

УДК 551.464:574.55 (26)

**Биохимические подходы к оценке
продуктивности вод Мирового океана***А.И. Азатова*

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГУП «ВНИРО»), г. Москва
e-mail: biochem@vniro.ru

В обзорной статье, посвященной органическому веществу (ОВ) как показателю продуктивности вод, рассматриваются современные представления о его поступлении, трансформации и выходе из круговорота. Особое внимание уделено скоростям первичного продуцирования ОВ в различных экосистемах Мирового океана и поступлению ОВ со стоком рек. Описано, с помощью каких методов можно наиболее точно определить концентрации $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ — основных элементов ОВ. Показано распределение ОВ в океане между раствором, взвесью и осадком. Приводятся методы оценки потоков ОВ. Обращается внимание на роль коллоидных форм ОВ в поставке его из фотического слоя на дно. Показано, что в умеренных широтах основной формой экспортной продукции является растворённое ОВ. Описывается роль индивидуальных биохимических компонентов ОВ (главным образом белков, углеводов, липидов и нуклеиновых кислот) при оценке продуктивности популяций автотрофов и гетеротрофов, а также степени загрязнения той или иной акватории. Рассматриваются пути усвоения и преобразования ОВ в морской экосистеме. Приводятся оценки скоростей трансформации и окисления ОВ, полученные с помощью соответствующих гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов. Такой обзор современной литературы позволил сделать вывод, что наиболее полная оценка продуктивности вод Мирового океана невозможна без биохимического мониторинга, основой которого является количественное изучение изменений ОВ и его биохимических компонентов, а также скоростей преобразования ОВ в разнообразных экосистемах Океана.

Ключевые слова: продуктивность океана, органическое вещество, биохимический и элементный состав, гидролитические и окислительно-восстановительные ферменты.

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая продуктивность водной экосистемы характеризуется изменением биомассы сообщества её организмов за единицу времени [Одум, 1986].

Экосистема Мирового океана, как и любая экосистема, включает в себя производителей органического вещества (ОВ) и его потреби-

телей, т.е. автотрофные и гетеротрофные организмы. Растительные и животные обитатели океана в процессе своей жизнедеятельности значительно меняют химический состав окружающей среды.

Любое воздействие на морскую среду отражается на количестве и качестве ОВ. Органическое вещество в море — это интеграль-

ный показатель, величина которого в основном зависит от продуктивности вод, от соотношения скоростей продукционно-деструкционных процессов и от величины стока. Количественное и качественное изучение растворённого и взвешенного органического вещества (РОВ и ВОВ соответственно), изменчивости их концентраций, элементного и биохимического состава во времени и пространстве, а также скоростей его преобразования необходимо для понимания процессов, формирующих и поддерживающих функционирование и продуктивность морской экосистемы.

Репрезентативными показателями содержания РОВ и ВОВ являются концентрации растворённого и взвешенного органического углерода ($C_{\text{орг}}$) соответственно, по их величинам можно оценить запасы ОВ и потенциальную величину биологической продуктивности морской экосистемы. Измерения концентраций основных биохимических компонентов ОВ (белков, углеводов, липидов и нуклеиновых кислот) и их соотношений позволяют судить о происхождении, путях трансформации и пищевой ценности ОВ для высших трофических уровней данной экосистемы.

Элементный и биохимический состав ОВ меняется в зависимости как от интенсивности первичного продуцирования (ПП), так и от интенсивности преобразования ОВ вторичными продуцентами. Влияние физических и биологических изменений на метаболизм экосистемы легче проследить и оценить по индивидуальным биохимическим компонентам.

Преобразование ОВ осуществляется главным образом с помощью ферментов — белковых катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и специфичностью. Ферменты катализируют специфические реакции, идущие в популяциях планктона, во фракции взвеси (микропланктон и ферменты, сорбированные на детрите), а также в осадке. Измерение активности соответствующих ферментов катаболизма во взвеси и осадке даёт возможность сравнить скорости и пути преобразования ОВ, скорости регенерации биогенных элементов и их оборачиваемость в продукционно-деструкционном цикле, а также оценить полноту использования вещества

и энергии в метаболизме данной морской экосистемы.

Главными процессами, определяющими цикл ОВ в Мировом океане, являются процессы его (1) поступления; (2) трансформации и (3) выхода из круговорота.

Основным источником ОВ в Мировом океане является первичная продукция, при которой, благодаря фотосинтетическим процессам в фотическом слое, из CO_2 синтезируются органические соединения. Этот процесс определяет включение углерода и других биогенных элементов в биохимические циклы различных морских экосистем. ПП обуславливает интенсивность обмена CO_2 и O_2 между океаном и атмосферой, оказывая воздействие на климат планеты. Поток ОВ в глубины океана и в осадки зависит от структуры сообщества фотического слоя и величины ПП в этом сообществе. По оценкам глобальная величина ПП в Мировом океане возрастает (это связано с совершенствованием методик определения) — от $(12-15) \times 10^9$ т С/год, измеряемых в 1950-е гг., до $(80-103) \times 10^9$ т С/год в настоящее время [Виноградов и др., 1996; Gosselin et al., 1997]. Основные ошибки в оценках ПП связаны не только с методическими трудностями её определения, но и с ошибками в оценках водных площадей разной продуктивности и с учётом временной изменчивости их продуктивности. Наиболее продуктивным в Мировом океане является шельф, который, составляя по площади приблизительно 8% от его поверхности, даёт около 30% океанской ПП [Wollast, 1991]. Количество ОВ, поступающего с шельфа в глубины открытого океана, может быть на порядок больше, чем количество ОВ, поступающего из фотического слоя [Bauer, Druffel, 1998]. В арктических и антарктических морях особо продуктивными являются зоны у кромки льдов, ощутимый вклад в продуктивность также вносит их ледовая флора и обрастания нижней поверхности льда [Виноградов, Шушкина, 2001; Дружков и др., 2001; Кузнецов, Шошина, 2003; Ishii et al., 2002; Smith et al., 1997]. Особо продуктивными в океане являются также зоны апвеллингов, зоны смешения вод разного генезиса и вихревые образования [Joint et al., 2001; Aufdenkampe, Murray, 2002]. ПП в Мировом

океане также подвержена и большой сезонной изменчивости, которая в несколько раз может превосходить межгодовую изменчивость [Marty, Chiaverini, 1995], исключением являются тропические воды. М.Е. Виноградов [1996] показал, что существует квазиперманентность величины ПП в течение всех фенологических сезонов, она связана с тем, что океан как бы «дышит», и основная часть ПП образуется то в более высокоширотных, то в более низкоширотных районах.

Таким образом, ежегодно в океане в результате первичного продуцирования образуется около 100×10^9 т $C_{орг}$. Наиболее важным является вопрос, какую долю из этой продукции составляет так называемая новая, или экспортная, продукция, создаваемая за счёт запаса биогенных элементов, а какую — продукция на рециклинге этих элементов. Экспортная продукция ответственна за снабжение пищевыми ресурсами сообществ глубинных слоёв и дна океана, определяя уровень развития донной фауны и захоронение $C_{орг}$ в осадках. В разных морях соотношение между этими двумя компонентами ПП различно. В зонах интенсивного цветения новая продукция может составлять более 90% общей ПП, тогда как в олиготрофных районах тропического океана она не превышает 5% [Виноградов и др., 1996; Aufdenkampe, Murray, 2002].

Небольшой вклад в новообразованное ОВ океана даёт продукция хемосинтеза, которая составляет примерно 1% от ПП фитопланктона. Однако в некоторых регионах наблюдали значимый вклад хемосинтеза в общую ПП. Например, величина продукции ОВ в процессе хемосинтеза в районе гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта сопоставима с фотосинтетической продукцией [Лейн и др., 1997], а продукция хемолитоавтотрофных прокариотов во впадинах Готланд и Лендсорт Балтийского моря составляет около 30% ПП фотосинтеза [Jost et al., 2008]. В зоне же впадины Кариакто (Карибский бассейн) хемосинтез является значительным источником первичнопродуцируемого ОВ — в зависимости от сезона за счёт хемосинтеза создаётся от 10 до 33% ПП [Taylor et al., 2001].

