM}}, \quad (19)$$

gdzie parametry fluorescencyjne F_{CDOM} były mierzone dla $\lambda_{wzb} = 440nm$, wg wzoru(14). Parametr Δ jest miarą przyrostu natężenia i szerokości połówkowej pasma fluorescencji CDOM zarejestrowanego w wodach powierzchniowych na obszarze Morza Nordyckiego. Ponieważ podstawowym źródłem wnoszącym CDOM do mórz i oceanów są rzeki, stąd zaobserwowanie w otwartych wodach Morza Nordyckiego wzrostu sygnału fluorescencji CDOM (świadczącego o wzroście emitowanej przez CDOM energii a zatem o wzroście jego masy) może świadczyć o pojawieniu się w wodzie morskiej materii organicznej, której źródłem jest np. częściowo rozłożony fitoplankton. Zatem w wodach otwartych Morza Nordyckiego (WC1) dominuje morskie źródło pochodzenia CDOM. Dodatkowo miarą osłabienia wpływu łądów i rzek w badanych wodach jest rejestrowany wzrost zasolenia warstwy powierzchniowej. Zasolenie mierzono sondą CTD Sea Bird 9/11+.

Położenia punktów pomiarowych w których wykonano pomiary przedstawione są na rysunku 4.13. Czarne koła z szarymi napisami na rysunku 5.15a i b przedstawiają wyniki pomiarów dla wód otwartych i tylko one były brane pod uwagę w procedurze poszukiwania regresji liniowej, której wynik przedstawiony jest linią ciągłą. Natomiast trójkąty reprezentują wody przybrzeżne. Punkty oznaczone trójkątami leżące nad prostą regresji przedstawiają wody szelfowe z rejonu pomiędzy Norwegią a Wyspą Niedźwiedzią oraz u zachodnich wybrzeży Spitsbergenu, a punkty oznaczone trójkątami leżące pod krzywą regresji reprezentują wody otaczające południowe wybrzeże Spitsbergenu, znajdujące się w rejonach dopływu wód słodkich pochodzących z topniejących gór lodowych i lodowców i w obszarach cyrkulacji prądów niosących wodę z innych źródeł (wody niesione wraz z prądem zachodnio - spitsbergenskim i z Morza Barentsa).

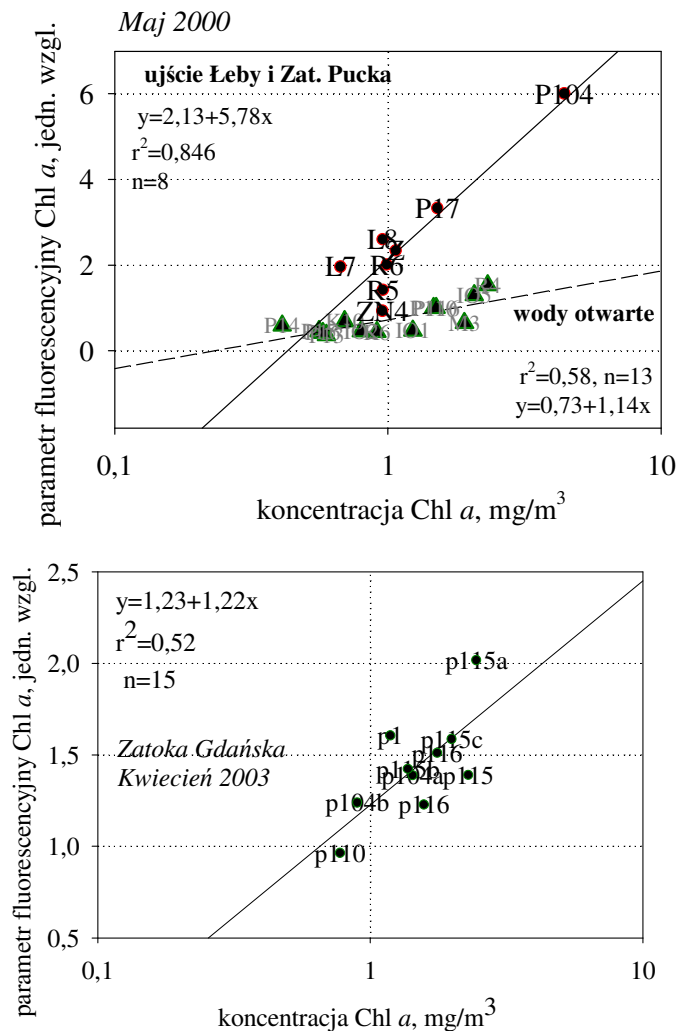


Rysunek 5.15 Zależność fluorescencji CDOM od zasolenia – dane zebrane na rejsach AREX 2001 i 2002. Czarne koła oznaczają wody otwarte, dla których przeprowadzono regresję liniową przedstawioną linią ciągłą. Punkty oznaczone trójkątami reprezentują wody przybrzeżne i nie były uwzględnione w regresji liniowej.

Na rysunkach 5.16 i 5.17 zaprezentowano związek pomiędzy wynikami pomiarów koncentracji chlorofilu *a* uzyskanymi metodami laboratoryjną i lidarową. Dotyczą one rejsów obejmujących wody kilku akwenów: Morza Bałtyckiego (rysunek 5.16) i Morza Nordyckiego (rysunek 5.17). Wyniki tych pomiarów powinny być proporcjonalne względem siebie, z współczynnikiem proporcjonalności zależnym od właściwości pochłaniania światła w wodzie

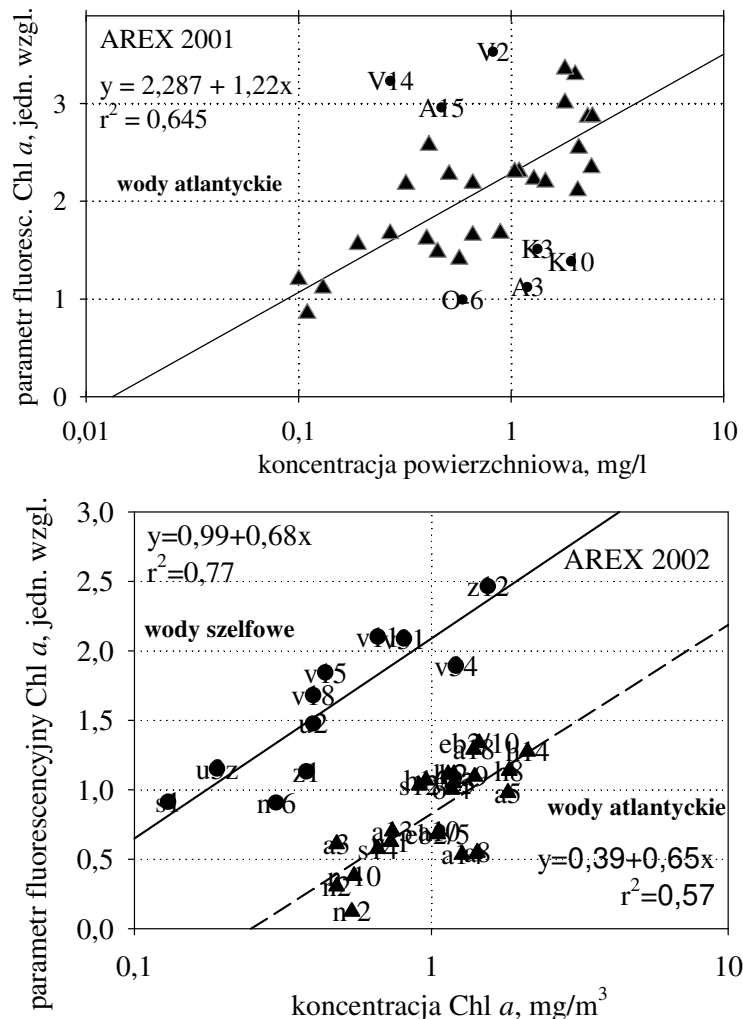
o długościach fal światła laserowego i fluorescencyjnego. Z rysunków 5.16 i 5.17 wynika, że istnieje regresja liniowa tylko lokalnie: dla wód przybrzeżnych, zatokowych lub otwartych – stanowiących pewien akwen, natomiast nie ma generalnie korelacji między wszystkimi wynikami tych pomiarów uzyskanych w trakcie jednego rejsu.

Południowy Bałtyk można podzielić na kilka obszarów. Jeden rejon stanowią wody przybrzeżne zlokalizowane na wschód od ujścia rzeki Łeby, w których wyniki uzyskane metodą zdalnej detekcji lidarowej zawiązują wartość koncentracji Chl *a*. Inne rejony obejmują Zatokę Gdańską (Kwiecień 2003) i wody południowego Bałtyku pomiędzy Zatoką Pomorską a granicą wyznaczoną przez rzekę Łebę, gdzie wartości wyników pomiarów zdalnych są mniejsze od wartości koncentracji mierzonej klasyczną metodą spektrofotometryczną (Maj 2000).



Rysunek 5.16 Zależność parametru fluorescencyjnego Chl *a* od koncentracji powierzchniowej Chl *a*, mierzonej metodą spektrofotometryczną na podstawie analizy próbek wody powierzchniowej uzyskane podczas rejsów bałtyckich.

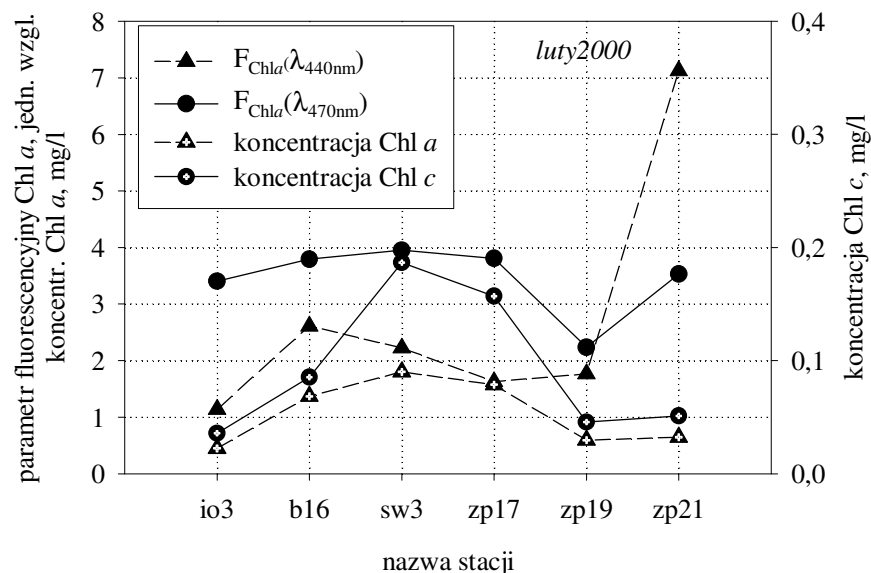
Podobnie wody Morza Nordyckiego można podzielić na obszar wód otwartych (atlantyckich) i szelfowych w pobliżu wybrzeży Norwegii (stacje a3, a5, h9, v2, v4) oraz u wybrzeży Spitsbergenu (o10, k0, o3). Wartości koncentracji Chl *a* uzyskane z pomiarów lidarowych w obszarach przybrzeżnych przewyższają wyniki uzyskane w wodach otwartych (AREX 2002). Ponadto w roku 2001 zarejestrowano silniejszą fluorescencja Chl *a* niż w roku 2002 pomimo takiego samego zakresu zmienności koncentracji powierzchniowej mierzonej metodą spektrofotometryczną, a ponieważ pomiary lidarowo-optyczne wykonywane były na tym obszarze w tym samym sezonie, stąd rejestrowane różnice świadczą o lokalnej dynamice środowiska wodnego podatnej na zmiany hydrofizyczne i klimatyczne występujące w tym rejonie.



Rysunek 5.17 Zależność pomiędzy parametrem fluorescencyjnym i koncentracją powierzchniową Chl *a*, mierzonymi metodami lidarową i uzyskane podczas rejsów polarnych w 2001 i 2002 roku.

Rozbieżności pomiędzy wynikami pomiarów koncentracji chlorofilu *a* uzyskanymi metodami laboratoryjną i lidarową mogą wynikać z tego, że inne pigmenty fotosyntetyczne fitoplanktonu biorą udział w procesach absorpcji i fluorescencji Chl *a* przy wzbudzeniu światłem 440 nm (tabela 2.I, rysunek 2.3). W wodach w których występują różne gatunki fitoplanktonu fluorescencja Chl *a* (w tym fluorescencja uczulona) charakteryzuje się różnymi wydajnościami kwantowymi i stąd natężenie fluorescencji nie zależy wprost od koncentracji Chl *a* (rysunek 2.3). Ponadto koncentracja Chl *a* mierzona metodą spektrofotometryczną odpowiada koncentracji tylko w płytkiej 0,5 m - warstwie wody z której brana była próba do analizy, natomiast parametr fluorescencyjny jest proporcjonalny do uśrednionej koncentracji Chl *a* w całej kolumnie wody, którą penetruje światło lasera (Drozdowska i Król, 2005).

