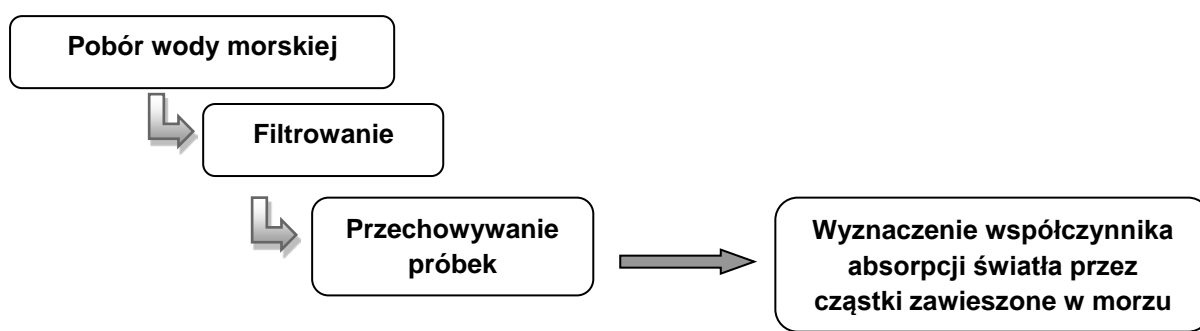


Wyznaczanie współczynnika absorpcji światła przez cząstki zawieszone w morzu $a_p(\lambda)$

źródło: Joanna Stoń-Egiert "Szczegółowy opis stosowanych procedur metodycznych i pomiarowych w celu wyznaczenia fizycznych i biogeochemicznych charakterystyk wody morskiej", raport naukowy opracowany w ramach projektu UDA-POIG.01.01.02-22-011/09 *Satelitarna Kontrola Środowiska Morza Bałtyckiego (SatBałtyk)*, współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, archiwum projektu SatBałtyk, IO PAN, 37 pp.

Wyznaczenie współczynnika absorpcji światła przez cząstki zawieszone w morzu $a_p(\lambda)$ przebiega według kolejnych etapów zamieszczonych na poniższym schemacie (rys.1). W zamieszczonych poniżej podrozdziałach opisane zostały kolejne kroki metodyczne.



Rys.1. Schemat przygotowania próbek wody morskiej w celu wyznaczenia współczynnika absorpcji światła przez cząstki zawieszone w morzu $a_p(\lambda)$.

Pobór wody morskiej. Wodę morską należy pobrać z powierzchni i dodatkowych głębokości batometrem (w IO PAN wykorzystywany jest batometr typu SBE 32). Wybór głębokości poboru próbek jest uzależniony od aktualnej sytuacji biologicznej i hydrologicznej w rejonie badań. Najczęściej woda pobierana jest z 5 poziomów uwzględniających zmiany w głębokowodnym rozkładzie materii organicznej (oceniaanej na podstawie pomiarów flourymetrycznych).

Filtrowanie. Filtrowanie wody morskiej powinno być przeprowadzone natychmiast po jej poborze przez sączi z włókna szklanego GF/F (Whatman) o średnicy $\phi = 25$ mm, pod ciśnieniem nie przekraczającym 0.4 atm, gdyż większe mogłoby spowodować zniszczenie komórek fitoplanktonu. Czas od poboru wody do zakończenia filtracji nie powinien przekraczać 1 godziny. Objętość filtrowanej wody jest uzależniona od zawartości zawiesiny organicznej. Zwykle w wodach bałtyckich filtruje się objętości od 0.02 do 1 dm³ w taki sposób, by ilość materii zebranej na filtrze była 'lekkowidoczna' (optymalnie - stanowiła pojedynczą warstwę zebranych cząstek). Przy pomiarach współczynników absorpcji światła przez cząstki

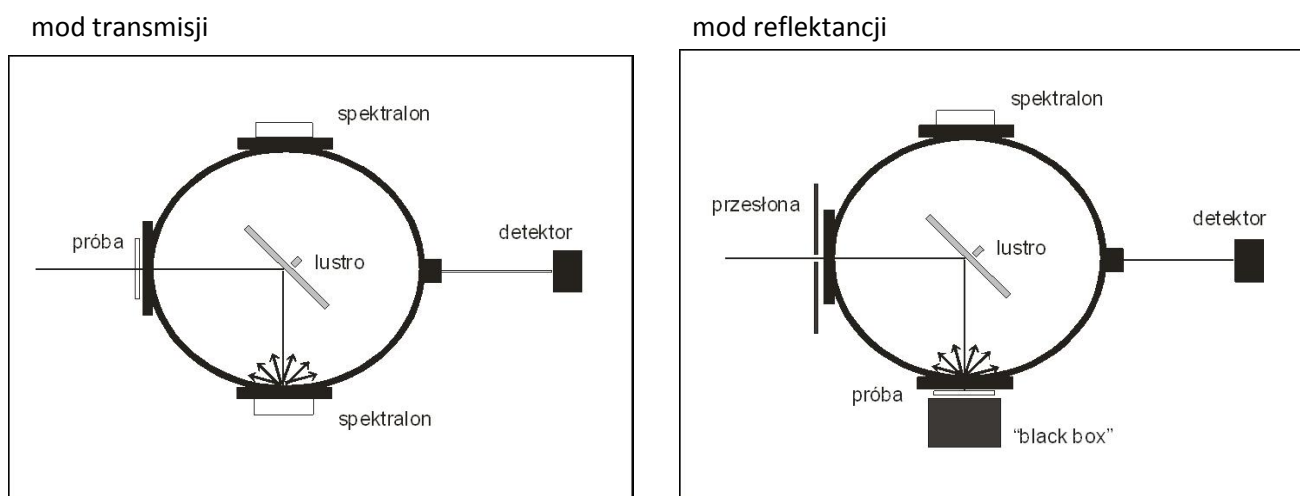
zawieszono nie jest wskazane filtrowanie dużej objętości wody, gdyż zebranie nadmiernej, 'grubej' warstwy materii organicznej na filtrze może powodować błędy analityczne związane z procesami reabsorpcji światła przez kolejne warstwy osadu na filtrze. Po przefiltrowaniu sączki należy umieścić w odpowiednio opisanych specjalnych pojemnikach (plastikowy koszyczek HistoPrep Tissue Capsules, Fisher Scientific) i zamrozić w ciekłym azocie (-196 °C).