Основным источником поступления терригенного ОВ в океан является речной сток и

эоловый вынос. Ежегодно со стоком рек сюда поступает от 40×10^7 т $C_{орг}$ до 74×10^7 т $C_{орг}$, причём на взвешенный $C_{орг}$ приходится более 40%. Таким образом, сток с суши ежегодно добавляет около 0,75% ОВ к ПП океана. В зависимости от климата, состава почвы, по которой протекает река, и её водности меняется не только количество сбрасываемого ОВ, его биохимический состав и дальность его распространения, но значительно меняется и соотношение его растворённых и взвешенных форм [Romankevich et al., 1999; Cauwet, 2002; Dagg et al., 2004]. Если в океане содержание ВОВ от РОВ составляет, как правило, 1–10%, то в речных водах концентрация ВОВ может в 2–4 раза превышать концентрацию РОВ. Поступающее со стоком рек ОВ основное влияние оказывает на экосистему шельфа. Причём в эстуариях с незначительной силой прилива, где реки образуют дельты, большая часть принесённого взвешенного вещества осаждаётся в устье, тогда как в системах со значительными приливно-отливными течениями происходит взмучивание осадков, и под действием приливных течений ВОВ может переноситься вдоль шельфа на большие расстояния. РОВ, поступающее с реками, частично преобразуется и осаждаётся при смешении пресных и солёных вод, однако концентрация растворённого $C_{орг}$ всегда выше в эстуариях и примыкающих к ним прибрежных водах, чем в пелагиали. Проследить за распространением речного ОВ по акватории моря довольно трудно, т.к. оно сразу же видоизменяется под воздействием целого ряда физических, химических и биологических факторов [Лисицын, 2010; McCallister et al., 2006; Gordeev et al., 2007]. Некоторое представление о его распространении может дать определение так называемых маркеров (для ОВ суши одним из основных маркеров являются фенолы лигнина), которые мало изменяются в процессе преобразования ОВ в морской экосистеме. Например, с помощью этого метода показано, что в поверхностных водах моря Лаптевых около 60% РОВ имеет терригенное происхождение, поступает со стоком р. Лены [Kattner et al., 1999]. Здесь стоит также отметить большую роль прибрежных заливов и лагун в поставке свежесинтези-

рованного ОВ в экосистемы шельфа [Minor et al., 2006; Middelburg, Herman, 2007].

Тщательный анализ путей переноса и трансформации терригенного ОВ в море показал, что основная масса и РОВ, и ВОВ, поступающего с суши, очень быстро перерабатывается морской экосистемой, поскольку в растворённой и осажённой фракции ОВ можно обнаружить только следовые его количества [Hedges et al., 1997].

Таким образом, ОВ, приносимое реками, оказывает большое влияние на метаболизм экосистемы шельфа и круговорот углерода, азота и фосфора.

В результате эолового выноса за год в Мировой океан поступает около 17×10^7 т взвешенного $C_{\text{орг}}$, что в 3-4 раза ниже вклада речного стока. Однако если ОВ, поступившее со стоком рек, обогащает в основном шельфовые воды и перерабатывается микропланктоном, то ОВ, принесённое ветром, накапливается по большей части в глубоководных районах океана, где до 50% его поступает в осадки. Эоловая пыль может переноситься на многие тысячи километров (тропосферный перенос). С эоловой пылью в моря поступает как органический, так и неорганический углерод. Однако, как правило, $C_{\text{орг}}$ в них является доминирующей фракцией углерода, на долю которой может приходиться более 50% [Шевченко, 2006].

Таким образом, ежегодно экосистемой Мирового океана перерабатывается и усваивается более 110×10^9 т $C_{\text{орг}}$. Лишь незначительная доля (менее 0,35%) поступает непосредственно в осадки, практически не участвуя в круговороте.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Многообразие состава и свойств органического вещества, незначительная концентрация и сложность определения обуславливают недостаточную изученность его распределения в природных водах. Значение исследований различных форм ОВ (растворённое, взвешенное и осажённое) ещё больше возросло в последнее время в связи с растущим антропогенным эвтрофированием водоёмов, которое наблюдается сейчас в большинстве высокоразвитых стран.

Для того чтобы оценивать распределение и потоки ОВ в море с целью получения репрезентативных данных необходимо максимально точно определять количество органического углерода ($C_{\text{орг}}$), азота ($N_{\text{орг}}$) и фосфора ($P_{\text{орг}}$) в растворе, во взвеси и в осадках, что является одной из острейших проблем морской химии.

Наиболее точным показателем содержания растворённого, взвешенного и осажённого ОВ являются концентрации $C_{\text{орг}}$ в воде, во взвеси и в осадках соответственно. Для корректного определения концентраций всех форм ОВ необходимо весь содержащийся в них углерод полностью окислить до CO_2 , предварительно удалив имеющийся в соответствующих пробах неорганический углерод.

За последние 30 лет отечественными и зарубежными авторами было предложено большое количество методов окисления $C_{\text{орг}}$, которые условно можно разделить на три типа: метод сухого сжигания, метод мокрого сжигания и метод фотоокисления. По всем типам методов разработаны установки определения $C_{\text{орг}}$, различающиеся по чувствительности, степени автоматизации, продолжительности определения и т.д. Многие из них выпускаются промышленностью.

Ранее нами было установлено [Агатова и др., 1996], что в сложных смесях, к которым относится и морская вода, определение растворённого $C_{\text{орг}}$ (РОУ) методом окисления персульфатом и УФ по сравнению с методом высокотемпературного каталитического сжигания (ВТКС) может давать значительное занижение его концентраций в зависимости от состава и физико-химических свойств этих сложных растворов. Механизм этого занижения заключается в способности различных соединений, растворённых в морской воде, при облучении УФ образовывать свободные радикалы, которые могут далее инициировать полимеризацию входящих в эту смесь простых веществ [Reyton, 1993]. Исследования Ридала и Мура [Ridal, Moore, 1993] показали, что от 5 до 18% растворённого $C_{\text{орг}}$, выделяемого при культивировании некоторых видов морского фитопланктона, устойчиво к окислению персульфатом и от 15 до 27% устойчиво к окислению УФ. Авторы указывают, что этими методами в морской воде могут недоо-

цениваться концентрации не только высокомолекулярных, но и низкомолекулярных соединений. Очень важно, что в зависимости от стадии роста водорослей меняется степень устойчивости выделяемого растворённого $C_{орг}$ к окислению. Определение растворённого $C_{орг}$ в среде, в которой культивируются водоросли, методом ВТКС даёт более высокие результаты, чем определение методом мокрого сожжения с УФ. Причём степень различия зависит как от вида культивируемых организмов, так и от их физиологического состояния [Chen, Wangersky, 1993]. К тому же было показано, что в морской воде высокие концентрации хлоридов могут ингибировать окисление ОВ персульфатом, что может значимо занижать концентрации растворённого $C_{орг}$ [McKenna, Doering, 1995].

Метод ВТКС является более универсальным. На значения, получаемые методом мокрого сожжения, влияет слишком много факторов, главные из которых — строение и состав ОВ, его физико-химическое состояние и среда, способствующая или ингибирующая развитие свободно-радикальных реакций. Основным фактором, влияющим на репрезентативность данных, получаемых методом ВТКС, является получение бланковой воды с минимальным содержанием растворённого $C_{орг}$ и точное установление его остаточной концентрации в ней, а также вклад в ОВ легколетучих веществ.

Интеркалибрация между различными лабораториями мира по определению растворённого $C_{орг}$, проводимая под руководством профессора Шарпа из США, показала, что только в 6 лабораториях применяли методы мокрого сожжения ОВ, в остальных 56 использовали метод ВТКС [Sharp et al., 2002]. В интеркалибрации участвовало 62 лаборатории из 17 стран. Таким образом, к концу девяностых годов прошлого века основная масса исследователей ОВ для получения репрезентативных данных при определении концентраций растворённого $C_{орг}$ выбрала метод ВТКС. В это число входит и лаборатория гидрохимии ВНИРО, в которой с 1993 г. для определения концентраций РОВ применяется метод ВТКС.