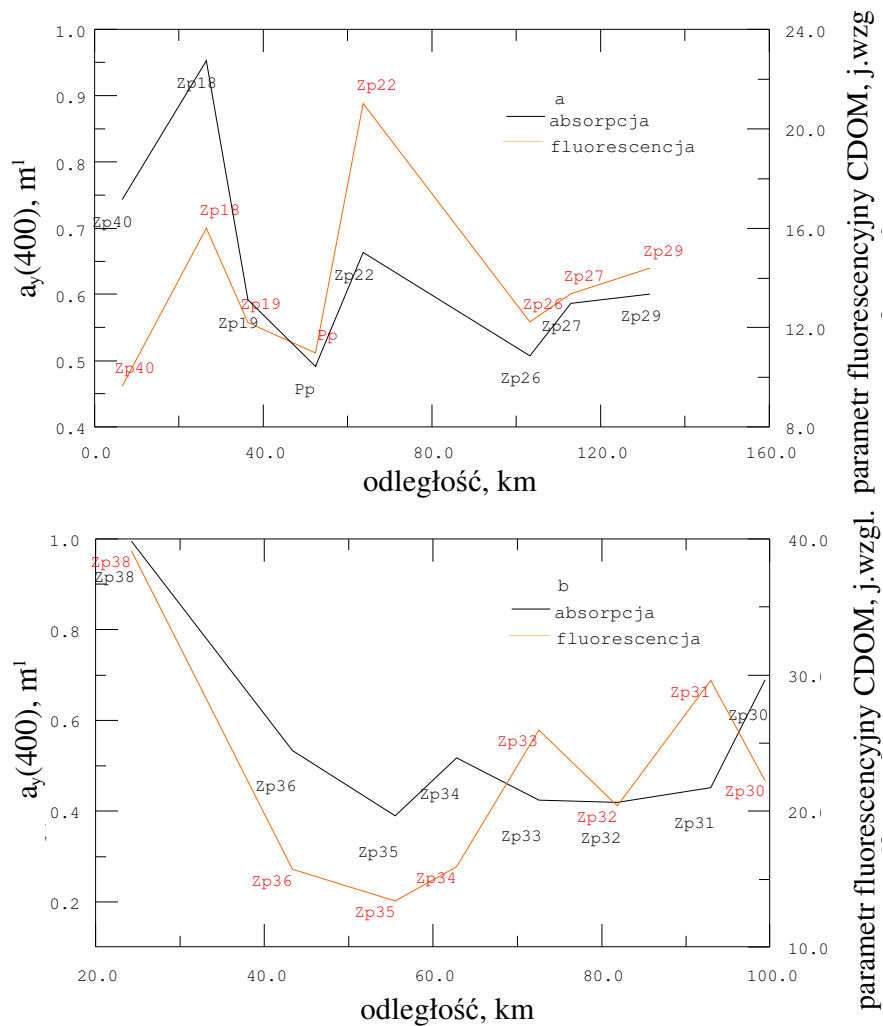
W lutym 2000 r. przeprowadzono jednocześnie pomiary parametrów fluorescencyjnych Chl *a* uzyskanych poprzez bezpośrednie wzbudzenie Chl *a*, $F(\lambda_{wzb} = 440nm)$, i poprzez wzbudzenie Chl *c*, $F(\lambda_{wzb} = 470nm)$, oraz koncentracji pigmentów metodą HPLC. Rysunek 5.18 przedstawia wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* otrzymanych na podstawie analizy widm fluorescencji wody morskiej uzyskanych przy różnych długościach fal światła wzbudzającego oraz wartości koncentracji chlorofilu *a* i chlorofilu *c* otrzymanych metodą HPLC (Stoń i Kossakowska, 2002). Punkty oznaczone pełnymi czarnymi figurami przedstawiają wyniki parametrów fluorescencyjnych Chl *a*



Rysunek 5.18 Parametry fluorescencyjne chlorofilu *a* wzbudzanego bezpośrednio światłem 440 nm i 470 nm oraz koncentracje chlorofilu *a* i chlorofilu *c* uzyskane metodą HPLC (punkty pomiarowe na rysunku 4.3a)

wzbudzanych światłem 440 nm (koła) i 470 nm (trójkąty). Natomiast puste czarne figury oznaczają wartości koncentracji pigmentów Chl *a* (puste koło) i Chl *c* (pusty trójkąt) mierzone metodą HPLC. Otrzymane wartości parametrów fluorescencyjnych i koncentracji jednocześnie rosną i maleją, jednakże nie można stwierdzić istnienia zależności pomiędzy zmierzonymi wartościami parametru fluorescencyjnego Chl *a* uzyskanymi poprzez bezpośrednie wzbudzenie Chl *a* i koncentracją Chl *a* zmierzoną metodą HPLC oraz pomiędzy parametrem fluorescencyjnym Chl *a* uzyskanym przy wzbudzeniu fluorescencji Chl *a* poprzez przekazanie mu energii zaabsorbowanej przez Chl *c* i koncentracją Chl *c* zmierzoną metodą HPLC.

W marcu 1996 r. przeprowadzone zostały na Bałtyku badania fluorescencji CDOM, poprzez pomiar koncentracji CDOM i jej zmienności metodami lidarową i spektrofotometryczną. Analiza wyników tych pomiarów: wartości parametrów fluorescencyjnych CDOM i współczynników absorpcji substancji żółtych wykazały proporcjonalną zależność pomiędzy nimi, rysunek 5.19. Pomiarów wykonano wzdłuż przekrojów biegnących od Zatoki Pomorskiej ku otwartemu morzu. W badanym obszarze wystąpiły takie same tendencje wzrastania i malenia wartości współczynnika absorpcji substancji żółtych i parametru fluorescencyjnego, z wyjątkiem dwóch odcinków (Zp30-31 i Zp34-33). Zgodność w wynikach tych pomiarów dowodzi, że fluorescencja CDOM może być wyznacznikiem koncentracji rozpuszczonej materii organicznej. Różnice natomiast są najprawdopodobniej spowodowane faktem, że w procesie absorpcji światła i fluorescencji brały udział inne chromofory – optycznie czynne komponenty molekuł rozpuszczonej materii organicznej. Ponadto analiza spektrofotometryczna rozpuszczonych substancji organicznych odbywa się na próbce wody pobranej z warstwy powierzchniowej o 0,5-metrowej głębokości, podczas gdy lidarowe widmo fluorescencji wody pochodzi z głębszej warstwy wody, której głębokość zależy od właściwości optycznych wody (Drozdowska i Kowalczyk, 1999).



Rysunek 5.19 Porównanie wyników parametru fluorescencyjnego CDOM i współczynnika absorpcji substancji żółtych wykonane na podstawie pomiarów uzyskanych na Zatoce Pomorskiej w marcu 1996 roku. Rysunek zaczerpnięty z pracy Drozdowska i Kowalczyk, 1999.

Zdalna metoda lidarowa, przy użyciu lidarów FLS-12, jest pomocna w oszacowywaniu zawartości substancji organicznych w wodzie morskiej występujących zarówno w postaci rozpuszczonej materii organicznej, jak i zasobów fitoplanktonu zawierających chlorofil *a*. Zatem może ona znaleźć zastosowanie w monitoringu jakości wody.

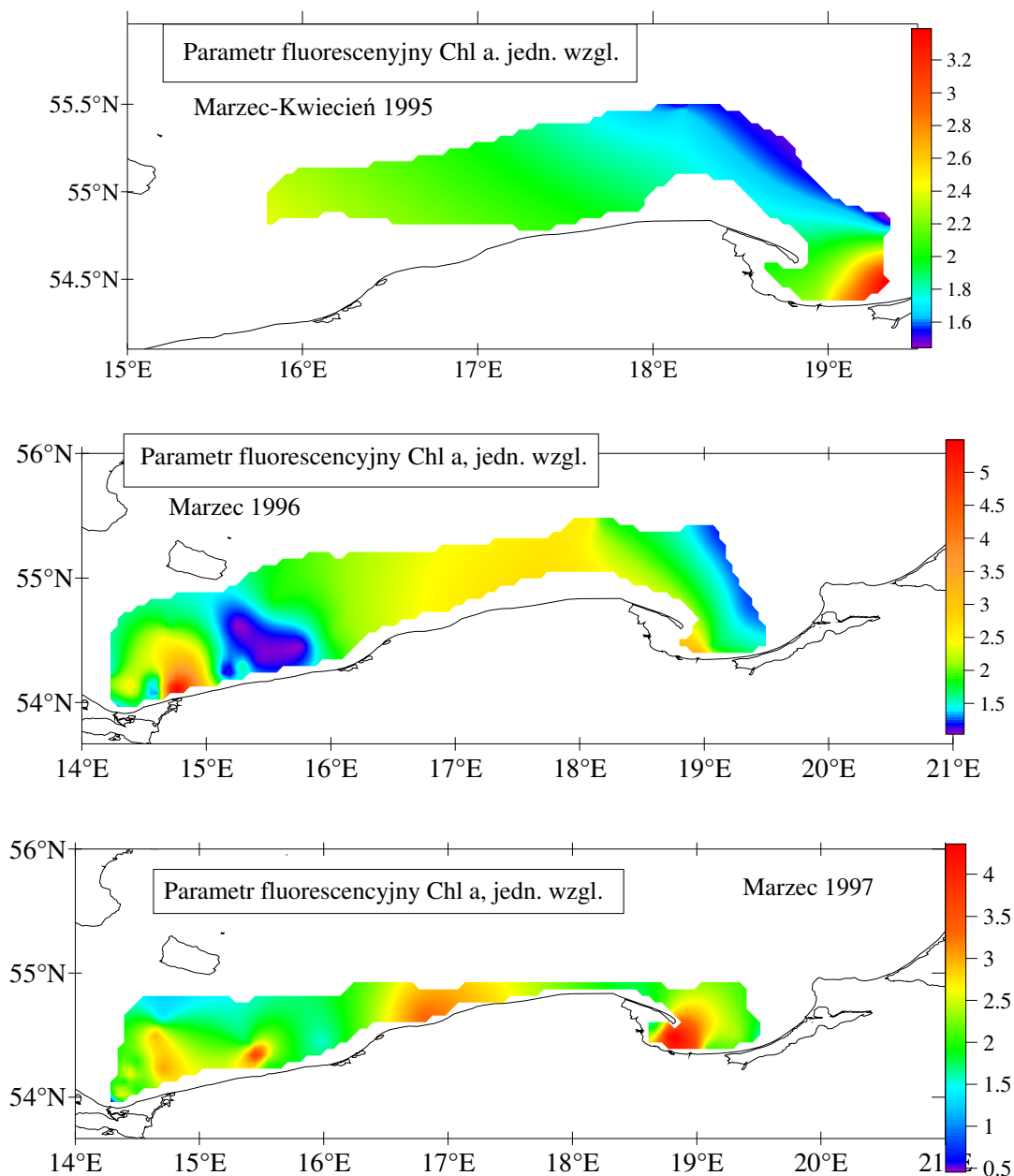
5.2.2. Rozkłady zawartości substancji fluoryzujących w badanych wodach.

Zmieniające się w czasie i przestrzeni widma fluorescencji wód morskich, rejestrowane przy pomocy lidarów FLS-12, umożliwiły obliczenie parametrów fluorescencyjnych naturalnych fluoryzujących składników wody morskiej, których zmienność świadczy o względnych zmianach koncentracji Chl *a* i CDOM w badanym obszarze. Uwzględnienie dodatkowo czynników warunkujących natężenie rejestrowanej fluorescencji (jak: gatunki fitoplanktonu i rodzaj rozpuszczonych związków organicznych w wodzie czy współczynniki pochłaniania światła w wodzie) pozwoliłoby uzyskać bezwzględne wartości koncentracji Chl *a* i CDOM. Niemniej jednak dane, jakimi dysponujemy z większości rejsów lidarowych, to przede wszystkim parametry fluorescencyjne Chl *a* i CDOM, które zostaną zaprezentowane w niniejszym rozdziale.

Rysunki 5.20, 5.21, 5.22 i 5.23 przedstawiają rozkłady przestrzenne parametrów fluorescencyjnych Chl *a*, a rysunek 5.24 rozkład przestrzenny parametru fluorescencyjnego CDOM uzyskane na Morzu Bałtyckim. Rysunek 5.25 przedstawia ilość fluoryzującej rozpuszczonej materii organicznej w cieśninie Sund, Kattegat, Skagerrak i Morzu Północnym oraz strefie brzegowej Morza Norweskiego. Rysunki 5.26 i 5.27 obrazują rozkłady przestrzenne fluoryzującej materii organicznej na Morzu Nordyckim uzyskane podczas dwóch rejsów arktycznych.

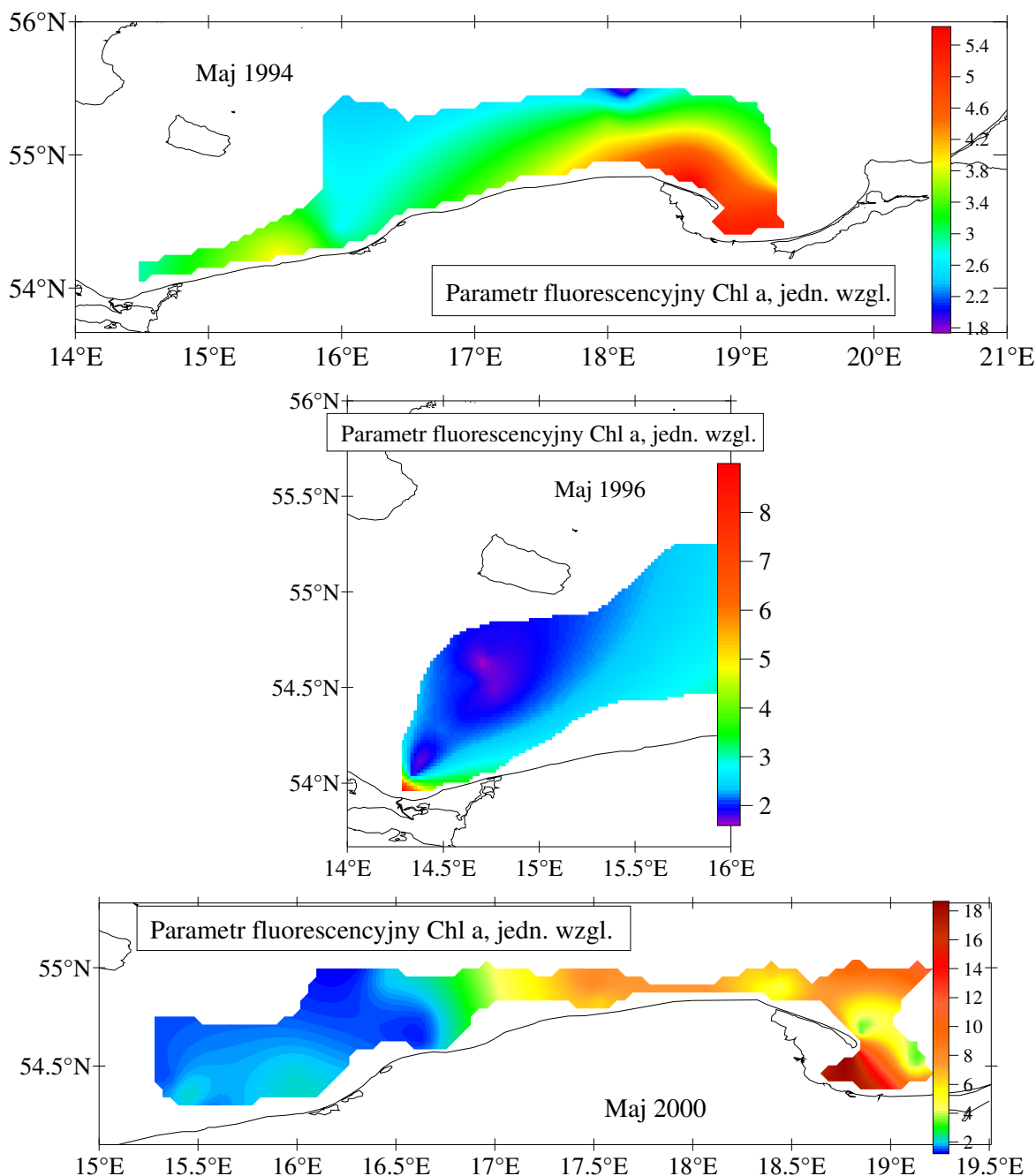
Rysunek 5.20 przedstawia wartości parametru fluorescencyjnego Chl *a* zmierzone na rejsach marcowych w 1995, 1996 i 1997 roku, w różnych rejonach południowego Bałtyku: od Zatoki Pomorskiej, poprzez platformę wydobywczą „Petrobaltic” do Zatoki Gdańskiej (mapa stacji pomiarowych zamieszczona jest na rysunkach 4.3.a, b i c). Wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* zmieniają się w granicach 0,5 – 5,5 j. wzgl.. Minimalne wartości zarejestrowano na Głębi Gdańskiej i w zachodniej części Bałtyku południowego. Co więcej, rozkład przestrzenny tego parametru w miesiącach marcowych jest dość złożony. Widoczne są występujące małe obszary charakteryzujące się wyraźnie silniejszą lub słabszą fluorescencją względem otaczających je wód, co może świadczyć o występujących lokalnie zakwitach alg.