Należy pamiętać o przygotowywaniu próbek odniesienia (filtrów referencyjnych). W analizach przeprowadzanych w IO PAN - z każdego nowego opakowania filtrów wybierane są losowo trzy filtry, które stanowią tzw. próby referencyjne. Ich przygotowanie polega na przefiltrowaniu przez nie 30 cm³ przesączu wody morskiej (przesącz wody morskiej jest przygotowywany w procesie dwustopniowej filtracji wody morskiej: przez filtry z włókna szklanego GF/F i przez filtr membranowy o porach 0.2 μm). Następnie sączki te są mrożone w ciekłym azocie i przechowywane w warunkach głębokiego mrożenia do czasu podjęcia analiz laboratoryjnych takich, jakim poddawane są filtry z zawiesiną.

Przechowywanie próbek. Do czasu podjęcia analiz spektrofotometrycznych próbki należy przechowywać w ciekłym azocie (-196 °C, dewar) lub w warunkach głębokiego mrożenia (-80 °C).

Wyznaczenie współczynnika absorpcji światła przez cząstki zawieszono w morzu.

Do pomiarów widm absorpcji światła przez cząstki zawieszono wykorzystywany jest spektrofotometr wyposażony w sferę integrującą. W analizach wykonywanych w IO PAN jest to spektrofotometr UNICAM UV4-100 ze sferą integrującą firmy LABSPHERE model RSA-UC-40 o średnicy 66 mm. Metodyka pomiarów widm absorpcji, jak i dalszych obliczeń współczynników absorpcji przez cząstki jest oparta na wykorzystaniu schematu pomiarowego i algorytmu obliczeniowego rekomendowanego przez Tassana i Ferrari (1995). Poniżej zamieszczony został schemat pomiarów (rys.2).



Rys.2. Schemat układu pomiarowego stosowanego w pomiarach absorpcji światła przez cząstki znajdujące się na filtrze.

Przed pomiarami spektrofotometrycznymi filtr z zawiesiną należy rozmrozić w ciemności (np.: pod szalką Petriego owiniętą folią aluminiową), aby pod wpływem światła zawiesina organiczna na filtrze nie uległa degradacji. Po rozmrożeniu filtr należy włożyć do pojemnika z niewielką ilością dwukrotnie przefiltrowanej wody morskiej (przez filtr z włókna szklanego GF/F i następnie przez filtr membranowy o porach 0.2 μm) w celu uzyskania powierzchni o jednakowej wilgotności, co zapewnia lepsze przyleganie do uchwytu w trakcie pomiaru.

Tak przygotowany filtr z zawiesiną jest następnie poddawany czterem pomiarom:

- pierwsze dwa – to pomiary w modzie transmisji i reflektancji bezpośrednio po rozmrożeniu filtra. Na podstawie wyników tych pomiarów wyznaczany jest współczynnik absorpcji światła przez wszystkie cząstki znajdujące się na filtrze (a_p),
- kolejne dwa – to pomiary w modzie transmisji i reflektancji po uprzednim odbarwieniu zawiesiny na filtrze. Na podstawie wyników tych pomiarów wyznaczany jest współczynnik absorpcji światła przez cząstki niealgalne (organiczny detrytus i cząstki mineralne - a_d). Proces odbarwiania, czyli pozbywania się z materiału związków barwnych (pigmentów), jest wykonywany poprzez nasączenie filtra 2% roztworem CaClO do momentu widocznego zaniku zabarwienia, czyli około 25 min. Następnie przez filtry należy przesączyć ok. 30 cm^3 dwukrotnie przefiltrowanej wody morskiej (przez filtry z włókna szklanego GF/F i filtry membranowe o średnicy porów 0.2 μm) w celu wypłukania odbarwiacza i wyeliminowania jego wpływu na absorpcję światła.