При сравнении методов сожжения азотсодержащих ОВ персульфатом, УФ и ВТКС,

как в стандартных растворах, так и в морских водах различной солёности, пришли к выводу, что наиболее подходящими методами для определения растворённого $N_{орг}$ являются методы окисления персульфатом и ВТКС, результаты которых не только хорошо воспроизводимы, но и хорошо согласуются друг с другом. Метод же окисления УФ либо совместно с перекисью водорода, либо с персульфатом даёт не только плохо воспроизводимые результаты, но и может занижать значения концентраций на 5–40% по сравнению с двумя вышеупомянутыми методами [Bronk et al., 2000].

При определении растворённого $P_{орг}$ также существует целый ряд аналитических проблем. Многие фосфоэфирные связи трудно поддаются расщеплению и для этого требуются такие жёсткие методы их окисления, как метод ВТКС [Sharp, 2002].

При определении ВОВ особо остро встаёт вопрос о фильтрации. Во-первых, очень важен размер пор фильтра, на который будет собрана взвесь, а во-вторых, какой объём воды будет пропущен через этот фильтр. Оказалось, что при фильтрации довольно значительные количества РОВ (5–10% растворённого $C_{орг}$ и 2–10% растворённого $N_{орг}$) могут сорбироваться на фильтрах, искажая истинные концентрации ВОВ, особенно в олиготрофных водах [Turnewitsch et al., 2007].

В собранной на соответствующий фильтр взвеси определяют взвешенный $C_{орг}$ и $N_{орг}$, как правило, после высокотемпературного сожжения образца на СNH-анализаторе. Сопоставление этого метода с методом окисления ВОВ персульфатом для получения соответствующих окислов углерода и азота показало равнозначность этих методов. Это позволило не только определять взвешенный $N_{орг}$ и $P_{орг}$ из одной пробы взвеси, собранной на фильтр, но и разработать метод одновременного определения $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ [Raimbault et al., 1999]. Однако все те недостатки метода мокрого сожжения ОВ по сравнению с методом ВТКС, которые указывались выше при разборе методов определения растворённого $C_{орг}$, остаются в силе и при определении концентраций взвешенного $C_{орг}$.

В донных осадках содержание $C_{орг}$, как правило, определяют методом высокотемператур-

ного (900–950 °С) сжигания образца в токе кислорода. За последнее десятилетие всё чаще применяется метод ВТКС осаждённого ОВ. В качестве катализатора используют смесь окиси кобальта и платины [Stein, 2008].

Таким образом, для определения концентраций и растворённого, и взвешенного, и осаждённого ОВ в море всё-таки предпочтительнее метод ВТКС, жёсткие условия которого позволяют полностью разложить ОВ практически любой сложности до соответствующих окислов составляющих его основных элементов $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОВ В МОРЕ

Растворённое и взвешенное ОВ. Основная масса ОВ в море находится в растворённой форме. По разным оценкам во всём Мировом океане содержится от 0,6 до 2×10^{12} т растворённого $C_{\text{орг}}$, тогда как содержание взвешенного $C_{\text{орг}}$ не превышает 30×10^9 т $C_{\text{орг}}$. [Hedges, 2002]. Под фракцией ВОВ подразумевается фракция, которая не проходит через фильтр с размерами пор 0,5–1,0 мкм (как правило, воду фильтруют через стекловольфрамовые фильтры GF/F). ВОВ формируется из автотрофных и гетеротрофных клеток микрорастительности, клеточных остатков фито- и зоопланктона, фекальных пеллет, приносится с терригенным стоком, а также образуется в результате сорбции РОВ на взвешенных минеральных частицах. Оставшееся после фильтрации через фильтры с такими размерами пор ОВ в растворе не является истинно растворённым веществом, т.к. в его состав входит фракция гетеротрофного и автотрофного пикопланктона, а также коллоидные формы ОВ. В последние 10–20 лет на коллоидные формы, вклад которых в РОВ может достигать 50%, обращается особое внимание при изучении путей трансформации и переноса ОВ. Считается, что коллоиды и образованные ими гели различной степени сложности являются переходным состоянием ОВ между растворённой и взвешенной формами [Verdugo et al., 2004].

Исследования пространственно-временной изменчивости концентраций РОВ и ВОВ в океане показали очень большую неравномерность их распределения как по горизонтали, так и по вертикали. Однако можно выделить

несколько основных закономерностей в распределении ОВ, которые прослеживаются во всех исследованных областях Мирового океана: 1) средние концентрации ОВ на шельфе выше, чем в пелагиали; 2) сезонные изменения концентраций ОВ происходят не только в фотическом слое, но и в глубинных слоях; 3) для вертикального распределения и РОВ, и ВОВ характерны максимальные концентрации в фотическом слое, в слое скачка плотности (особенно для ВОВ) и в придонном слое; 4) профили вертикального распределения $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ не обязательно совпадают, что зависит от биохимического состава ОВ; 5) количественная и качественная изменчивость распределения ОВ определяется гидрологическими особенностями региона и биологической активностью его экосистем. В среднем по Мировому океану наибольшая изменчивость концентраций РОУ, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ в пелагиали характерна для верхних 200 м ($45\text{--}300 \mu\text{M}$ $C_{\text{орг}}$; $3,5\text{--}10,5 \mu\text{M}$ $N_{\text{орг}}$; $0,1\text{--}0,4 \mu\text{M}$ $P_{\text{орг}}$ соответственно), после 500 м и вплоть до больших глубин эти концентрации, как правило, уменьшаются и варьируют в более узких пределах [Hansell, Carlson, 2002]. В Северном Ледовитом океане (СЛО) и в Тихом океане наблюдаются самые большие пределы колебаний концентраций РОУ [Агатова и др., 2011; Tanoue, 1993; Doval, Hansell, 2000; Anderson, 2002]. Большие запасы ОВ находятся и во льдах. В зависимости от местоположения и возраста ледового покрова концентрации $C_{\text{орг}}$ во льду меняются от 125 до $333 \mu\text{M}$ [Лапина и др., 2011; Thomas et al., 2010]. Для Северной Атлантики большая неоднородность распределения концентраций $C_{\text{орг}}$ характерна не только для верхнего 200-метрового слоя, но и для глубинных слоёв. Это объясняется большей гидрологической неоднородностью Северной Атлантики [Агатова и др., 2008; Aminot, Kerouel, 2004]. В Центральной и Южной Атлантике пределы изменения концентраций $C_{\text{орг}}$ намного меньше, как в поверхностных, так и в глубинных водах [Alvarez-Salgado et al., 2001].

Самые низкие пределы колебаний характерны для Индийского океана. В верхних слоях концентрации $C_{\text{орг}}$ находятся в пределах $68\text{--}73 \mu\text{M}$, а в нижних — в пределах $42\text{--}43 \mu\text{M}$ [Doval, Hansell, 2000]. Для Южного океана

на также отмечены низкие концентрации $C_{\text{орг}}$ и небольшие пределы их колебаний. В верхних слоях концентрации изменяются от 45 до 102 μM , в нижних — от 25 до 52 μM [Doval et al., 2002].

Трудно выделить какой-либо океан как по содержанию в его водах $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$, так и по пределам колебаний их концентраций. В основном от фотического слоя ко дну РОВ обедняется в 2–5 раз азотом и в 3–10 раз фосфором [Bronk, 2002; Karl, Bjorkman, 2002].

В шельфовых зонах и во внутриконтинентальных морях наблюдаются, как правило, более высокие концентрации и растворённого, и взвешенного $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$, (особенно в верхнем 200-метровом слое), распределение которых часто не подчиняется закономерностям, установленным для глубоководной части океана. Например, наши исследования распределения ОВ в Чёрном, Каспийском, Азовском, Белом, Баренцевом, Беринговом и Охотском морях показали, что самые большие запасы ОВ характерны для Чёрного и Каспийского морей. Однако если в прибрежной зоне Чёрного моря концентрации ОВ находятся в пределах 250–750 μM $C_{\text{орг}}$, повышаясь от Кавказского к Болгарскому шельфу (максимальные концентрации на поверхности обусловлены влиянием стока р. Дунай), а высокие концентрации (833–1000 μM $C_{\text{орг}}$) наблюдаются в пелагиали, то в экосистемах Каспия самые высокие

концентрации $C_{\text{орг}}$ (до 1600 μM) характерны для прибрежных зон. В Белом море максимальные концентрации $C_{\text{орг}}$ зафиксированы в Двинском заливе (до 1892 μM) и связаны с поступлением сюда вод р. Северной Двины. В другие заливы Белого моря (Онежский и Кандалакшский) реки приносят в 3–5 раз меньше ОВ. В Белом море наблюдается самый большой диапазон колебаний концентраций $C_{\text{орг}}$. В отличие от Белого моря в водах других арктических и субарктических морей концентрации $C_{\text{орг}}$ изменяются в более узких пределах (табл. 1). Как для вышеперечисленных, так практически и для всех исследованных морей предельно высокие концентрации ОВ характерны в основном для эстуариев [Романкевич, Ветров, 2001; Агатова и др., 2005; Агатова и др., 2012; Agatova, Sapozhnikov, 1998; Amon, Spitzu, 1999; Borsheim, Myklestad, 1997].