Nieco mniej złożony rozkład wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* przedstawia rysunek 5.21. Przedstawia on wartości parametru fluorescencyjnego Chl *a* uzyskane podczas majowych rejsów bałtyckich w latach 1994, 1996 i 2000. W wodach



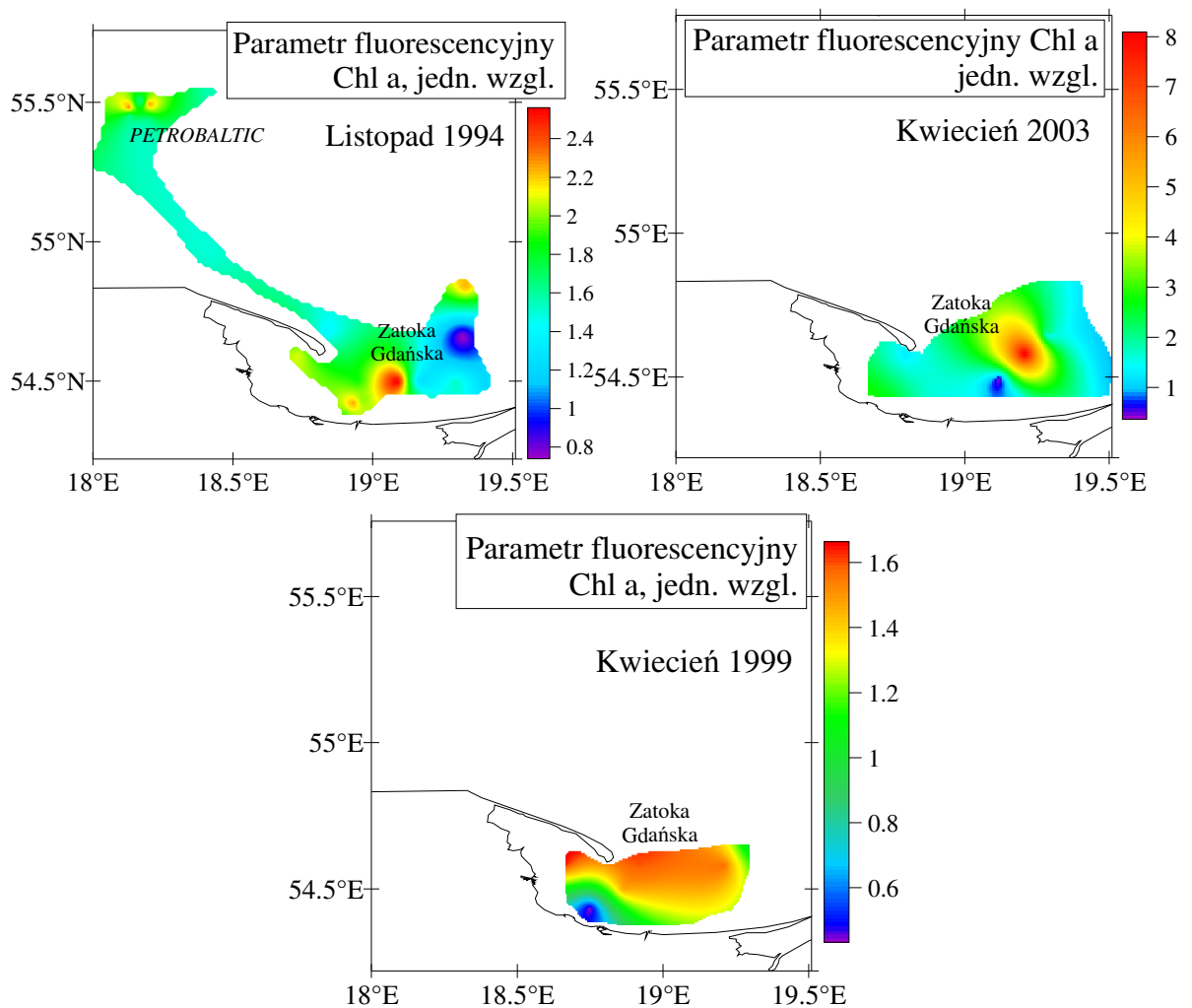
Rysunek 5.20 Rozkład parametru fluorescencyjnego Chl *a* w wodach południowego Bałtyku w rejsach marcowych w latach 1995, 1996 i 1997 (punkty zaznaczone na rysunku 4.3 a b i c).

otwartych parametr fluorescencyjny Chl *a* zmieniał się w granicach 1,5 – 4 j. wzgl., podczas gdy w wodach przybrzeżnych i zatokowych wartości jego wahały się od 4 j. wzgl. do 6 j. wzgl., 8 j. wzgl. i 18 j. wzgl., odpowiednio w 1994, 1996 i 2000 roku. Zatem w maju, w południowym Bałtyku wody powierzchniowe są już wymieszane i bardziej ujednoczone. Stąd można je podzielić na wody przybrzeżne i zatokowe występujące w części wschodniej, i charakteryzujące się silną fluorescencją Chl *a* oraz wody otwarte i przybrzeżne w części zachodniej, charakteryzujące się niższymi wartościami parametru fluorescencyjnego Chl *a*.



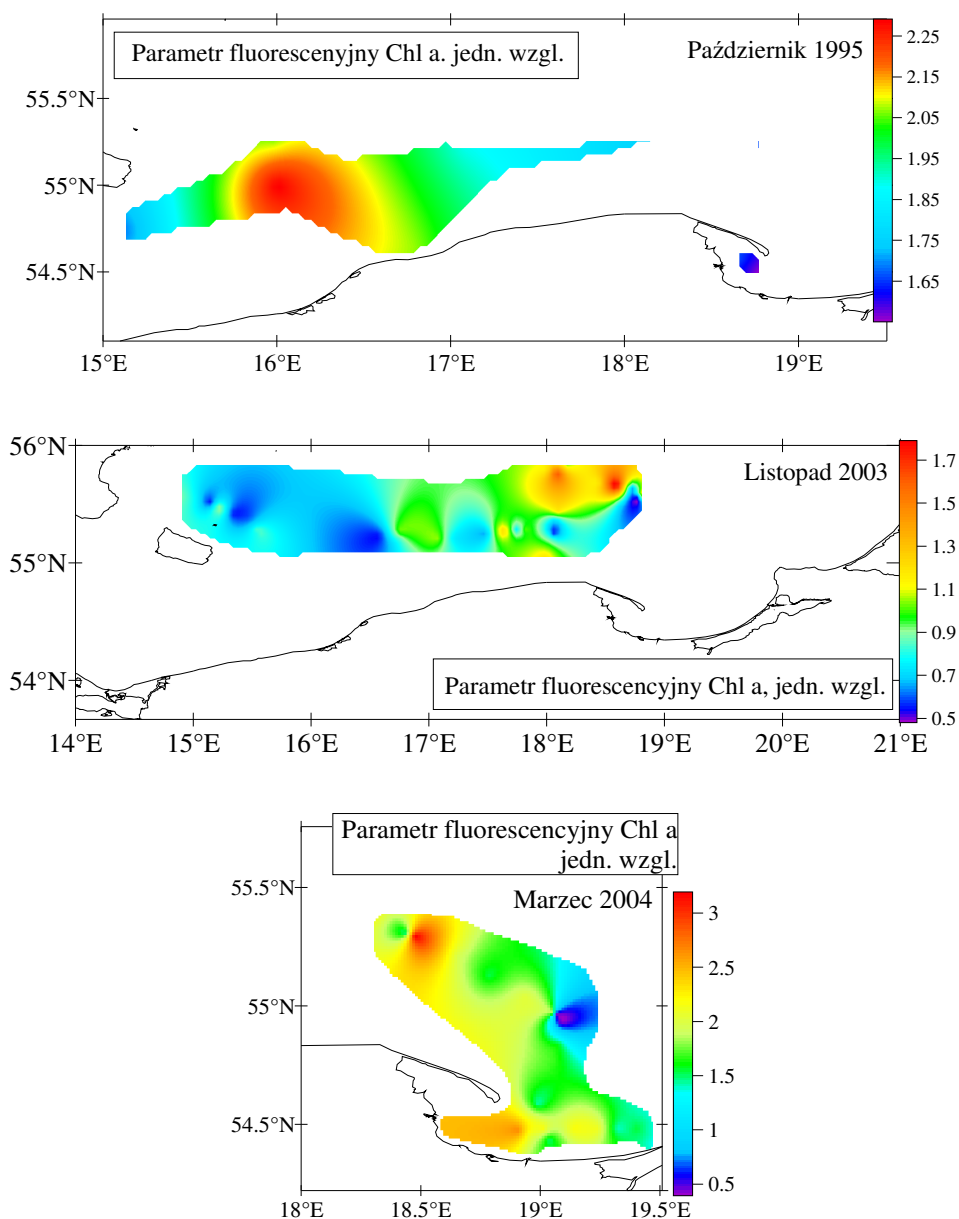
Rysunek 5.21 Rozkłady wartości parametru fluorescencyjnego Chl *a* uzyskane podczas rejsów majowych w latach 1994, 1996 i 2000 na Południowym Bałtyku (punkty zaznaczone na rysunku 4.3a).

Na rysunku 5.22 zamieszczone są wyniki pomiarów lidarowych prowadzonych na Zatoce Gdańskiej w listopadzie 1994 roku i w kwietniu w latach 1999 i 2003. Jak widać na zamieszczonych na rysunku mapach największe względne zmiany wartości parametru fluorescencyjnego Chl *a* zarejestrowane zostały w miesiącach kwietniowych, bo aż 5 – 9-krotne, podczas gdy w listopadzie parametr ten zmieniał się w zakresie 0,8 – 2,5 j. wzgl. – czyli ok. 3 –krotnie. Zmiany te obrazują różnice pomiędzy wiosenną i jesienną dynamiką zakwitów i mieszania się wód.



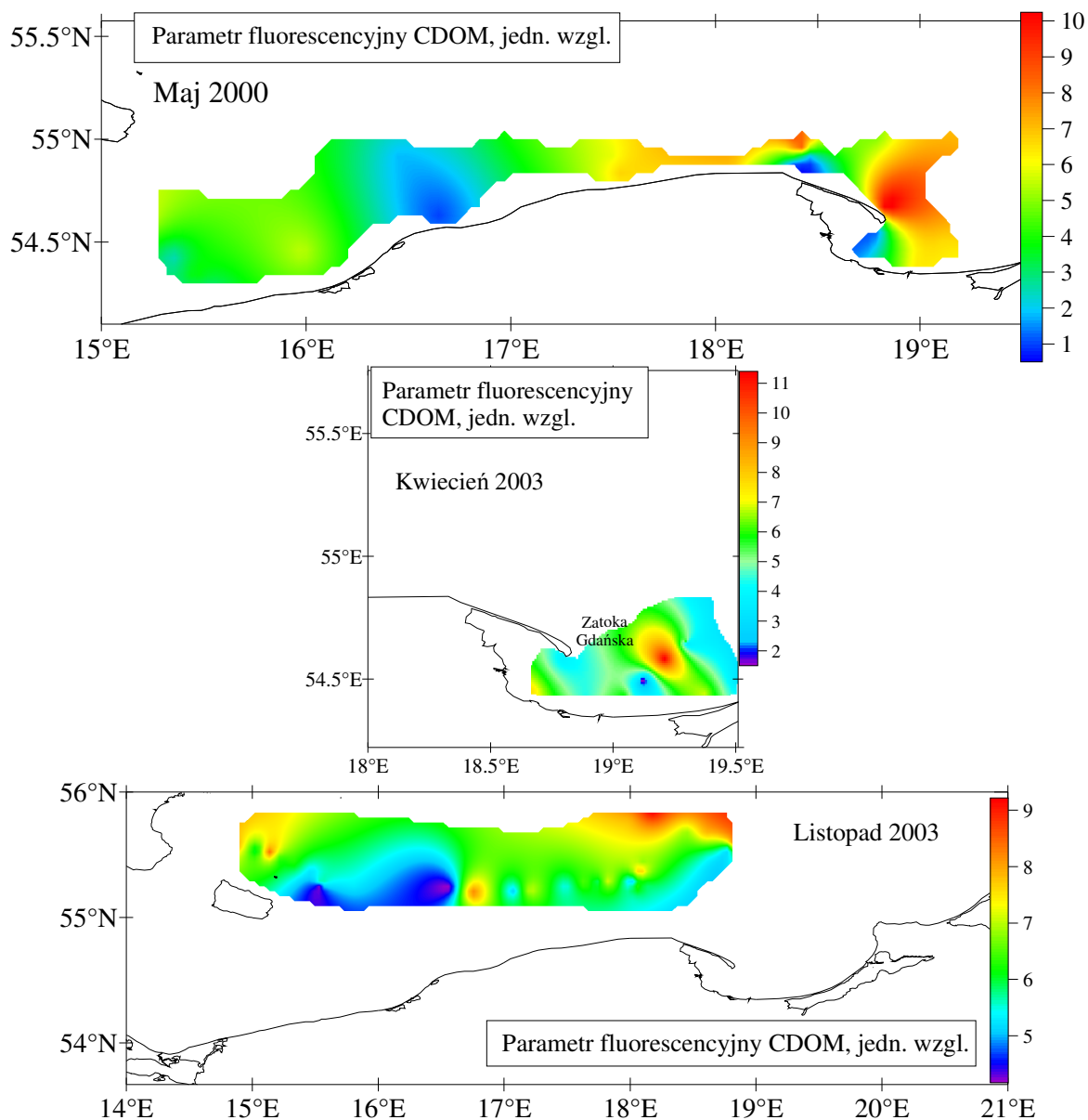
Rysunek 5.22 Rozkład parametru fluorescencyjnego Chl *a* w Zatoce Gdańskiej w listopadzie 1994, kwietniu 1999 i kwietniu 2003 r.