Po wykonaniu pomiarów spektrofotometrycznych w zakresie 400 – 700 nm otrzymujemy następujące wielkości:

OD_{Rf} – gęstość optyczną zmierzoną dla filtra odniesienia w modzie reflektancji,

OD_{Tf} - gęstość optyczną zmierzoną dla filtra odniesienia w modzie transmisji,

OD_{Rs} - gęstość optyczną zmierzoną dla filtra z zawiesiną w modzie reflektancji,

OD_{Ts} - gęstość optyczną zmierzoną dla filtra z zawiesiną w modzie transmisji,

OD_{Rsb} - gęstość optyczną zmierzoną dla odbarwionego filtra z zawiesiną w modzie reflektancji,

OD_{Tsb} - gęstość optyczną zmierzoną dla odbarwionego filtra z zawiesiną w modzie transmisji.

Na podstawie tych pomiarów, przy wykorzystaniu algorytmu szczegółowo opisanego w pracy Tassan i Ferrari (1995), wyznaczone są spektralne rozkłady współczynników absorpcji światła przez cząstki zawieszony ze wzoru:

$$a_p(\lambda) = \frac{\ln(10) OD_{sus}(\lambda) A_p}{v_{filtr}}$$

gdzie: $a_p(\lambda)$ - współczynnik absorpcji cząstek w roztworze [m^{-1}]

A_p – powierzchnia filtra zajmowana przez zebrany osad [m^2],

v_{filtr} – objętość przefiltrowanej wody morskiej [m^3],

OD_{sus} – gęstość optyczna cząstek zawieszonych w roztworze, wyznaczana ze wzoru: $OD_{sus} = a OD_f^2 + b OD_f$, gdzie OD_f – to gęstość optyczna cząstek zgromadzonych na filtrze. Związek pomiędzy tymi gęstościami optycznymi określany jest jako tzw. ' β -factor'. Parametr ten jest poprawką wynikającą z wydłużenia drogi optycznej światła w zawieszynie zgromadzonej na filtrze spowodowaną przez rozpraszanie światła wewnątrz materiału filtra GF/F (Stramska i in. 2003). Wyznaczany jest ze wzoru: $\beta = (a OD_f + b)^{-1}$, gdzie współczynniki a i b są wyznaczone eksperymentalnie. W badaniach prowadzonych w IO PAN wykorzystywane są wartości współczynników a i b oraz poprawki β zamieszczone w pracach Kaczmarek i in. (2003) i Stramska i in. (2003), które pozwalają na wyznaczenie OD_{sus} z równania:

$$OD_{sus} = 0.592 OD_f^2 + 0.4 OD_f$$

gdzie:

OD_f - gęstość optyczna odpowiadająca rzeczywistej absorpcji światła przez cząstki zgromadzone na filtrze, wyznaczana wzoru:

$$OD_f = \log\left(\frac{1}{1-A}\right)$$

A – absorbancja wyznaczone ze wzoru:

$$A = \frac{1 - \frac{T_s}{T_f} + R_f \left(\frac{T_s}{T_f} - \frac{R_s}{R_f} \right)}{1 + R_f \frac{T_s}{T_f} \tau_1},$$

gdzie:

$R_f = 10^{-OD_{Rf}}$ - reflektancja filtra odniesienia, bezwymiarowa,

$T_f = 10^{-OD_{Tf}}$ - transmitancja filtra odniesienia, bezwymiarowa,

$R_s = 10^{-OD_{Rs}}$ - reflektancja filtra z zawiesiną, bezwymiarowa,

$T_s = 10^{-OD_{Ts}}$ - transmitancja filtra z zawiesiną, bezwymiarowa,

$\tau_1 = \frac{T_s}{T_s^{inverted}}$ jest bliskie 1 (Tassan i Ferrari, 1995).

Na podstawie takiego samego zestawu równań wyznaczany jest współczynnik absorpcji światła przez cząstki niealgalne $a_d(\lambda)$ (organiczny detrytus i cząstki mineralne) wykorzystując

wartości gęstości optycznej filtrów odbarwionych OD_{Rsb} i OD_{Tsb} . Wartość współczynnika absorpcji światła przez fitoplankton - $\alpha_{ph}(\lambda)$ wyznaczana jest z równania: $\alpha_{ph}(\lambda) = \alpha_p(\lambda) - \alpha_d(\lambda)$.

Osoba wykonująca pomiary $\alpha_p(\lambda)$ w IO PAN – mgr inż. Justyna Meler
(kunikcka@iopan.gda.pl)

Literatura

- Kaczmarek S, Stramski D., Stramska M., 2003, *The new pathlength amplification factor investigation*, Abstr. Publ. 149, Baltic Sea Sci. Congress, Helsinki
- Tassan S., Ferrari G., 1995, *An Alternative Approach to Absorption Measurements of Aquatic Particles Retained on Filters*, Limnol. Oceanogr., 40(8), 1358-1368
- Stramska M. D. Stramski, R. Hapter, S. Kaczmarek, J. Stoń-Egiert, *Bio-optical relationships and ocean color algorithms for the north polar region of the Atlantic*, J. Geophys. Res., 108, C5, 3143, 2003.