Вертикальное распределение $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ разнообразно, однако можно выделить два основных типа этого распределения: равномерное уменьшение концентрации с глубиной и значительные колебания этой концентрации в столбе воды. Для второго типа распределения ОВ характерно наличие двух максимумов в верхних слоях (второй, как правило, находится на границе фотического слоя) и одного или двух максимумов в слое 200–600 м, а также в придонном слое. Максимальные содержания и взвешенного и растворённого ОВ

Таблица 1. Пределы изменения концентраций растворённого и взвешенного $C_{\text{орг}}$ в различных морях России

Название моря	Концентрация растворённого $C_{\text{орг}}$, μM	Концентрация взвешенного $C_{\text{орг}}$, μM
1 Азовское море	533–991	41–506
2 Чёрное море	250–1000	8,3–125
3 Каспийское море	416–1666	5,8–97,5
4 Белое море	83–1891	4,2–60,8
5 Берингово море	100–500	25,0–91,6
6 Охотское море	98–700	0,83–62,5
7 Норвежское море	53–533	3,3–53,3
8 Баренцево море	97–450	2,5–19,2
9 Карское море	93–950	3,9–64,5
10 Море Лаптевых	167–667	1,1–12,2
11 Восточно-Сибирское море	67–205	1,2–9,7
12 Чукотское море	125–250	1,8–8,2

в фотическом слое совпадают с максимумами содержания хлорофилла, тогда как глубинные максимумы содержания ОВ обусловлены, вероятно, скоплением бактериопланктона [Azam, 1998]. Вертикальные профили $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ не всегда совпадают. Особенно большие различия характерны для шельфовых вод со значительной антропогенной нагрузкой. Неоднородное и часто находящееся в противофазе распределение $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ обуславливает и очень большие колебания в величинах молярных отношений C/N и C/P . Как правило, для ВОВ значения этих отношений практически равны классическому отношению Редфильда — $106C:16N:1P$, тогда как для РОВ эти величины колеблются в очень широких пределах [Kahler, Koeve, 2001], особенно величины отношения C/P , которые могут различаться больше чем на порядок. Если акватория не испытывает большой антропогенной нагрузки, то в фотическом слое при интенсивном первичном продуцировании значения C/N и C/P близки к классическим значениям. По мере потребления и преобразования при погружении в более глубокие слои это первичнопродуцированное ОВ обедняется и азотом, и фосфором (особенно фосфором), что приводит к значительному росту величин как C/N , так и C/P . Считается, что по величине этих отношений можно судить об устойчивости ОВ к бактериальному разложению. Для стойкого вещества значение отношения C/N изменяется в пределах 14–20, а величина отношения C/P превышает 400 [Bronk, 2002; Karl, Bjorkman, 2002]. Однако многолетние наблюдения за изменением элементного состава РОВ в фотическом слое на станции «АЛОХА» показали, что за период 1993–1999 гг. концентрации растворённого $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ значительно выросли, при этом концентрации растворённого $P_{\text{орг}}$ остались неизменными. Это привело к большим отклонениям величин $C:N:P$ отношений от классического, в 1999 г. эта величина равнялась 478:29:1. Такие изменения в РОВ исследователи связывают с изменением структуры планктонного сообщества в результате климатических колебаний [Church et al., 2002]. Эксперименты, проведённые в мезокосмах в Норвежском фьорде, подтвердили, что и в новосинтезированном РОВ значения C/N могут

колебаться от 40 до 100, а C/P — превышать 500, в зависимости от состава популяции фитопланктона и обеспеченности её при фотосинтезе азотом и фосфором [Conan et al., 2007].

Органическое вещество в морских осадках. Ежегодно около 3 % поступающего в Мировой океан разными путями ОВ достигает его дна. Однако захоранивается в осадках, т.е. выходит из круговорота, приблизительно десятая часть поступившего $C_{\text{орг}}$. Причём в пелагиали захоранивается в 10–20 раз меньше ОВ, чем в шельфовой зоне. Таким образом, основная масса поступившего на дно вещества служит источником энергии для бентосных организмов, перерабатывается в процессе метаболизма донных сообществ, а интенсивность этого метаболизма определяет интенсивность обмена «вода — дно» и обратного потока биогенных элементов уже в основном в минеральной форме. Важную роль в этом процессе играет РОВ поровых вод. Как правило, концентрация $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ в поровых водах на порядок выше концентрации этих элементов в придонной воде. Процесс накопления $C_{\text{орг}}$ в осадках зависит от сочетания многообразных факторов, основными из которых являются интенсивность первичного продуцирования в регионе, терригенные поступления, глубина залегания осадка, его структура, интенсивность потребления ОВ в столбе воды на разных трофических уровнях и интенсивность метаболизма донных сообществ [Burdige, 2002].

Интересно, что при одинаковой средней скорости накопления $C_{\text{орг}}$ в пелагиали Тихий океан по абсолютной массе $C_{\text{орг}}$ в осадках практически в 2,5 раза беднее Атлантического и в 1,5 раза беднее Индийского, хотя скорость поступления $C_{\text{орг}}$ на дно последнего в 1,5 раза ниже. Самые большие концентрации ОВ (более 2% $C_{\text{орг}}$ на сухое вещество осадка) характерны для осадков приконтинентальных шельфов и внутренних морей [Ветров, Романкевич, 1997].

БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРЕ

Биохимический состав ОВ позволяет судить о происхождении этого вещества и о его трансформации в морских экосистемах. К настоящему времени известны тысячи различ-

ных соединений, образующих морское ОВ. В морских биохимических исследованиях с одной стороны особое внимание уделяется так называемым основным биохимическим компонентам, к которым относятся углеводы, белки, липиды и нуклеиновые кислоты [Aluwihare, Repeta, 1999; Benner, 2002], а с другой стороны — биомаркерам, т.е. веществам, которые вырабатываются только определённой группой организмов и по которым можно проследить за судьбой ОВ в процессе его метаболизма в морской экосистеме.

Углеводы являются основным продуктом первичного продуцирования ОВ, которые затем преобразуются в другие биохимические компоненты в результате клеточного метаболизма фитопланктона и метаболизма всей морской экосистемы [Mykkestad, Borsheim, 2007]. Отмечена сильная корреляция между количеством взвешенных углеводов и биомассой фитопланктона, а также между интенсивностью ПП и количеством растворённых углеводов. Поэтому количественное изучение распределения углеводов во времени и пространстве даёт представление об интенсивности первичного продуцирования и изменении запасов вещества и энергии в процессе трансформации ОВ в океане.

Как правило, основным компонентом РОВ, особенно в фотическом слое, являются углеводы, как свободные (моносахара), так и связанные (полисахариды и олигосахара), концентрация которых подвержена довольно значительным сезонным колебаниям, составляя от 10 до 70% растворённого ОВ [Агатова и др., 2012; Benner, 2002]. В зонах интенсивного первичного продуцирования углеводы находятся главным образом в форме полисахаридов (70–94%), богатых галактозой и дезоксисахарами [Benner, 2002]. Однако в зависимости от состава популяции фитопланктона в экссудатах могут преобладать кислые полисахариды, устойчивые к бактериальному разложению [Aluwihare, Repeta, 1999]. В эстуариях были выделены полимеры углеводов разнообразных размерных групп. Причём большие по размеру были обогащены аminosахарами, дезоксисахарами и метилированными сахарами, тогда как основной составляющей более мелких полимеров были гексозы. В свою очередь

полимеры гексоз различались и по размеру и по распределению в столбе воды [Minor et al., 2006].