Podobny wniosek nasuwa się przy dyskusji wyników pomiarów wiosennych i jesiennych przedstawionych na rysunkach 5.23 i 5.24. Przedstawiają one wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM uzyskane podczas rejsów w rejonach Głębi Bornholmskiej, Rynny Słupskiej i Głębi Gdańskiej. W miesiącach jesiennych parametry fluorescencyjne Chl *a* zmieniały się zaledwie 2 – 3 – krotnie (październik 1995 i listopad 2003), podczas gdy w miesiącu wiosennym wartości tych parametrów zmieniały się aż 8 – krotnie (marzec 2004). Podobnie parametr fluorescencyjny CDOM w listopadzie zmieniał się około 2 – krotnie, natomiast Chl *a* około 10 – krotnie (kwiecień 2003 i maj 2000) Duża ilość rozpuszczonej materii organicznej CDOM, zarejestrowanej w kwietniu 2003 i maju 2000 świadczyć może o przebytych w niedalekiej przeszłości zakwicie alg.



Rysunek 5.23 Rozkład parametrów fluorescencyjnych Chl *a* zarejestrowanych w rejonach Głębi Bornholmskiej, Rynny Słupskiej oraz Głębi i Zatoki Gdańskiej, podczas rejsów w październiku 1995, listopadzie 2003 i marcu 2004 roku.

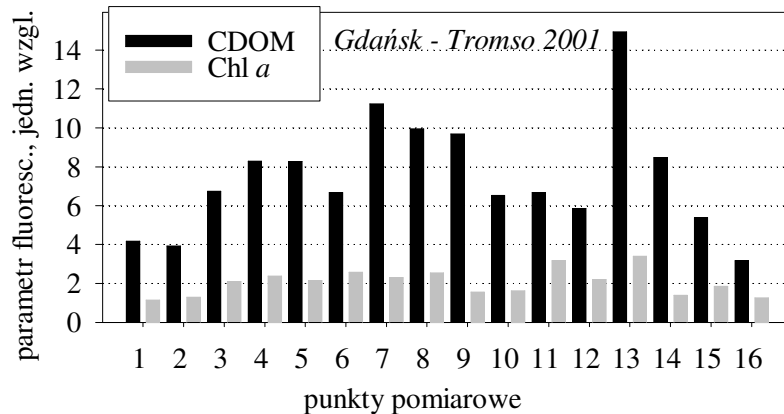
Dodatkowo na rysunku 5.23c zauważyć można tendencję wzrastania wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* w miarę zbliżania się od Głębi Gdańskiej w kierunku stref wód przybrzeżnych.



Rysunek 5.24 Rozkład wartości parametru fluorescencyjnego CDOM w rejsach majowym 2000, kwietniowym 2003 i listopadowym 2003 r.

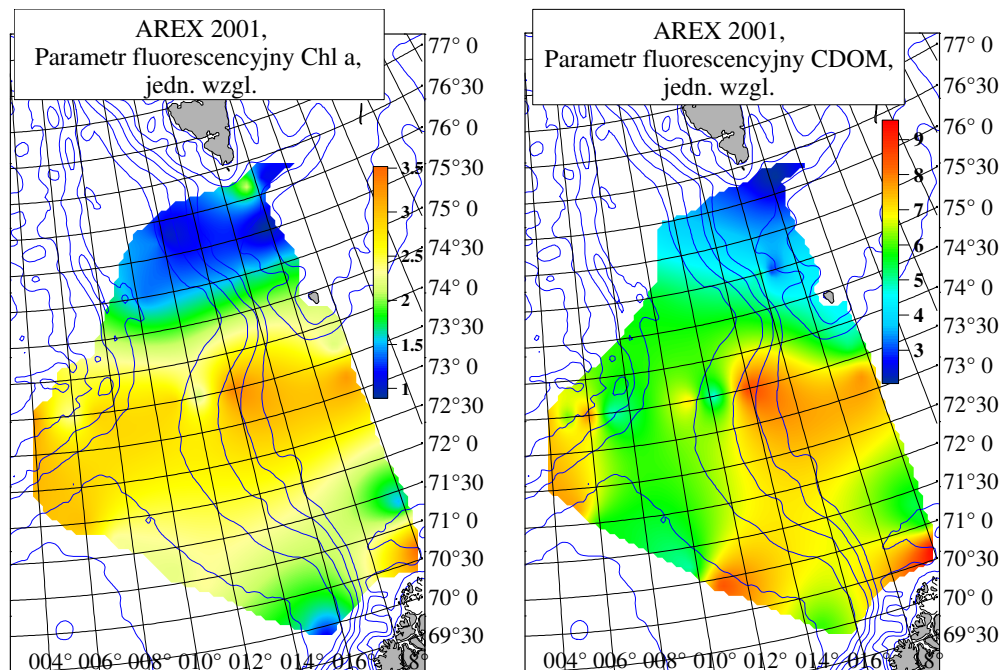
Wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM przedstawione na rysunku 5.25 dotyczą pomiarów przeprowadzonych na wodach cieśniny Sund, Kattegat, Skagerrak i Morza Północnego oraz strefy przybrzeżnej Morza Norweskiego, czyli przekroju wykonanego podczas pierwszego etapu rejsu AREX – z Gdańska do Tromso. Maksymalne wartości parametru fluorescencyjnego Chl *a*, około 3 – 4 j. wzgl., zarejestrowano w rejonie styku mas wodnych Atlantyku oraz Morza Północnego i Norweskiego (stacje 11 i 13 na rysunku 4.10), a minimalne, około 1 j. wzgl., w cieśninie Sund i wzdłuż północnych

wybrzeży Norwegii. Największe wartości parametru fluorescencyjnego CDOM zarejestrowano dla wód Kattegat i Skagerrak, 10 – 11 j. wzgl., oraz w rejonie styku wód atlantyckich w wodami Morza Północnego i Norweskiego, 15 j. wzgl., a najmniejsze w cieśninie Sund, 3 j. wzgl., i wzdłuż północnych wybrzeży Norwegii, 4 j. wzgl..

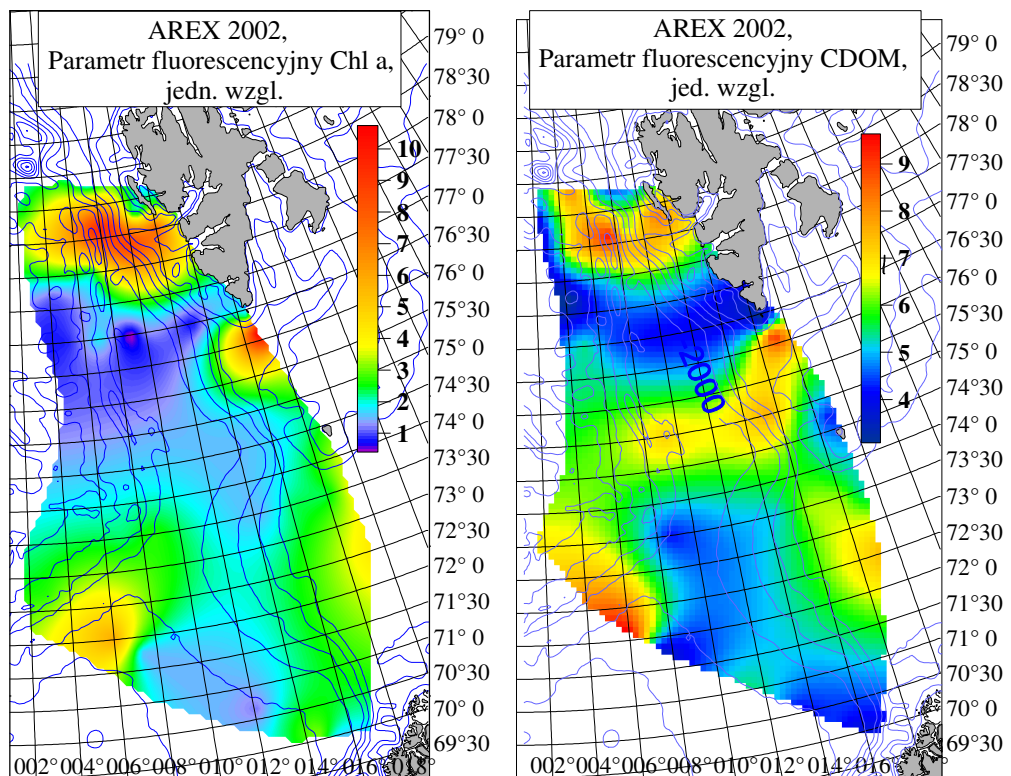


Rysunek 5.25 Rozkład zawartości materii organicznej zawieszanej i rozpuszczonej w wodach cieśnin duńskich i Mórz Północnego i Norweskiego mierzonej w punktach pomiarowych podczas rejsu AREX 2001, (zaznaczonych na mapie, na rysunku 4.10)

Natomiast wartości parametrów fluorescencyjnych zamieszczone na rysunkach 5.26 i 5.27 uzyskano na Morzu Nordyckim (Morza Norweskie, Islandzkie i Grenlandzkie) podczas arktycznej części rejsów AREX w 2001 i 2002 roku. W 2001 roku największe wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* zarejestrowano w centralnej części Morza Norweskiego i u wybrzeży Norwegii i Wyspy Niedźwiedziej. W tych samych rejonach zarejestrowano maksymalne wartości parametru CDOM. Natomiast w pozostałych rejonach badań czyli na krańcach północnych Morza Norweskiego wartości tych parametrów wykazywały niższe wartości. Natomiast podczas rejsu polarnego w 2002 roku maksymalne wartości parametrów fluorescencyjnych zarówno Chl *a* jak i CDOM zostały zarejestrowane wokół Wyspy Niedźwiedziej i u zachodnich wybrzeży Spitsbergenu, największej wyspy Archipelagu Svalbard.



Rysunek 5.26. Rozkład wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM w badanych wodach, obliczone na podstawie pomiarów lidarowych w rejsie AREX'2001 (mapa 4.13).



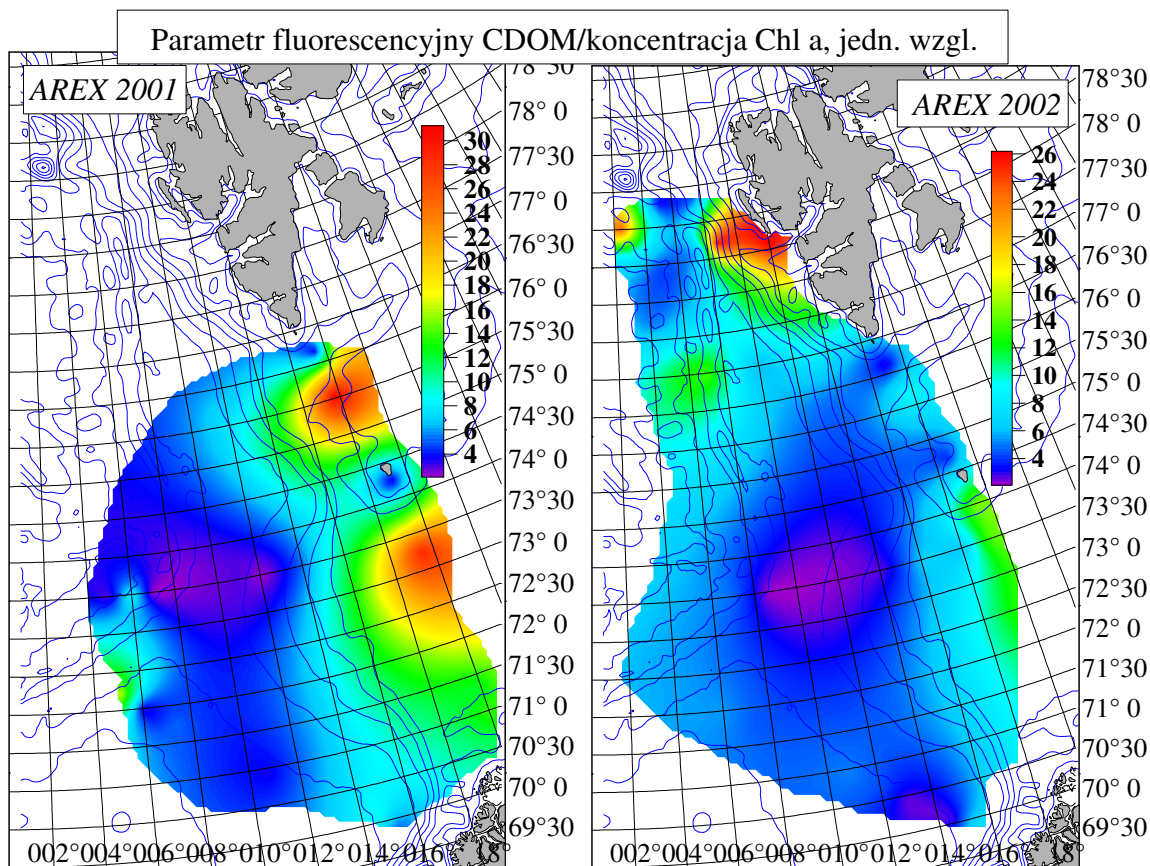
Rysunek 5.27 Rozkład wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM w badanych wodach, obliczone na podstawie pomiarów lidarowych w rejsie AREX'2002 (mapa 4.13)

Z powyższych rysunków przedstawiających rozkłady przestrzenne parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM w różnych akwenach morskich wynika, że najwięcej materii organicznej jest w rejonach ujść rzek i w strefach brzegowych, co potwierdza fakt, że obfitość fitoplanktonu zależy przede wszystkim od wpływu wód lokalnych rzek i mieszania się morskich i świeżych mas wodnych. Niemniej jednak dodatkowo istotnym źródłem pochodzenia CDOM w morzu jest również częściowo rozłożony i martwy fitoplankton występujący w znacznych ilościach w obszarach, w których miały miejsce obfite zakwity glonów.