На изменение концентрации углеводов по вертикали влияет интенсивность продукционных и деструкционных процессов в столбе воды. В основном показано, что концентрация их в глубинных водах в 2–3 раза ниже, чем в фотическом слое [Benner, 2002]. Однако для некоторых районов СЛО, Баренцева, Берингова и Охотского морей было отмечено увеличение растворённых углеводов с глубиной в 1,5–3 раза [Агатова и др., 2011]. Общим для этих вод было то, что они находились в местах выхода газогидратов, и наблюдаемая высокая концентрация растворённых углеводов в глубинных слоях (до 6 мг/л) связана с распространением здесь углеводоподобных полимеров альдегидов и кетонов метанового ряда. Таким образом, если в фотическом слое концентрация углеводов в РОВ зависит главным образом от интенсивности ПП, то в глубинных слоях высокие значения концентрации могут указывать на наличие газо-нефтеносных районов в данной акватории.

Интенсивность продукционно-деструкционных процессов влияет и на соотношение между растворёнными и взвешенными углеводами. Так, в местах интенсивного фотосинтеза и большой биомассы микрофитопланктона концентрация взвешенных углеводов составляет 10–30% от концентрации растворённых. Когда же скорость деструкции превышает скорость ПП, а также в глубинных водах, концентрация взвешенных углеводов составляет 0,5–2% от концентрации растворённых. Взвешенные углеводы в фотическом слое могут увеличиваться не только за счёт увеличения биомассы автотрофного микропланктона во время цветения, но также могут образовываться в результате интенсивного перемешивания из растворённых полимеров сахаров, выделяемых при фотосинтезе [Zhou et al., 1998].

Главным поставщиком углеводов из фотического слоя в глубинные слои и в осадок является фракция взвеси [Benner, 2002]. Наибольшей сорбционной способностью и способностью к коагуляции обладают кислые полисахариды, поэтому одной из основных форм углеводов в осадках могут быть их адильные производные.

Как правило, наряду с белком, углеводы составляют основную долю в осаждённом ОВ. Их содержание в ОВ осадка может изменяться от 25 до 85%. Причём вклад углеводов в осаждённое ОВ равномерно уменьшается от поверхности осадка до слоя 25 см. Эта закономерность проявляется в той или иной мере в осадках как шельфа, так и пелагиали на всех широтах и, по-видимому, связана с разными скоростями потребления углеводов микробентосом в придонной воде, на поверхности и в более глубоких слоях осадка [Агатова и др., 2012; Bauerfeind et al., 1994; Colombo et al., 1996].

Белок и свободные аминокислоты (АК) являются соединениями, определяющими запасы $N_{\text{орг}}$ в морской экосистеме. Основным компонентом (65%) средней фракции морского планктона является белок [McCarthy et al., 2004]. Поэтому концентрация белка может дать представление о количестве гетеротрофных организмов — главных трансформаторов как автохтонного, так и аллохтонного ОВ. Например, для различных вод Чёрного моря (пелагиаль, шельф, континентальный склон, фотический слой) отмечена сильная положительная корреляция между содержанием взвешенного белка и биомассой микропланктона, так же как между содержанием растворённого белка и биомассой пикопланктона [Агатова и др., 2001].

Если основным биохимическим компонентом РОВ являются углеводы, то белок является основным биохимическим компонентом ВОВ. Правда, при интенсивном первичном продуцировании доля углеводов во взвеси возрастает и становится соизмеримой с белком. Максимальные концентрации взвешенного белка характерны для поверхностных вод, а также для вод в слое пикноклина и в зоне шельфа, где не только идёт интенсивное ПП, но и развивается много микрогетеротрофов на аллохтонном ОВ. Как правило, в этих водах отмечаются и увеличенные концентрации растворённого белка, связанные, скорее всего, с увеличением биомассы пикопланктона, а не с увеличением количества истинно растворённого белка.

Свежесинтезированное РОВ быстро утилизируется гетеротрофным бактериопланкто-

ном, что приводит к изменению биохимического состава этого РОВ, не только за счёт потребления легкоусвояемых нейтральных сахаров, но и за счёт потребления глутаминовой кислоты и глутатиона. Поэтому по относительному количеству нейтральных сахаров и по аминокислотному составу РОВ (увеличение вклада свободных аминокислот вообще и D-аминокислот в частности) можно говорить о степени трансформированности ОВ [Simon, Rosenstock, 2007].

В поверхностных водах обнаружен ещё один механизм накопления белка. При сильной радиации высокомолекулярные ОВ распадаются на более простые соединения, которые быстро усваиваются бактериопланктоном, способствуя увеличению его биомассы и численности, что приводит к повышению концентраций как взвешенного, так и растворённого белка. Особенно этот механизм важен в прибрежных водах при усвоении экосистемой аллохтонного ОВ. Однако в целом ряде случаев сильная радиация может подавлять жизнедеятельность популяции бактериопланктона в поверхностных морских водах [Morper, Kieber, 2002].

Белки, полипептиды и аминокислоты являются главными поставщиками $N_{\text{орг}}$ для бентоса. Их вклад в общий пул $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ мало изменяется от поверхности до дна [Агатова и др., 2012; Kiriakoulakis et al., 2001].

Белки и полиаминокислоты легко и прочно сорбируются на глинистых частицах и на поверхности осадков. Наряду с углеводами белки составляют основную долю ОВ в осадках, причём, в отличие от углеводов, вклад белка в ОВ практически равномерно увеличивается от поверхности осадка до слоя 25 см (в среднем от 20 до 40%). Такое увеличение может быть связано как с накоплением биомассы мейо- и микробентоса в толще осадка, так и с интенсивным гидролизом белков и полипептидов на границе «вода — дно», что обуславливает большую скорость противотока растворённого $N_{\text{орг}}$, т.е. удаление его с поверхности осадка [Агатова и др., 2012; Fabiano, Danovaro, 1998].

Нуклеиновые кислоты (НК) и азотистые основания типа пуринов и пиримидинов, помимо белка и аминокислот, вносят большой вклад в содержание взвешенного и растворённого

ного $N_{орг}$. НК — важный поставщик не только $N_{орг}$, но и $P_{орг}$. Оборот НК в экосистеме водоёма происходит очень быстро (в течение 3–6 ч.), поэтому даже при небольшом относительном содержании в ОВ их вклад в круговорот азота и фосфора очень велик [Jones et al., 1995]. В результате биохимических исследований экосистем северных и южных морей России лабораторией гидрохимии ВНИРО было показано, что высокое содержание растворённых и взвешенных НК (10–18% от ОВ), превышающее содержание белка, характерно для мест интенсивного нереста гидробионтов [Агатова и др., 1998; Агатова и др., 2012; Agatova, Sapozhnikov, 1998]. В пелагиали Чёрного моря в переходной зоне от кислорода к сероводороду концентрации растворённого белка становятся ниже, чем концентрации НК. Это указывает на скопление в данной зоне микропланктона и предполагает его активное размножение, поскольку при размножении бактериальных клеток значительно увеличивается доля НК в РОВ и ВОВ.

НК могут сорбироваться на взвеси и поступать в глубинные воды и в осадок, где усваиваются глубоководными микроорганизмами [Vanucci et al., 2001].

Концентрация НК и азотистых оснований в осадках отражает их концентрацию в столбе воды. Как правило, наибольшие концентрации характерны для верхнего деятельного слоя осадка [Агатова и др., 2012].

Липиды — самый разнообразный по структуре и функциям класс биохимических соединений. Существует более 10 типов липидов, различающихся по своему химическому строению. Наиболее широко распространёнными являются триацилглицеролы, воска, фосфоглицериды, стеролы и их эфиры с жирными кислотами. К фракции липидов относят и разнообразные углеводороды. Такой широкий спектр химических соединений объединяет одно общее свойство — они не растворимы в воде, а растворимы только в полярных растворителях. В морской среде обнаружены практически все типы липидов как биотического, так и абиотического происхождения [Nordback et al., 1998]. Благодаря большой химической устойчивости своей основной структуры липиды могут служить не только маркерами эволюции и

преобразования ОВ в морской экосистеме, но и трассерами поступления и распространения аллохтонного ОВ [Cauwet, 2002]. За последние десятилетия усовершенствовались методы разделения и определения различных классов липидов, что позволило выделить индивидуальные липиды, характерные для фито-, зоо-, бактериопланктона и рыб. При анализе распределения липидов в морской среде это даёт возможность не только проследить за ролью тех или иных биологических процессов в формировании ОВ, но и оценить роль динамически активных зон в распределении этого ОВ [Gerin, Goutx, 1994].

Общие липиды, наряду с углеводами, вносят большой вклад в РОВ (до 20%). Особенно это характерно для ОВ северных морей. На бровке шельфа Арктического бассейна осенью концентрация растворённых липидов в фотическом слое в 1,5–3 раза превышала концентрацию растворённых углеводов. Здесь же и в ВОВ содержание липидов сопоставимо с содержанием белка [Агатова и др., 2011]. Большой вклад липидов в ОВ высоких широт можно объяснить тем, что на этих широтах все макро- и микрообитатели обогащены жирами по сравнению с обитателями умеренных широт. В результате жизнедеятельности этих гидробионтов значительное количество липидов выделяется в воду, где долгое время может сохраняться благодаря устойчивости к разложению. Например, в Норвежском море повышенные концентрации липидов зарегистрированы в зоне мезомасштабных вихрей, где наблюдаются большие скопления скумбрии и идёт её интенсивный промысел [Агатова и др., 2001]. С другой стороны, большая антропогенная нагрузка на шельф Болгарии приводит к тому, что доля липидов также превышает долю углеводов в РОВ, и резко увеличивается их концентрация в ВОВ [Agatova, Sapozhnikov, 1998]. Вертикальное распределение общих липидов очень разнообразно как в пределах одной акватории, так и по океану в целом. Оно подвержено большому сезонному влиянию [Агатова и др., 2012; Wakehem et al., 2002]. Отмечается и довольно большая межгодовая изменчивость не только абсолютных и относительных концентраций липидов в ОВ, но и их вертикальных профилей [Агатова

и др., 1998; Skerratt et al., 1995]. Это связано с сезонными изменениями интенсивности продукционных и деструкционных процессов, с изменением структуры сообщества, что определяет преимущественный синтез тех или иных классов липидов и скорости их утилизации разными трофическими уровнями морской экосистемы. Например, многолетние исследования сезонной изменчивости разных классов липидов в Антарктике показали, что во время интенсивного цветения диатомового фитопланктона в фотическом слое преобладают полярные липиды, большой вклад в которые вносят полиненасыщенные жирные кислоты. По мере затухания цветения диатомовых и развития бактериопланктона возрастает концентрация C_{30} — стеролов [Skerratt et al., 1995]. Интенсивное цветение водорослей в маргинальных ледовых зонах арктических морей приводит к накоплению триглицеридов в ВОВ. Концентрация и состав липидов в клетке меняется не только в зависимости от её физиологического состояния, но и от внешних условий, главными из которых является температура и освещённость. При изменении этих условий в среде обитания меняется не только количество и качество внутриклеточных липидов, но изменяется концентрация и состав липидов в клеточных экссудатах. В водах с низким содержанием кислорода и в анаэробных водах особое значение приобретают низкомолекулярные жирные кислоты, такие как уксусная, пропионовая и масляная, которые являются основными продуктами анаэробного разложения ОВ. Концентрация их может значительно изменяться в зависимости от насыщенности вод кислородом [Wu, Scranton, 1994].

Таким образом, фракция общих липидов в столбе воды может претерпевать большие количественные и качественные изменения. Синтезированные фитопланктоном полярные липиды вместе с полисахаридами легко образуют коллоидные мицеллы, липидная фракция в которых состоит в основном из свободных жирных кислот, фосфолипидов и углеводов [Liu et al., 1998]. Свободные жирные кислоты образуются в результате микробиологического разложения более сложных липидов, фосфолипиды являются остатками клеточных мембран, а углеводороды сорбируются коллои-

дами из раствора. Липиды — это биомаркеры, синтезированные фитопланктоном, они дают возможность не только проследить за трансформацией ОВ в столбе воды, но и выявить основные этапы передачи новообразованного вещества на высшие трофические уровни морской экосистемы. Например, *Euphausia pacifica*, поедая диатомовый фитопланктон, может избирательно накапливать $n-3$ -полиненасыщенные жирные кислоты, высокополимерная форма которых ($22:6n-3$) затем была обнаружена в целом ряде пелагических рыб, неспособных к синтезу этих полимеров [Saito et al., 2002].

Фракции общих липидов в пелагиали, на шельфе и в эстуариях очень сильно различаются по составу, т.к. на шельфе и в эстуариях большую роль играют липиды, поступающие с материковым стоком. Вообще липиды являются основными трассерами не только автохтонного, но и аллохтонного ОВ. Например, насыщенные жирные кислоты, содержащие чётное число от 24 до 36 атомов углерода, указывают на поступление речного детрита; ситостерол, стигмастерол и кампестерол могут поступить только с остатками высших растений; ОВ материкового стока содержит большие концентрации n -алканов с нечётным от 23 до 35 числом углеродных атомов и пентациклические тритерпены, которые также являются основными компонентами восков высших растений [Conte et al., 1995].

Таким образом, количество и состав липидов, поступающих в осадки, будет зависеть от их происхождения, от сезона, от времени нахождения и интенсивности трансформации ОВ в столбе воды, а также на границе «вода — дно». Липиды, поступившие на дно, в свою очередь подвергаются значительной трансформации в результате жизнедеятельности микро- и макробентоса [Wakehem et al., 2002].

Другие биохимические соединения, создающиеся в море. РОВ в море содержит целый ряд низкомолекулярных органических соединений (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, основания), которые образуются как в результате биологической деятельности, так и в результате физико-химических преобразований ОВ. Например, было показано, что в эстуариях и на шельфе во время активного

фотосинтеза популяция планктона продуцирует и такие низкомолекулярные соединения, как формальдегид, ацетальдегид, пропанал, глиоксаль и другие легкие углеводороды неметанового ряда [McKay et al., 1996]. В свою очередь при недостатке кислорода бактерии разлагают сложные органические молекулы до низкомолекулярных альдегидов и кетонов [Wu, Scranton, 1994]. С другой стороны, под действием солнечной радиации в результате фотолиза сложных органических молекул образуется целый ряд низкомолекулярных соединений, среди которых в значительном количестве присутствуют легкие алкены, ацетаты, формиаты, цитраты, пируваты и левулинаты, которые очень легко усваиваются бактериями [Wetzel et al., 1995].

Нарушение озонового слоя в стратосфере привело к увеличению УФ-радиации в области 280–315 нм (UV-B), в связи с чем фотосинтезирующие организмы выработали механизмы, которые противостоят этой радиации. Одной из защитных реакций морского фитопланктона является выработка не только внутриклеточных, но и внеклеточных веществ, которые поглощают это излучение. К таким веществам относятся водорастворимые комплексы каротиноидов с белком, микоспоринподобные аминокислоты, средний молекулярный вес которых 300, и пигменты сцитонеминны. Все эти вещества в основном вырабатываются сине-зелёными водорослями [Wilson et al., 2006]. Морские бактерии в качестве защитного вещества против этого излучения вырабатывают циклобутаны [Sinha et al., 1998].

Таким образом, пул ОВ в море создаётся различными путями, и это ОВ состоит из разнообразнейших веществ, как по своему строению, так и по своим свойствам и реакционной способности.

ПОТОКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМАХ

Оценка потока ОВ из фотического слоя на дно позволяет судить о том, какая доля экспортной продукции ответственна за снабжение пищевыми ресурсами сообществ морских глубинных слоёв и дна, и определить уровень развития донной фауны и захоронение $C_{\text{орг}}$ в осадках. Оценка же путей и скоростей преоб-

разования ОВ позволяет судить о полноте использования вещества и энергии морской экосистемой.