5.3. Związki pomiędzy względną koncentracją naturalnych fluoryzujących składników wody morskiej a właściwościami wody.

Według hipotezy wysuniętej przez Barbiniego i współpracowników (Barbini i in., 1998; 2001) w przypadku, gdy jedynym źródłem powstawania rozpuszczonej materii organicznej CDOM jest rozkładający się fitoplankton, to w wodach typu 1 (WC1) istnieje liniowa zależność pomiędzy wartościami koncentracji Chl *a* i parametrami fluorescencyjnymi CDOM. Parametry fluorescencyjne CDOM wyznaczone zostały z lidarowych widm fluorescencji, a koncentracja powierzchniowa Chl *a* wyznaczona była w analizie spektrofotometrycznej pobranych prób wody.

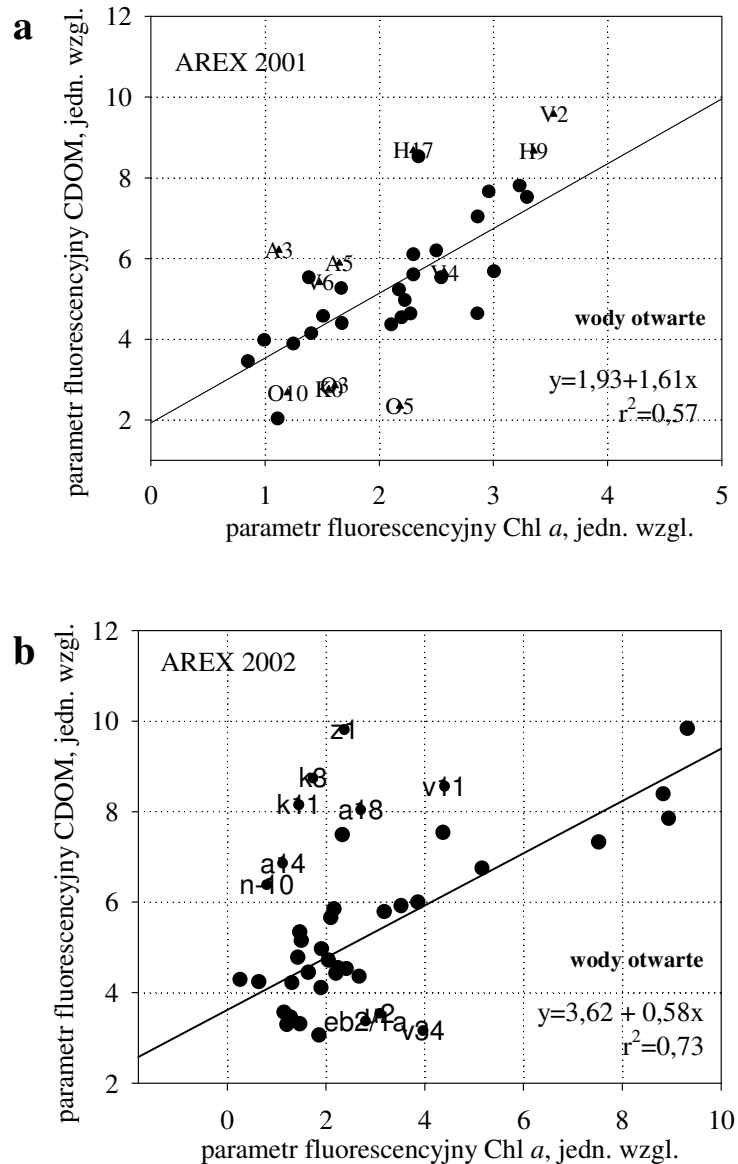
Na rysunku 5.28 przedstawiono zależność pomiędzy koncentracją powierzchniową chlorofilu *a* i parametrem fluorescencyjnym rozpuszczonej materii organicznej, które otrzymano w czasie rejsów polarnych w latach 2001 i 2002. Mapy przedstawiają rozkłady przestrzenne wartości ilorazu parametru fluorescencyjnego CDOM i koncentracji Chl *a*. Obszary oznaczone kolorem niebieskim charakteryzują wody w których występuje liniowa zależność o współczynniku regresji około 4. Natomiast rejony oznaczone kolorami zielonym i czerwonym dotyczą wód, w których nie występowała regresja liniowa. Są to wody przybrzeżne zachodniego Spitsbergenu i występujące na styku Mórz Nordyckiego i Barentsa – czyli pomiędzy Wyspą Niedźwiedzią a Spitsbergenem i Skandynawią. Przyczyną, dla której dla tych wód nie są spełnione założenia hipotezy Barbiniego, jest występowanie w tych rejonach dodatkowo materii organicznej pochodzenia lądowego i wnoszonej z innych źródeł.



Rysunek 5.28 Rozkład przestrzenny wartości ilorazu powstałego w wyniku podzielenia parametru fluorescencyjnym CDOM przez koncentrację powierzchniową Chl *a* - uzyskanych na rejsach badawczych AREX w 2001 i 2002 roku.

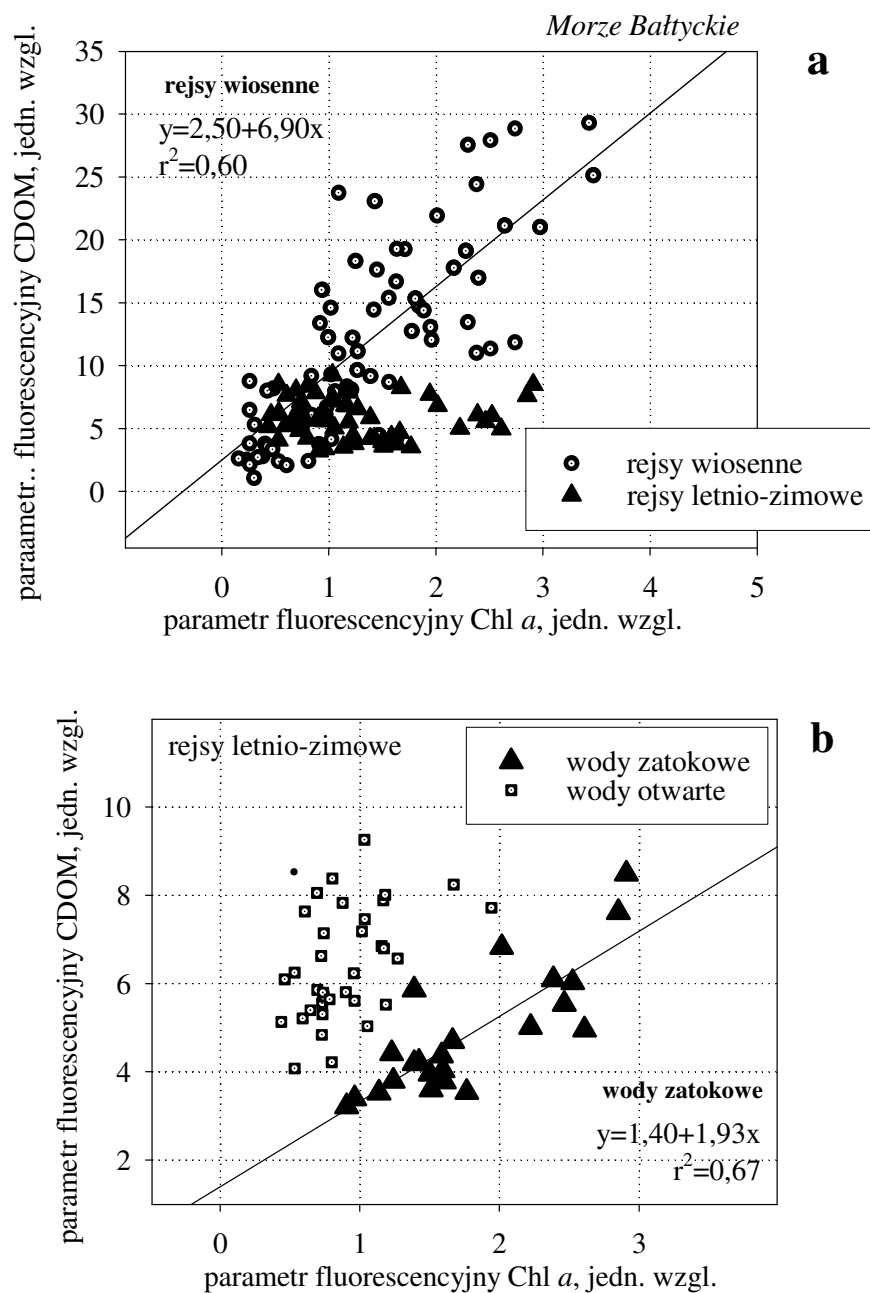
Dodatkowo według Salyuka i współpracowników (2003; Pavlov i in., 2000) wody, dla których występuje liniowa korelacja pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi Chl *a* i CDOM, należą do klasy wód o takiej samej charakterystyce biooptycznej. Rysunki 5.29 i 5.30 przedstawiają zależność między tymi parametrami. Na rysunku 5.29 punkty nieoznaczone to wody otwarte, natomiast punkty oznaczone symbolami dotyczą stacji położonych na wodach szelfowych oraz na zachodnich krańcach Morza Nordyckiego. W roku 2001 badania obejmowały wody centralnej części Morza Nordyckiego, natomiast w 2002 sięgały one aż do północnych krańców morza, równoleżnika 80 °N. Stąd z uwagi na maksymalne wartości fluorescencji Chl *a* rejestrowane w 2002 roku wzdłuż zachodnich wybrzeży Spitsbergenu, wynikają różnice w granicach zmienności wartości parametrów fluorescencyjnych Chl *a*: 0 – 4 j. wzgl. w 2001 i 0 – 10 j. wzgl. w 2002 roku. Grafy (a) i (b) pokazują, że korelacja liniowa pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi CDOM i Chl *a* występuje dla wód otwartych.

Zatem wody otwarte Morza Nordyckiego można nazwać wodami oceanicznymi i wody te charakteryzują się takimi samymi właściwościami biooptycznymi.



Rysunek 5.29 Zależność parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM dla wód Morza Nordyckiego uzyskane podczas rejsów AREX 2001 i 2002.

Podobne pomiary zostały wykonane w wodach Bałtyku (rysunek 5.30) dla których można stwierdzić istnienie podobnej korelacji jak w przypadku Morza Nordyckiego, ale tylko lokalnie i jest ona zmienna w czasie. We wszystkich przedstawionych przypadkach usunięto oznaczenia punktów pomiarowych w celu uzyskania większej przejrzystości rysunków.



Rysunek 5.30 Zależność parametrów fluorescencyjnych chlorofilu *a* i CDOM dla Morza Bałtyckiego uzyskana podczas rejsów wiosennych (a) i letnio-zimowych (b).

W Bałtyku, w miesiącach wiosennych, w których mają miejsce zakwity alg, parametry fluorescencyjne Chl *a* i CDOM charakteryzują się dużą zmiennością i są zróżnicowane przestrzennie na całym jego obszarze. Stąd niezależnie od tego, czy badane wody stanowiły rejon wód zatokowych, przybrzeżnych czy otwartych, otrzymano korelację liniową pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi Chl *a* i CDOM, rysunek 5.30a. Natomiast w miesiącach letnio-zimowych wyraźnie różnią się od całego obszaru południowego Bałtyku

wody zatokowe (Zatoki Gdańskiej i Pomorskiej), w których uzyskano korelację liniową pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi Chl *a* i CDOM, rysunek 5.30b.

Stąd nasuwa się wniosek, że cały obszar południowego Bałtyku w okresie wiosennego kwitnienia alg charakteryzuje się podobnymi właściwościami biooptycznymi. Natomiast w okresach letnich i zimowych wody południowego Bałtyku ulegające przede wszystkim procesom mieszania się stanowią dość złożony obszar pod względem właściwości biooptycznych z wyjątkiem wód zatokowych. Najprawdopodobniej jednolity pod względem właściwości biooptycznych charakter wód zatokowych jest wynikiem dominującego w tych okresach wpływu rzek.

6. Podsumowanie i wnioski

Niniejsza praca dostarcza nowych informacji o właściwościach fluorescencyjnych powierzchniowej warstwy wód morskich. Informacje te uzyskano z analizy widm fluorescencji wody otrzymanych *in situ* metodą zdalnej detekcji lidarowej. Jest to metoda bardzo użyteczna do monitorowania obszarów wodnych, gdyż informacje tak uzyskiwane są natychmiastowe i nie wymagają czasochłonnej i pracochłonnej analizy laboratoryjnej pobieranych próbek wody.

W trakcie wcześniejszych badań właściwości optycznych wód morskich Bałtyku, wykonywanych w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie, poddano analizie zmienność czasową i przestrzenną następujących parametrów:

- przezroczystość, czyli zmienność współczynnika osłabiania światła (Sagan, 1991)
- wielkość produkcji pierwotnej (Ostrowska, 2000; Ficek, 2001; Majchrowski, 2001)
- współczynnik absorpcji substancji żółtych (Kowalczyk, 2001).

Prezentowana praca uzupełnia te badania o analizę przestrzennych i czasowych rozkładów parametrów fluorescencyjnych materii organicznej zawartej w warstwie powierzchniowej morza oraz wpływu obecności filmu olejowego na powierzchni wody na fluorescencję wody morskiej.

Najważniejsze osiągnięcia tej rozprawy to:

- Opracowana została nowatorska metoda przetwarzania i analizy zarejestrowanych lidarem widm fluorescencji.

Polega ona na znalezieniu krzywej teoretycznej będącej najlepszym przybliżeniem krzywych gaussowskich do kształtu krzywej doświadczalnej (będącej uśrednieniem około 30 do 300 widm fluorescencji wody). Otrzymane w ten sposób składowe gaussowskie są kolejno pasmami spektralnymi ramanowskiego rozproszenia światła na molekułach wody, fluorescencji CDOM i fluorescencji Chl *a*. Tak uzyskane widma fluorescencji umożliwiają przeanalizowanie zmian kształtów i natężeń poszczególnych pasm oraz wyznaczenie parametrów fluorescencyjnych a w konsekwencji względnych zmian koncentracji chlorofilu *a* i CDOM.