Одним из основных методов оценки потоков ОВ из фотического слоя в более глубокие слои и на дно является постановка седиментационных ловушек, в которых за определённый период времени накапливается ВОВ, представляющее собой остатки отмершего планктона, личинок шкурки, фекальные пеллеты, молекулы ОВ, сорбированные на минеральных частицах, а также коллоиды крупных размеров. Установка вертикальной гирлянды седиментационных ловушек позволяет оценить содержание ВОВ на разных горизонтах и изменение величины и состава потока ОВ с глубиной [Лисицын и др., 1994; Loh, Bauer, 2000].

Постановка седиментационных ловушек в различных акваториях и на разных широтах дала возможность выявить основные закономерности распределения и поставки ОВ из верхних слоёв в глубинные слои и в осадки в эстуариях, на шельфе и в пелагиали. Основным недостатком оценки потоков ОВ из фотического слоя в глубинные слои океана с помощью седиментационных ловушек является то, что этот метод даёт представление только о потоке ВОВ и совершенно не учитывает роли мелкодисперсного ОВ и РОВ в переносе вещества и энергии. К тому же, особенно в придонных слоях, результаты могут искажаться из-за существования противопотоков и латеральных потоков. Альтернативными методами определения потоков ОВ являются метод использования короткоживущих изотопов тория ^{234}Th и ^{238}Th в качестве показателя распределения ОВ в различных слоях моря, а также метод математического моделирования потока детрита на основе алгоритмов расчёта параметров функционирования морского сообщества. У российских исследователей была возможность сопоставить эти три метода при изучении потоков ОВ в Карском море [Лисицын и др., 1994]. Два последних метода дают значительно большие (иногда в десятки раз), близкие между собой, результаты величины потоков, чем метод седиментационных ловушек.

Ториевый метод позволяет не только оценить роль мелкодисперсной взвеси в передаче

вещества из фотического слоя в нижележащие слои, но и проследить за судьбой высокополимерного РОВ в процессе этой передачи [Guo et al., 2004].

Метод математического моделирования потоков ОВ в различных морских экосистемах позволяет не только рассчитать эти потоки в момент наблюдения, но и оценить их годовую величину, что особенно важно для экосистем умеренных и высоких широт. К тому же, благодаря этому методу, можно количественно оценить вклад РОВ в величину потока ОВ из фотического слоя в глубинные слои и на дно [Леонов, Стыгар, 2001].

За последние 10–20 лет, благодаря усовершенствованию методов определения РОВ и его разделения по молекулярному весу, появляется всё больше доказательств главенствующей роли растворённого и коллоидного вещества в круговороте ОВ в океане [Amon, 2004; Carlson, 2002; Williams, 1995].

В низких широтах особенно в пелагиали вертикальные потоки ОВ в основном зависят от интенсивности ПП и довольно постоянны [Hansell, 2002]. Интересно, что на экваторе во время Эль-Ниньо в районе образования вихрей поток ВОВ из поверхностных вод на глубину 100 м более чем в 4 раза выше потока в спокойных водах ($17,0 \mu\text{M } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{сут.}$ и $4,1 \mu\text{M } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{сут.}$ соответственно). В динамически активном районе почти 80% ВОВ минерализуется в водной массе между 100 и 200 м, к 300 м величины потоков в обоих районах выравниваются до $3,7$ и $3,6 \mu\text{M } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{сут.}$ соответственно, поставляя на дно около 50% ПП [Rodier, Borgne, 1997]. Однако, как показано на примере центральной экваториальной зоны Тихого океана, скорости продукции и потребления РОВ здесь очень близки, что приводит к незначительному накоплению и экспорту первичнопродуцируемого растворённого $C_{\text{орг}}$. В этом случае, по-видимому, основная масса РОВ за счёт активного потребления его гетеротрофным бактериопланктоном ещё в фотическом слое переходит в ВОВ, которое и осуществляет дальнейший транспорт ОВ в глубинные слои. Расчёт баланса углерода в экваториальной зоне Тихого океана показал, что более 70% $C_{\text{орг}}$, поступающего из фотического слоя, находится во взвешенной фор-

ме [Carlson, 2002]. Оценка потоков $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ в малопродуктивных и продуктивных (Африканский апвеллинг) тропических районах Северной Атлантики выявила принципиальную разницу в этих потоках. Так, в малопродуктивных районах в популяции планктона доминирует гетеротрофный планктон, потребление ОВ которым превышает его продукцию фитопланктоном, и поток ОВ в глубинные слои осуществляется в основном за счёт РОВ. В продуктивных районах основной поток идёт через трансформацию ВОВ микропланктоном [Agusti et al., 2001].

В умеренных широтах величина потока ОВ очень меняется в зависимости от сезона, т.к. в этих широтах в зависимости от времени года сильно меняется величина ПП. В пелагиали эти изменения, как правило, также связаны с изменением интенсивности ПП [Carlson, 2002], которая, как считает Банзе, в большой степени контролируется здесь физиологическим состоянием зоопланктона [Banse, 1995]. Активное выедание фитопланктона может приводить к тому, что потребители водорослей продуцируют в 4–6 раз больше РОВ, чем фитопланктон [Carlson, 2002]. Анализ сезонного цикла растворённого и взвешенного $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ в этих водах доказал, что РОВ является основной формой экспорта ОВ из верхних слоёв океана [Williams, 1995]. На примере северо-западного района Средиземного моря было показано, что в слое 200–1000 м взвешенный $C_{\text{орг}}$ составляет только 20% от общего пула минерализованного в этом слое ОВ [Lefevre et al., 1996]. Интересно, что в субарктическом районе Тихого океана бактерии потребляют в среднем 51% ВОВ, опускающегося в глубинные воды, тогда как в субтропическом районе только 23% [Nagata et al., 2000]. Для пелагических экосистем в процессе передачи ОВ из фотического слоя в глубинные слои большое значение имеют коллоидные частицы, образованные из высокополимерных соединений, выделяемых фитопланктоном во время цветения [Mari, Kiorboe, 1996]. Коллоидный $C_{\text{орг}}$ может составлять до 50% общего растворённого $C_{\text{орг}}$. РОВ, выделяемое фитопланктоном, утилизируется бактериопланктоном в считанные часы [Chen, Wangersky, 1996]. Следует отметить, что океанические бактерии, как было по-

казано специальными исследованиями, способны усваивать не только новосинтезированное, но и более старое РОВ [Cherrier et al., 1999]. Большое значение в вертикальном переносе ОВ играют бактериальные агрегаты морского снега, величина C/N отношения в которых тем выше, чем больше размер агрегата, т.е. чем он старше. Эти агрегаты являются переносчиками не только ВОВ, но и РОВ. Концентрация растворённого $C_{\text{орг}}$ внутри таких агрегатов может превышать 30% от общего содержания ОВ в нём [Aldredge, 2000]. Большое значение в вертикальном переносе органических частиц играет и их коагуляция, которая во много раз увеличивает скорость опускания образующихся конгломератов [Jackson, 2001].

В динамически активных зонах умеренных широт, например, в зоне апвеллинга, помимо сезонности на потоки ОВ влияет изменение ПП в зависимости от активного подъёма или опускания вод [Alvarez-Salgado et al., 2000], а также величина потока минеральных частиц [Thunell et al., 2007]. В прибрежных экосистемах помимо сезонного изменения ПП на величину потока ОВ большое влияние оказывает также и сезонное изменение поступления ОВ со стоком рек и паводковыми водами. Здесь особое значение приобретает приносимое РОВ, которое через микробиологическую пищевую цепь на разных трофических уровнях усваивается прибрежной экосистемой, включая экосистемы сублиторали [Пропп, Пропп, 2001; Moran et al., 1999].

В высоких широтах, в морях, покрывающихся льдом, развитие фитопланктона имеет импульсный характер, что сказывается и на характере потоков ВОВ на дно. Например, в арктических морях всплеск развития водорослей и потока $C_{\text{орг}}$ приходится на весенне-летний период, а максимум седиментационных потоков сдвинут относительно пика развития фитопланктона в результате запаздывания развития зоопланктона [Виноградов, Шушкина, 2001].

В эстуариях потоки осадочного вещества на два—три порядка выше, чем в открытой части моря. В составе осадочного вещества в открытых частях моря преобладают фекальные pellets и «морской снег», тогда как в эстуариях — вещество терригенного происхождения, богато заселённое бактериями.