- Zabrano bogatą informację na temat obecności i rozkładu przestrzennego naturalnej materii organicznej znajdującej się w górnej warstwie morza - fitoplanktonu, substancji humusowych i ropopochodnych.

W wodach bałtyckich dość charakterystyczny rozkład przestrzenny Chl *a*, cechujący się dużą skalą zmienności, występuje w miesiącach marcu i kwietniu (rysunki 5.21, 5.23 i 5.24a), kiedy mają miejsce zakwity fitoplanktonu, w odróżnieniu od miesięcy letnich czy jesiennych (rysunki 5.22, 5.24b i c). W czasie zakwitu mapy rozkładu przestrzennego Chl *a* stanowią złożony, mozaikowy obraz przedstawiający małe obszary wód o zróżnicowanych właściwościach fluorescencyjnych, podczas gdy w pozostałych miesiącach wody są dość jednolicie wymieszane i stanowią duże rejony o podobnych właściwościach fluorescencyjnych. Podobnie do map rozkładu Chl *a* przedstawia się rozkład przestrzenny substancji organicznych CDOM. Obok rzek, stanowiących podstawowe źródło ich pochodzenia w morzu, istotnym źródłem jest również częściowo rozłożony i martwy fitoplankton występujący w znacznych ilościach w obszarach w których miały miejsce obfite zakwity glonów (rysunek 5.25).

Podobna prawidłowość w rozkładach przestrzennych parametrów fluorescencyjnych Chl *a* i CDOM została zaobserwowana w wodach Morza Nordyckiego (Morza Grenlandzkie, Islandzkie i Norweskie) w 2001 i 2002 r., (rysunki 5.27 i 5.28). Tam również najwięcej fluoryzującej materii organicznej zaobserwowano wokół wybrzeży Spitsbergenu i wzdłuż brzegów Skandynawii. Dodatkowo jednak znaczna ilość fluoryzującej materii organicznej została zarejestrowana w części centralnej morza, z wyjątkiem obszaru wokół Wyspy Niedźwiedziej, gdzie z powodu recykulacji wody pochodzącej z Morza Barentsa występowały niższe wartości parametrów fluorescencyjnych.

- Przeprowadzono analizę pasma fluorescencji CDOM, wzbudzanego światłem niebieskim i obserwowanego w świetle widzialnym.

Pozwoliła ona na zaobserwowanie zmian położenia maksimum tego pasma w widmie fluorescencji wód Morza Bałtyckiego (rysunki 4.4, 4.5, 4.8 i 4.9), cieśnin duńskich i Morza Północnego (rysunki 4.11, 5.11 i 5.12) oraz Morza Nordyckiego (rysunki 4.14, 5.14 i 5.14). W wodach przybrzeżnych, w których zaznacza się wpływ lądów i rzek (strefy brzegowe badanych akwenów) maksimum pasma CDOM znajdowało się w okolicy 570 nm. W wodach otwartych, gdzie dodatkowym źródłem pochodzenia CDOM jest rozkładający się

fitoplankton (w centralnej części Mórz Nordyckiego i Bałtyckiego) maksimum to przesuwało się w kierunku 600 nm.

- Przeprowadzono pomiary kalibracyjne (porównawcze) zawartości Chl *a* i CDOM uzyskiwanych metodami zdalną (lidarową) i laboratoryjną w rejsach bałtyckich i polarnych.

Z założenia wyniki tych pomiarów powinny być proporcjonalne względem siebie, z współczynnikiem proporcjonalności zależnym od właściwości pochłaniających światło w wodzie o długościach fal światła laserowego i fluorescencyjnego. Jednakże przeprowadzone badania dowodzą, że regresję liniową można stosować tylko lokalnie: dla wód przybrzeżnych, zatokowych lub otwartych – stanowiących pewien akwen, natomiast nie ma generalnie korelacji między wszystkimi wynikami tych pomiarów uzyskanymi w trakcie całego rejsu. Taka zgodność wyników występowała w wodach otwartych i zatokowych Morza Bałtyckiego (rysunki 5.16, 5.18 i 5.19) oraz w wodach szelfowych i w centralnej części Morza Nordyckiego (rysunek 5.17). Lokalnie występujące korelacje dotyczące Chl *a* wynikają z faktu, że wody zawierające różne gatunki fitoplanktonu charakteryzuje inna wydajność kwantowa fluorescencji Chl *a*. (rysunki 2.2 i 2.3). Rozbieżności te są spowodowane tym, że w procesach absorpcji światła o długości fali 440 nm i następnie fluorescencji mogą brać udział różne fluorofory. Ponadto koncentracja Chl *a* i CDOM mierzona metodą spektrofotometryczną odpowiada koncentracji tylko w płytkiej 0,5 m - warstwie wody, z której brana była próba do analizy, natomiast parametr fluorescencyjny jest proporcjonalny do uśrednionej koncentracji w całej kolumnie wody, którą penetruje światło lasera.

- Określono obszary wód powierzchniowych o takiej samej charakterystyce biooptycznej.

Wody o takiej samej charakterystyce biooptycznej charakteryzują się liniową korelacją pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi Chl *a* i CDOM. Wyniki uzyskane w Morzu Nordyckim, rysunek 5.29, pokazują, że korelacja liniowa pomiędzy parametrami fluorescencyjnymi CDOM i Chl *a* występuje tylko dla wód otwartych, które można nazwać wodami oceanicznymi. Podobne pomiary zostały wykonane w wodach Bałtyku (rysunek 5.30), gdzie stwierdzono istnienie podobnych korelacji występujących jednak tylko lokalnie i zmiennych w czasie. W okresie wiosennego kwitnienia alg cały obszar południowego Bałtyku charakteryzuje się podobnymi właściwościami biooptycznymi. Natomiast w okresach letnich i zimowych wody południowego Bałtyku, ulegające procesom mieszania się i napływu wód rzecznych, stanowią dość złożony obszar pod względem właściwości biooptycznych z

wyjątkiem wód zatokowych, których jednolity pod względem właściwości biooptycznych charakter jest wynikiem najprawdopodobniej dominującego w tych okresach wpływu rzek.

- Scharakteryzowano centralny rejon Morza Nordyckiego jako wody typu 1 (WC1):

- w oparciu o analizę przyrost pasma emisji CDOM wraz ze wzrostem zasolenia.

Ponieważ podstawowym źródłem wnoszącym CDOM do mórz i oceanów są rzeki, stąd zaobserwowanie w otwartych wodach Morza Nordyckiego wzrostu sygnału fluorescencji CDOM (świadczącego o wzroście emitowanej przez CDOM energii a zatem o wzroście jego masy) może świadczyć o pojawieniu się w wodzie morskiej materii organicznej, której źródłem jest np. częściowo rozłożony fitoplankton. Dodatkowo miarą osłabienia wpływu łądów i rzek w badanych wodach jest rejestrowany wzrost zasolenia warstwy powierzchniowej.

Zatem uzyskanie liniowej zależności między względnym przyrostem natężenia pasma fluorescencji CDOM a zasoleniem warstwy powierzchniowej w wodach otwartych Morza Nordyckiego oznacza, że w wodach tych dominuje morskie źródło pochodzenia CDOM, (rysunek 5.15).

- na podstawie występującej liniowej zależności pomiędzy parametrem fluorescencyjnym CDOM a koncentracją Chl *a*.

W przypadku gdy jedynym źródłem powstawania rozpuszczonej materii organicznej CDOM jest rozkładający się fitoplankton, w wodach typu 1 (WC1), istnieje liniowa zależność pomiędzy wartościami koncentracji Chl *a* i parametrami fluorescencyjnymi CDOM (hipoteza Barbiniego). Zależność taką uzyskano dla wód powierzchniowych centralnego obszaru Morza Nordyckiego. Przyczyną natomiast, dla której w pewnych rejonach Morza Nordyckiego nie są spełnione założenia hipotezy Barbiniego – wody szelfowe zachodniego Spitsbergenu i występujące na styku Mórz Nordyckiego i Barentsa - jest występowanie dodatkowo materii organicznej pochodzenia łądowego i wnoszonej z innych źródeł (rysunek 5.28).

- Przeprowadzone zostały pomiary laboratoryjne i eksperymenty morskie mające na celu zbadanie wpływu zaolejenia powierzchni wody na widmo fluorescencji.

Pomiary przeprowadzane dla różnych koncentracji oleju wykazały, że film olejowy o grubości powyżej 5 μm powoduje nasycenie fluorescencji wzbudzanej światłem UV. Ponadto z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że film i emulsja olejowa w różny sposób pochłaniają światło laserowe i światło fluorescencji zniekształcając widmo fluorescencji

naturalnej wody. Przy małych ilościach oleju występującego w postaci filmu na powierzchni wody natężenie superpozycji pasm fluorescencji oleju i CDOM jest mniejsze niż w przypadku warstwy emulsji olejowej, powstałej z tej samej ilości oleju co film. Natomiast przy większych ilościach oleju tworzących film o grubości powyżej 5 μm obecność oleju powoduje wygaszenie fluorescencji CDOM, przyczym film taki emituje sygnał fluorescencji o większym natężeniu niż emulsja olejowa (rysunki 5.6 i 5.7). Wykorzystując metody lidarowe przeprowadzono szereg pomiarów na wodach Południowego Bałtyku w celu oszacowania zaolejenia wód powierzchniowych i jego wpływu na fluorescencję wody. Generalnie ilość olejów w badanych obszarach Południowego Bałtyku jest znikoma, a grubość filmów olejowych nie przekracza 5 μm . Na podstawie uzyskanych wartości grubości filmu olejowego występującego na powierzchni wody oraz zarejestrowanych widm fluorescencji wody morskiej można przypuszczać, że obecność oleju powoduje w świetle widzialnym przesunięcie maksimum i zmiany natężenia pasma fluorescencji CDOM.

- Wszelkie przedstawione i przeanalizowane zostały opcje lidar FLS-12.

Urządzenie to:

1. emituje wiązkę światła o przestrajalnej długości fali

Z przeprowadzonych lidarowych pomiarów laboratoryjnych wynika, że aby zdalnie wzbudzać i rejestrować fluorescencję CDOM można używać źródeł emitujących światło o długości fali w granicach 308 nm - 440 nm. Natomiast do aktywnej teledetekcji fluorescencji Chl *a* (pasma z maksimum w 680 nm) należy użyć światła o długości fali w przedziale 430 nm – 520 nm, czyli w zakresie najbardziej czułym dla fitoplanktonu morskiego. Opisanie w niniejszej pracy pomiary morskie wykonane zostały przy użyciu barwnika Kumaryna 120 emitującego światło o długości fali odpowiadającej maksimum pasma absorpcji Chl *a* (440 nm).

2. posiada czasowo bramkowany układ detekcji

Pomiar widm fluorescencji wody morskiej z zastosowaniem bramkowanej czasowo rejestracji (rysunki 3.3 i 3.4), przy znajomości głębokości wnikania światła w wodach bałtyckich znanym współczynniku pochłaniania światła (rysunek 5.5), pozwala na szybką analizę właściwości fluorescencyjnych warstwy powierzchniowej (rysunek 5.1). Gdyby możliwe było zastosowanie mniejszych interwałów czasowych w układzie detekcyjnym lidar i dodatkowo gdyby właściwości optyczne wody pozwalały na penetrację światłem

lidarowym kolumn wody o większej głębokości wówczas można by uzyskiwać pionowe profile względnych koncentracji substancji fluoryzujących.

W podsumowaniu można stwierdzić, że zastosowana metoda lidarowa ze względu na możliwości badań podczas ruchu statku, może służyć do wytyczania granic obszarów różniących się zawartością chlorofilu *a* i rozpuszczonej materii organicznej, a przy sporadycznym jej cechowaniu metodami standardowymi do tworzenia map ich koncentracji.

Nasze zamierzenia dotyczące rozwoju tej metody będą się koncentrować na:

- opracowaniu algorytmów interpretujących wyniki pomiarów w czasie rzeczywistym w celu wyznaczenia zmienności pól i ich granic w trakcie rejsu,
- zbudowaniu tańszego i znacznie lżejszego lidarów o większej mocy światła emitowanego, wzbudzającego na jednej długości fali ($\lambda \sim 440$ nm) i rejestrującego światło fluorescencji w pasmach wydzielonych przez specjalnie dobrane filtry przepuszczające światło odpowiadające odpowiednio pasmom: ramanowskiego rozpraszania światła na molekułach wody, fluorescencji CDOM i fluorescencji Chl *a*.

7. Literatura

- Aagaard K., Coachman L. K., Carmack E. C., 1981, *On the halocline of the Arctic Ocean*, Deep-Sea Res., 28: 529 – 545.
- Aagaard K., Griesman P., 1975, *Towards new mass and heat budgets of the Arctic Ocean*, J. Geophys. Res., 80: 3921-3827.
- Amon R. M. W., Budeus G., Meon B., 2003, *Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic*, J. Geophys. Res., – Oceans 108 (C7): art. nr 3221.
- Augustowski B., 1987, *Bałtyk Południowy*, GTN, Wydział V Nauk o Ziemi, 318.
- Babichenko S., 2001, *Spectral fluorescence signatures in diagnostics of water environment*, Inst. Ecology, Tallin 7/2001, 193.
- Babichenko S., Dudelzek A., Lapimaa J., Poryvkina L., 1992, *Remote sensing of the sea by tunable multichannel lidar*, Int. Symp. Of Environmental Sensing, Berlin, June 1992, SPIE, 1714: 132 – 135.
- Babichenko S., Leeben A., Poryvkina L., van der Wagt R., de Vos F., 2000, *Fluorescent screening of phytoplankton and organic compounds in sea water*, J. Env. Monitor., 2: 378-383.
- Babichenko S., Kaitala S., Leeben A., Poryvkina L., Seppala J., 1999, *Phytoplankton pigments and dissolved organic matter distribution in the Gulf of Riga*, J. Mar. Sys., 23: 69-82.
- Babichenko S., Kaitala S., Poryvkina L., 1995, *Multi-wavelength remote sensing of phytoplankton*, EARSeL Adv. in Rem. Sens., 3: 78-83.
- Babichenko S., Orlov Y., Rebrik S., 1998, *Fluorescent signatures in environmental analysis*, *Environmental Analysis and remediation*, ed. R. Meyers, J.Wiley & Sons, Inc., 1787-1791.
- Babichenko S., Poryvkina L., 1991, *Laser remote sensing of natural water organic*, Intern. Symp. Aeros.Sens., SPIE, Orlando, USA.
- Babichenko S., Poryvkina L., Arikese V., 1990, *Laser remote diagnostics of phytoplankton*, Proceedings 19th CBO, Norkoping, Sweden, 75-78.
- Babichenko S., Poryvkina L., Arikese V., Kaitala S., Kuosa H., 1993, *Remote sensing of phytoplankton using laser-induced fluorescence*, Rem. Sens. Env., 45: 43-50.
- Babichenko S., Wassmann P., Poryvkina L., Andreassen I., 1999, *Small time and spatial scale variability of phytoplankton biomass on the north Norwegian shelf in 1995*, Sarsia, 84: 293-302.
- Barbini R., Colao F., Fantoni R., Fiorani L., Palucci A., Artamonov E. S., Galli M., 2003, *Remotely sensed primary production in the western Ross Sea: results of in situ tuned models*, Antarc. Scie., 15 (1): 77-84.
- Barbini R., Colao F., Fantoni R., Micheli C., Palucci A., Ribezzo S., 1998, *Design and application of a lidar fluorosensor system for remote monitoring of phytoplankton*, J. Mar. Sci., 55: 793-802.

- Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S., 2001, *Differential lidar fluorosensor system used for phytoplankton bloom and seawater quality monitoring in Antarctica*, J. Rem. Sens., 22 (2) 3: 369 – 384.
- Belin C., Croue J. P., Lamotte M., Deguin A., Legube B., 1997, *Characterization of natural organic matter using fluorescence spectroscopy*, Proceedings, Natural Organic Matter Workshop., September, Poitiers, France.
- Belin C., Quéllec C., Lamotte M., Ewald M., 1993, *Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water*, Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. – Env. Techn., 14: 1131-1144.
- Bristow M., Bundy D., Edmonds C. M., Ponto P.E., Frey B.E. Small L.F., 1985, *Airborne laser fluorosensor survey of the Colombia and Snake rivers: simultaneous measurements of chlorophyll, dissolved organics and optical attenuation*, Int. J. Rem. Sens., 6: 1707 – 1734.
- Bristow M., Nielsen D., Bundy D., Furtek R., 1981, *Use of water Raman emission to correct airborne laser fluorosensor data for effects of water optical attenuation*, Appl. Opt., 20: 2889-2906.
- Broenkow W. W., Lewitus A. J., Yargrough M. A., 1985, *Spectral observation of pigment fluorescence in intermediate depth water of the North Pacific*, – J. Mar. Res., 43: 875-891.
- Browell E. V., 1982, *Analysis of laser fluorosensor systems for remote algae detection and quantification*, NASA Technical Note TN D-8447, NASA Langley Res. Center Hampton, VA 23665.
- Brown C. E., Nelson R., Fingas M. F., Mullin J. V., 1997, *Airborne laser fluorosensing: overflights during lift operation of a Sunken Oil Barge*, Proceedings. IV Thematic Conf. Remote Sensing for Marine and Coastal Environments, Orlando, Florida, 1: 23-30.
- Burlamacchi P., Cecchi G., Mazzinghi P., Pantani L., 1983, *Performance evaluation of UV sources for lidar fluorosensing of oil films*, Appl. Opt., 22: 48-53.
- Cerovic Z., Langrand E., Latouche G., Morales F., Moya I., 1998, *Spectral characterization of NAD(P)H fluorescence in intact isolated chloroplast and leaves: Effect of chlorophyll concentration on reabsorption of blue-green fluorescence*, Photosynth. Res. 56 (3): 291–301.
- Chekaljuk A. M., Demidov A. A., Fadeev V. V., Gorbunov M. Yu., 1995, *Lidar monitoring of fluorescence in nitrogen-limited *Chaetoceros gracilis**, EARSel Adv. in Rem. Sens., 3: 131-139.
- Chen R. F., Bada J. L., 1992, *The fluorescence of dissolved organic matter in seawater*, Mar. Chem., 37: 191-221.
- Clarke R. A., Reid J. L., Swift J. H., 1984, *'CSS Hudson' Cruise 82-001, 14 February – April 1982*, vol.1 Physical and Chemical Data, SIO 84-14. University of California, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, CA.
- Demers S., Roy S., Gagnon R., Vignault C., 1991, *Rapid light-induced changes in cell fluorescence and in xanthophyll-cycle pigments of *Alexandrium excavatum* (Dinophyceae) and *Thalassiosira**

- pseudonana* (Bacillariophyceae): a photo-protection mechanism, Mar. Ecol. Prog. Ser., 76: 185-193.
- Demtröder W., 1993, *Spektroskopia laserowa*, Wydaw. Nauk., PWN, 662.
- Dera J., 1995, *Underwater irradiance as a factor affecting primary production*, Instyt, Oceanol., PAS, Sopot, 7, 100.
- Dera J., 2003, *Fizyka Morza*, Wydaw. Nauk., PWN, 540.
- Desiderio R., 2000, *Application of the Raman scattering coefficient of water to calculation in marine optics*, Appl. Opt., 39 (12): 1893-1894
- Determann S., Reuter R., Wagner P., Willkomm R., 1994, *Fluorescent matter in the eastern Atlantic Ocean. Part 1: method of measurements and near surface distribution*, Deep-Sea Res., I, 41: 659-675.
- Doerfer R., Amman V., 1984, *The development of the horizontal distribution of a North Sea phytoplankton bloom. Special meeting on causes, effects and effects of exceptional marine blooms and related events*, ICES, Copenhagen, 4-5 October 1984, 16.
- Dolenko T A, Churina I. V, Fadeev V. V., Glushkov S. M., 2000, *Valency band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media*, J. Raman Spectr., 31(8-9): 863-870.
- Drozdowska V., Kowalczyk P., 1999, *Response of a lidar-induced fluorescence signal to yellow substance absorption*, Oceanologia, 41: 601-608.
- Drozdowska V., Babichenko S., Lisin A., 2002, *Natural water fluorescence characteristics based on the lidar investigations of the surface water layer polluted by an oil film; the Baltic cruise – May 2000*, Oceanologia, 44: 339-354.
- Drozdowska V., Walczowski W., Hapter R., Stoń J., Piskozub J., Zieliński T., Irczuk, M., 2004, *Fluorescence characteristics of the upper water layer of the Arctic Seas based on lidar, spectrophotometric and optical methods*, EARSeL eProceed., 3, (1): 136-142.
- Drozdowska V., Król T., 2005, *The investigation of the fluorescence spectra of the upper seawater layer - by lidar method*, SPIE, 5849, Fifth Workshop on Atomic, Molecular Physics, and Optics (przyjęte do ruku).
- Dudelzak A. E., Babichenko S., Poryvkina L., Saar K., 1991, *Total luminescent spectroscopy for remote laser diagnostics of natural water conditions*, Appl. Opt., 30: 453-463.
- Enckell E., 1986, *Oil pollution load to the Baltic Sea; a compilation of measured and estimated load*, Balt. Sea Env. Proc., 22.
- Exton R., Houghton W., Esaias W., Harris R., Farmer F., White H., 1983, *Laboratory analysis of techniques for remote sensing estuarine parameters using laser excitation*, Appl. Opt., 22: 54-64.
- Fadeev V. V., 1992, *Laser diagnostics of water ecosystems: conception and methods*, SPIE, 1992: 410-420.

- Fadeev V. V., Bunin D. K., Venediktov P. S., 1996, *Laser methods for monitoring photosynthesizing organisms* (Review) Quant. Electr., 26 (11): 939-948.
- Fadeev V. V., 1999, *Possibility of standardization of normalized fluorescent parameter as a measure of organic admixtures concentration in water and atmosphere*. SPIE, 3821: 458-466.
- Fadeev V. V., Kompitsas M., Reuter R., 1999, *System (complex) for optical monitoring of coastal marine water areas: concept and methods*. SPIE, 3821: 358-368.
- Ficek D., 2001, Modelowanie wydajności kwantowej fotosyntezy w różnych akwenach morskich, praca doktorska, Rozpr. i monogr., Instyt. Oceanol. PAN, Sopot, 14.
- Ficek D., Kaczmarek S., Stoń-Egiert J., Woźniak B., Majchrowski R., Dera J., 2004, *Spectra of light absorption by phytoplankton pigments in the Baltic; conclusions to be drawn from a Gaussian analysis of empirical data*, Oceanologia, 46 (4): 533-555.
- Filippova E. M., Fadeev V. V., Chubarov V. V., Dolenko T. A., Glushkov S. M., 2001, *Laser fluorescence spectroscopy as a method for studying of humic substance*, Appl. Spectr. Rev., 36 (1): 87-117.
- Freeman N. G., Roff J. C., Plett R. J., 1982, *Physical, chemical and biological futures of river plums under an ice cover in Ma\Jamesn and Hudson bays*, Nat. Can. Rev. Ecol. Syst., 109: 745 – 764.
- Geider R. J., La Roche J., Green R. M., Olaizola M., 1993, *Response of the photosynthetic apparatus of *Phaedactylum tricorutum* (Bacillariophyceae) to nitrate, phosphate, or iron starvation*, J. Phycol., 29: 755-766.
- Gilstad M., Johnsen G., Sakshaug E., 1993, *Photosynthetic parameters, pigment composition and respiration rates of the marine diatom *Skeletonema costatum* grown in continuous light and a 12:12 h light-dark cycle*, J. Plankt. Res., 15 (8): 939-951.
- Gordon H., 1999, *Contribution of Raman scattering to water-leaving radiance: a reexamination*, Appl. Opt., 38(15): 3166-3174.
- Hackett B., 1981, *The Feie-Shetland Section: A Hydrographic Atlas*. Rep. No. 3-81, Geophysical Institute, University of Bergen, Bergen.
- Hackett B., Furnes G. K., Saetre R., 1984, *Observations of the Atlantic Inflow to the Norwegian Trench: January – March 1982*, Rep. 59, Geophysical Institute, Department of Physical Oceanography, University of Bergen, Bergen.
- Hansell D., Carlson C., 2002, *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Academ. Press, Elsevier Sci.
- Helland-Hansen B., Nansen F., 1909, *The Norwegian Sea, Its Physical Oceanography. Based on the Norwegian Researches 1900-1904*. Report on Norwegian Fishery and Marine-Investigations, Bergen, 2 (2).
- Hengsterman T., Reuter R., 1990, *Lidar fluorescing of mineral oil spills on the sea surface*, Appl. Opt., 29: 3218–3227.

- Hilton J., Rigg E., Jaworski G., 1989, *Algal identification using in vivo fluorescence spectra*, J. Plankt. Res., 11: 65-74.
- Hoge F. E., Swift R. N., 1980, *Oil film thickness measurement using airborne laser induced Raman backscatter*, Appl. Opt., 19: 3269-3281.
- Hoge F. E., Swift R. N., 1981a, *Airborne simultaneous spectroscopic detection of laser-induced water Raman backscatter and fluorescence of chlorophyll a and other naturally occurring pigments*, Appl. Opt., 20: 3197-3205.
- Hoge F. E., Swift R. N., 1981b, *Oil film thickness using airborne laser-induced oil fluorescence backscatter*, Appl. Opt., 22: 3316-3318.
- Hoge F. E., Swift R. N., 1983, *Airborne detection of ocean turbidity cell structure using depth-resolved laser induced water Raman backscatter*, Appl. Opt., 20: 3197 – 3205.
- Hoge F. E., Swift R. N., 1986, *Active-passive correlation spectroscopy: a new technique for identifying ocean color algorithm spectral regions*, Appl. Opt., 25: 2571-2583.
- Hoge F., Swift R., Yungel J., Vodacek A., 1993, *Fluorescence of dissolved organic matter: a comparison of North Pacific and North Atlantic Oceans during April 1991*, J. Geophys. Res., 98 (C12): 22779-22787.
- Hoge F. E., Wright C., Krabill W., Buntzen R., Gilbert G., Swift R., Yungel J., Berry R., 1988, *Airborne lidar detection of subsurface oceanic scattering layers*, Appl. Opt., 27: 3969-3977.
- Hojerslev N. K., Holt N., Aarup T., 1996, *Optical measurements in the North Sea – Baltic Sea transition zone, on the origin of the deep water in the Kattegat*, Cont. Shelf Res., 16: 1329-1342.
- Hopkins T. S., 1991, *The GIN Sea – A synthesis of its physical oceanography and literature review 1972 – 1985*, Earth – Sci. Rev., 30: 175 – 318.
- Hurdle B. G., (ed.), 1986, *The Nordic Seas*. Springer, New York, N.Y. Johnsen G., Sakshaug E., Vernet M., 1992, *Pigment composition, spectral characterization and photosynthetic parameters in Chrysochromulina polyylepis*, Mar. Ecol. Prog. Ser., 83: 241-249.
- Industrial Emission and Toxic Pollutants, The Baltic Sea Environment*, 1992, Uppsala, 26-28.
- Jerlov N. G., 1976, *Marine optics*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York.
- Johnsen G., Sakshaug E., 1996, *Light harvesting in bloom-forming marine phytoplankton: species-specificity and photoacclimation*, Sci. Mar., 60 (suppl.1): 47-56.
- Johnsen G., Samset O., Granskog L., Sakshaug E., 1994, *In vivo absorption characteristics in 10 classes of bloom-forming phytoplankton: taxonomic characteristics and responses to phoyoadaptation by means of discriminant and HPLC analysis*, Mar. Ecol. Prog. Ser., 105: 149-157.
- Kaczmarek S., Dera J., 1998, *Radiation flux balance of the sea-atmosphere system over the southern Baltic Sea*, Oceanologia, 40 (4): 277–306.
- Kaitala S., Babichenko S., Poryvkina L., Leeben A., 1994. *Fluorescent analysis of pigment composition of natural phytoplankton*, Mar. Techn. Soc. J., 28: 50-58.

- Kalbitz K., Schwesig D., Schmerwitz J., Kaiser K., Haumaier L., Glaser B., Ellerbrock R., Leinweber P., 2003, *Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation*, Soil Biol. Biochem., 35 (8): 1129-1142.
- Kawski A., 1992, *Fotoluminescencja roztworów*, Wydaw. Nauk., PWN, 421 s.
- Kęcki Z., 1998, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydaw. Nauk., PWN, 340 s.
- Kiefer D. A., 1973, *Chlorophyll a fluorescence in marine centric diatoms: Response of chloroplast to light and nutrient stress*, Mar. Biol., 23: 39-46.
- Klyshko D. N., Fadeev V. V., 1978, *Remote detection of water admixtures by laser spectroscopy with Raman scattering calibration*, Wykłady AN SSSR, 238: 320-323.
- Koblentz-Mishke O. I., 1987, *Ekosystemy Bałtyku w maju i czerwcu 1984 roku*, monografia powstała w oparciu o rejs r/v Kurchatov, 1984 r., IO RAN, Moskwa.
- Komada T., Schofield O., Reimers C. E., 2002, *Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension*, Mar. Chem., 79 (2): 81-97.
- Kowalczyk P., 2001, *Absorpcja światła przez substancje żółte a Morzu Bałtyckim*, praca doktorska, Inst. Oceanol. PAN, Sopot.
- Kung R. T. V., Itzkan I., 1976, *Absolute oil fluorescence conversion efficiency*, Appl. Opt., 15: 409-415.
- Lappanen J., Rantajarvi E., Hallfors S., Ahlman M., Lips U., 1998; *Operational environment monitoring and information system for the Gulf of Finland, the Baltic Sea*, Abstrakty z Sympozjum ICES pt. Brakish Water Ecosystems, Helsinki, 25.
- Leeben A., 2000, *Fluorescent analysis of pigment composition of phytoplankton*, Ph.D. Thesis, Tallinn Pedagogical University, 53.
- Majchrowski R., 2001, *Influence of irradiance on the light absorption characteristics of marine phytoplankton*, Stud. i rozpr., Pomor. Acad. Pedag., Słupsk, 1, (in Polish).
- Majchrowski R., Ostrowska M., 2000, *Influence of photo- and chromatic acclimation on pigment composition in the sea*, Oceanologia, 42 (2): 157-175.
- Mańkowski W., 1978, *Produktywność ekosystemu Morza Bałtyckiego*, PAN – KBN, 327 s.
- Matorin D. N., Antal T. K., Ostrowska M., Rubin A. B., Ficek D., Majchrowski R., 2004 *Chlorophyll fluorimetry as a method for studying light absorption by photosynthetic pigments in marine algae*, Oceanologia, 46 (4): 519-531.
- McKee D., Cuningham A., 2000, *Optical characterisation of high-gelbstoff fjords and associated coastal waters*, Proc, Ocean Optics.
- Mikulski Z., 1987, *Podział regionalny Morza Bałtyckiego*, [w:] B. Augustowski (ed.) *Bałtyk Południowy*, Ossolineum, Wrocław, 41-50.
- Mitchell B. G., Kiefer D. A., 1988, *Chlorophyll a specific absorption and fluorescence excitation spectra for light-limited phytoplankton*, Deep-Sea Res., 35: 639-663.

- Momzikoff A., Dallot S., Pizay M., E., 1992, *Blue and yellow fluorescence of filtered seawater in a frontal zone (Ligurian Sea, Mediterranean Sea)*, Deep-Sea Res., 39: 1481-1498.
- Morel A., Prieur L., 1977, *Analysis of variations in ocean color*, Limnol. Oceanogr., 22 (4), 709-722.
- Murphy, L. S., Haugen E. M., 1985, *The Distribution and Abundance of Phototrophic Ultraplankton in the North Atlantic*, Limnol. Oceanogr. 30 (1): 47-58.
- Neori A., Vernet M., Holm-Hansen O., Haxo F., 1988, *Comparison of chlorophyll far-red and red fluorescence excitation spectra with photosynthetic oxygen action spectra for photosystem II in algae*, Mar. Ecol. Prog. Ser., 44: 297 –302.
- Oldham P., Zillioux E., Warner M., 1985, *Spectral „fingerprinting“ of phytoplankton populations by two-dimensional fluorescence and Fourier-transform-based pattern recognition*, J. Mar. Res., 43: 893-906.
- Ostlund H. G., 1982, *The resident time of the fresh component in the Arctic Ocean*, J. Geophys. Res., 87: 2035 – 2043.
- Ostrowska M., 2001, *Zastosowanie fluorescencyjnych metod do badań fotosyntezy w morzu*, praca doktorska, Rozpr. i monogr., Inst. Oceanol, Sopot, 15.
- Otremba Z., 1999, *Wpływ powierzchniowych zanieczyszczeń olejowych na strumień światła wychodzący z morza*. Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Morskiej w Gdyni, s. 128.
- Parlanti E., Belin C., Patsayeva S., Ewald M., Lamotte M., 1997, *Interpretation of the fluorescence signature of marine, coastal and estuarine waters*, 3rd EARSEL Workshop on Lidar Remote Sensing of Land and Sea, 17-19 July 1997, Tallinn, Estonia, 45-50.
- Parlanti E., Woerz K., Geoffroy L., Lamotte M., 2000, *Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs*, Org. Geochem., 31 (12): 1765-1781.
- Parsons T., Strickland J., 1964, *Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments, with revised equation for ascertaining chlorophylls and carotenoids*, J. Mar. Res., 155-163.
- Parsons T., Takahasi M., Hargrave B., 1977, *Biological oceanographic processes*, Pergamon Press, Oxford, 332.
- Patsayeva S., 1995a, *Fluorescent remote diagnostics of oil pollutions: oil in films and oil dispersed in the water body*, EARSeL Adv. in Rem. Sens., 3 (3): 170-178.
- Patsayeva S., 1995b, *New methodological aspects of the old problem. Laser diagnostics of dissolved organic matter*, EARSeL Adv. in Rem. Sens., 3 (3): 170-178.
- Patsayeva S. V., Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Reuter R., 1997, *Laser induced saturation of fluorescence for dissolved organic matter of natural origin*, 3rd EARSEL Workshop on Lidar Remote Sensing of Land and Sea, 17-19 July 1997, Tallinn, Estonia, 33-44.
- Patsayeva S., Reuter R., Thomas D. N., 2004, *Fluorescence of dissolved organic matter in seawater at low temperatures and during ice formation*, EARSeL eProceedings 3 (2): 227-238.

- Patsayeva S., Varlamov V., Yuzhakov V., Barbini R., Fantoni R., Frassanito C., Palucci A., 2001, *Laser spectroscopy of mineral oils on the water surface*, EARSeL eProceedings, 1: 106-114.
- Patsayeva S., Yuzhakov V., Lamotte M., Fantoni R., Lai A., Palucci A., 2001, *Variation of the UV-to-blue fluorescence ratio for organic matter in water under conditions of fluorescence saturation*, EARSeL eProceedings, 1: 157-164.
- Pavlov A. N., Skorochod G. V., Chekunkova V. V., Tsareva O. S., Tarhova T. I., 2000, *Relationships between LIF spectra parameters and seawater cases*, *Atm. and Ocean Opt.*, 13 (11): 1011-1014.
- Piskozub J., 1986, *Analiza możliwości zastosowania lidarów wieloczęstotliwościowych do badania aerozolu morskigo - rozwiązanie problemu odwrotnego*, *Stud. i Mater. Oceanol.*, 49, *Fizyka Morza* (4): 5-24.
- Piskozub J., 1988, *Lidar w badaniach aerozolu morskigo*, *Stud. i Mater. Oceanol.*, 53, *Fizyka Morza* (5): 5-22.
- Piskozub J., 1990, *Multifrequency lidar inverse problem in atmospheric aerosol studies for simple marine aerosol models*, *Ocenologia*, 28: 69-76.
- Piskozub J., Drozdowska V., Irczuk M., 1998, *A water extinction lidar system for detecting thin oil spills preliminary results of field tests*, *Oceanologia*, 40 (1): 3-10.
- Piskozub J., Drozdowska V., Varlamov V., 1997, *A lidar system for remote measurement of oil film thickness on sea surface*, 4th Conference of Remote Sensing for Marine and Coastal Environments Proc., Florida, I:386-392.
- Platt T., Harrison W., Irwin G., Horne B., Ballegos E., 1982, *Photosynthesis and photoadaptation of marine phytoplankton in the Arctic*, *Deep-Sea Res.*, 29: 1159-1170.
- Poole L. R., Esaias W. E., 1982, *Water Raman normalization of airborne laser fluorosensor measurements: a computer model study*, *Appl. Opt.*, 21: 3756.
- Poryvkina L., Babichenko S., Kaitala S., Kuosa H., Shalapjonok A., 1994, *Spectral fluorescence signatures in the characterization of phytoplankton community composition*, *J. Plankt. Res.*, 16: 1315-1327.
- Prezelin B. B., 1982, *Effects of light intensity on aging of the dinoflagellate Gonyaulax polyedra*, *Mar. Biol.*, 69: 129-135.
- Raimondi V., Cecchi G., 1995, *Lidar field experiments for monitoring sea water column temperature*, *EARSeL Adv. in Rem. Sens.*, 3 (3): 84-89.
- Renk H., 1983, *Light conditions, chlorophyll a distribution and primary production in the southern Baltic*, *Pol. Ecol. Stud.*, 9: 311-329.
- Reuter R. D., 1986, *The influence of Yellow substances on remote sensing of sea-water constituents from space*, 1 (Summary report), *ESA Contr. No. FRQ 3-5060/84/NL/MD*, *GKSS Res. Cent. Geesthacht*.

- Reuter R., Diebel D., Hengstermann T., 1993, *Oceanographic laser remote sensing: measurements of hydrographic fronts in German Bight and in the Northern Adriatic Sea*, Int. Rem. Sens., 14 (5): 823-848.
- Rowan K. S., 1989, *Photosynthetic pigments of algae*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Rudiger W., 1980, *Plant biliproteins. Pigments in plants* (Czygan F.C., ed.) Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, New York, 314-351.
- Sagan S., 1991, *Transmisja światła w wodach Południowego Bałtyku*, praca doktorska, Rozpr. i monogr., Inst. Oceanol., Sopot, 2.
- Salyuk P. A., Bukin O. A., Permakov M. S., Podoprigora E. T., Burov D. V., 2003, *Clasification of the sea of Okhotsk waters by the LIF spectra parameters*, Proc. Optics of Natural Waters, Petersburg, 176-180.
- Schubert H., Sciewer U., Tschirner E., 1989, *Fluorescence characteristics of cyanobacteria (blue-green algae)*, J. Plankt. Res., 11: 353-359.
- Smart P., Finlayson B., Rylands W., Ball S., 1976. *The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters*, Water Res., 10: 805-811.
- SooHoo J. B., Kiefer D. A., Collins D. J., McDermid I. S., 1986, *In vivo fluorescence excitation and absorption spectra of marine phytoplankton: Taxonomic characteristics and responses to photoadaptation*, J. Plankt. Res., 8: 197-214.
- Sosik H. M., Mitchell B. G., 1991, *Absorption, fluorescence and quantum yield for growth in nitrogen-limited Dunaliella tertiolecta*, Limnol. Oceanogr., 36: 910-921.
- de Souza-Sierra M., Donard M, 1991, *Simulation of fluorescence, variability in estuaries*, Oceanological Acta, Proc.
- Stoń J., Kossakowska A., 2002, *Phytoplankton pigments designation-an application of RP-HPLC in qualitative and quantitative analysis*, J. Plankt. Res., 14: 205-210.
- Stemann-Nielsen E., 1975, *Marine photosynthesis in the sea*, Limnol. Oceanogr., 7: 137-150.
- Stelmaszewski A., 1998, *Selected physical properties of Baltic crude oil*, Oceanologia, 40 (1): 11-25.
- Timofeyev V. T., 1963, *Interaction of the Arctic Ocean waters with Atlantic and Pacific waters*, Okeanologia, 3: 569-578.
- Treshnikov A. F., 1977, *Water masses of the Arctic basin*, Polar Oceans (M. Dunbar, ed.), 17-31, Arctic Institut. North Am., Calgary, Alberta, Canada.
- Visser A., 1984, *Seasonal changes in the concentration and colour of humic substances in some aquatic environments*, Freshwater Biol., 14: 79-87.
- Visser H., 1970, *Teledetection of the oil films on polluted water based on the oil fluorescence properties*, Appl. Opt., 18: 1746-1749.
- Vodacek A., Green S., Blough N., 1994, *An experimental model of the solar-stimulated fluorescence of chromophoric dissolved organic matter*, Limnol. Oceanogr., 39: 1-11.

- Vodacek A., Swift R., Yungel J., Peltzer E., Blough N., 1995, *The use of in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters*, Limnol. Oceanogr., 40 (2): 411-415.
- Voet D., Voet G. J., Oratt C., 1999, *Fundamentals of biochemistry*, John Wiley & Sons.
- Walczowski W., 1997, *Transfrontalna wymiana masy i ciepła w rejonie Frontu Arktycznego*, praca doktorska, Inst. Oceanol. PAN, Sopot.
- Woźniak B., 1990, *Energetyka morskiej fotosyntezy*, praca habilitacyjna ,1-3, Instyt. Oceanol., PAN, Sopot.
- Woźniak B., 1993, *Biooptyczne modele fotosyntetycznej produkcji pierwotnej w morzu*, Instyt. Oceanol., PAN.
- Woźniak B., Dera J., Ficek D., Majchrowski R., Kaczmarek S., Ostrowska M., Koblenz-Mishke O. I., 1998, *Modelling the influence of photo- and chromatic - acclimation on the absorption properties of marine phytoplankton*, Ocean Optics Conference, Kailua-Kona, Hawaii, USA, 10-13 November 1998.
- Woźniak B., Dera J., Ficek D., Majchrowski R., Kaczmarek S., Ostrowska M., Koblenz-Mishke O. I., 2000, *Model of the in vivo spectral absorption of algal pigments. Part 1. Mathematical apparatus*, Oceanologia, 42 (2): 177-190.
- Woźniak B., Dera J., Ficek D., Majchrowski R., Ostrowska M., Kaczmarek S., 2003, *Modelling light and photosynthesis in the marine environment*, Oceanologia, 45 (2): 171-245.
- Woźniak B., Dera J., Ficek D., Ostrowska M., Majchrowski R., 2002, *Dependence of the photosynthesis quantum yield in oceans on environmental factors*, Oceanologia 2002, 44 (4): 439-459.
- Yentsch C. S., Phinney D. A., 1985, *Spectral fluorescence: an taxonomic tool for studying the structure of phytoplankton populations*, J. Plankt. Res. 7 (5): 617-632.
- Yentsch C. S., Yentsch C. M., 1979, *Fluorescence spectral signatures: the characterization of phytoplankton populations by the use of excitation and emission spectra*, J. Mar. Res., 37: 471-483.
- Zieliński T., 2003, *Dependence of the surf zone aerosol on wind direction and wind speed at a coastal site on the Baltic Sea*, Oceanologia, 45 (3): 359-371.