Вообще величины потоков $C_{\text{орг}}$ в арктических морях изменяются в очень широком диапазоне (от 0,15 до 1200 мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$). Наиболее высокие значения наблюдались во время максимума цветения фитопланктона в центральной части Баренцева моря в районе полярного фронта. Обычно же величины потоков взвешенного $C_{\text{орг}}$ в летние месяцы составляют несколько десятков мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$ для центральной и несколько мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$ для северной части Баренцева моря и Карского моря. Невысокие потоки ВОВ в летние месяцы наблюдались и в Гренландском море — от 5 до 20 мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$ Интересно, что в местах круглогодичного ледяного покрова существует слабая седиментация ВОВ, интенсивность которой зависит от сезона. Минимальные значения (0,15 мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$) были зафиксированы на северном шельфе Канады в декабре, максимальные (0,9 мг $C_{\text{орг}}/м^2/сут.$) в августе—сентябре. В высоких широтах Арктики основным источником ОВ, осаждающегося из поверхностных горизонтов в водную толщу, является криофильная флора. Отмечена ярко выраженная сезонная изменчивость вертикального потока микроводорослей. В период максимальной солнечной радиации (июль—сентябрь) этот поток в несколько сот раз превышает величину потока в другие сезоны. Активное развитие подлёдных водорослей приводит не только к увеличению потока ВОВ, но и РОВ, которое только на 20% потребляется микрогетеротрофами, что указывает на незначительную роль в круговороте РОВ криомикроорганизмов [Stein, 2008]. С другой стороны, было показано, что значительная часть РОВ образуется здесь за счёт выедания фитопланктона и детрита [Thomas, 2010].

Е.А. Романкевич и А.А. Ветров провели оценку общего суммарного потока ОВ в морях российской Арктики и показали, что из фотического слоя дна достигает от 28 до 60% ОВ фитопланктона и ледовой флоры. Столь большой поток обусловлен комплексом условий, характерных для этих морей. Определяющими являются: мелководность, большой сток терригенного вещества и короткие трофические цепи. Однако большая часть поступившего на дно $C_{\text{орг}}$ (до 89%) минерализуется на поверхности осадка. И тем не менее здесь в год на-

капливается около 9×10^6 т $C_{\text{орг}}$, т.е. примерно столько же, сколько в пелагиали всего Мирового океана [2001].

Интенсивность потоков ОВ из фотического слоя в глубинные слои в морях Антарктики также зависит от сезона и от величины ПП. Здесь тоже, как в арктических морях, всплеск развития водорослей и потока $C_{\text{орг}}$ приходится на весенне-летний период, а максимум седиментационных потоков сдвинут относительно пика развития фитопланктона в результате запаздывания развития зоопланктона. Поток $C_{\text{орг}}$, переносимый фекальными пеллетами и трупами мезопланктонных животных, изменяется в течение года пропорционально биомассе мезопланктона. Значения суммарного потока в течение года могут изменяться почти в 5 раз. Величина среднего годового потока $C_{\text{орг}}$ из фотического слоя в глубинные слои колеблется в пределах от $0,05 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{год}$ (море Уэдделла) до $5 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{год}$ (море Росса) [Dunbar et al., 1998]. В высокопродуктивном районе пролива Джерлаша эта величина может достигать $23 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{год}$ [Isla et al., 2002]. На примере моря Росса было показано, что в период интенсивного продуцирования основная масса ОВ находится во взвешенной форме, поэтому в экспорте $C_{\text{орг}}$ РОВ играет незначительную роль [Carlson, 2002]. Однако по другим данным [Loh, Bauer, 2000] в Южном океане от 28 до 63% общего потока ОВ составляет РОВ, на ВОВ же приходится от 28 до 52% общего потока, т.е. по существу их вклад в перенос ОВ одинаков, и, вероятно, преобладание той или иной формы $C_{\text{орг}}$ при этом переносе мало зависит от сезона.

В морях Антарктики ледовая флора также является определяющим компонентом потоков ОВ [Carlson, 2002; Michels et al., 2008].

ОВ, поступившее в придонные слои и на дно, подвергается дальнейшей трансформации и разложению в результате жизнедеятельности бентосных организмов. Главную роль в этом преобразовании играют процессы, происходящие в пограничных зонах, таких как жидкий ил и активный слой осадка — это особая биогеохимическая зона между взвешенным, растворённым и осаждённым веществом [Агатова и др., 2012; Thomsen et al., 2002]. Здесь возникает противопоток как CO_2 , так

и преобразованного ОВ. Интенсивность последнего будет зависеть не только от интенсивности минерализации поступающего ОВ, но и от степени его усвоения экосистемой осадка и степени захоронения в осадке [Erping et al., 2002]. ВОВ в основном сорбируется на поверхности осадка, и бентос усваивает всего 3–4% поступившего взвешенного $C_{\text{орг}}$. РОВ же частично может сорбироваться твёрдой фазой осадка, но главным образом поступает в поровые воды осадка. Как правило, концентрация РОВ в осадках на порядок больше, чем в придонной воде. Такой большой концентрационный градиент создаёт условия для образования противопотока ОВ [Paradimitriou et al., 2002]. Например, распределение РОВ по колонке в осадках Северной Атлантики, отобранных с глубины 1000, 2000 и 3500 м, тесно связано с распределением дыхательной активности микроорганизмов в данной колонке. Концентрация РОВ в слое активного потребления кислорода увеличивается по сравнению с концентрацией последнего в придонной воде, создаётся равновесный диффузный поток ОВ из осадка, так называемый «бентосный поток», величина которого колеблется в пределах $0,25\text{--}0,44 \text{ мМ } C_{\text{орг}}/\text{м}^2/\text{сут}$. Интересно, что в осадках с глубин 1000 и 2000 м величина этого потока составляет 14% от общего количества $C_{\text{орг}}$, потреблённого микробентосом на дыхание, тогда как в осадках с глубины 3500 м она составляет 36% [Paradimitriou et al., 2002]. В осадках калифорнийского континентального склона бентосный противопоток только на 10% меньше, чем скорость окисления $C_{\text{орг}}$ в осадках, тогда как в зоне Мексиканского залива он составляет 8% от поступившего $C_{\text{орг}}$, а в районе континентального склона Северной Каролины он составляет всего 2% от поступившего на дно РОВ [Burdige, 2002]. Таким образом, для качественной и количественной оценки круговорота ОВ в Мировом океане необходимо знать величину и судьбу противопотока ОВ из осадков.

Особую роль в преобразовании как автохтонного, так и аллохтонного ОВ играют эстуарии и прибрежные приливно-отливные зоны. В эстуариях большое значение приобретают так называемые маргинальные фильтры, которые возникают в зонах смешения речных и

морских вод. Эти области, занимающие менее 10% поверхности океана и менее 0,5% по объёму, забирают в результате сорбции, коагуляции и флокуляции около 90% осадочного вещества, металлов и солей, поступающих с суши. На них приходится более 30% первичной продукции [Лисицын, 1994]. Здесь создаётся биогеохимический барьер, который способствует быстрому усвоению и преобразованию поступающего ОВ экосистемой эстуария. Особое значение приобретают коллоидные формы ОВ, которые в распреснённых водах могут составлять более 30% РОВ и служат переходной формой между истинно растворённым и взвешенным ОВ [Cauwet, 2002]. В эстуариях большой вклад в первичнопродукцируемое ОВ вносят бентосные автотрофы. Так в лагуне Мадре в Мексиканском заливе в весенне-летний период была установлена сильная связь между первичной продукцией бентоса, которая обеспечивала значительный бентосный поток РОВ в воды лагуны, и активностью бактериопланктона в столбе воды, который усваивал более 50% продукции бентоса [Ziegler, Benner, 1999]. На примере метаболизма экосистемы залива Сан-Франциско было показано, что здесь весной преобладают автотрофные процессы, в периоды затухания цветения — гетеротрофные процессы, а в целом система сбалансирована по продуцированию и потреблению ОВ [Caffrey et al., 1998]. Однако не во всех эстуариях экосистемы обладают сбалансированным метаболизмом. Так эстуарии, в которые поступает со стоком много биогенных элементов, являются автотрофными, т.к. в них процессы продуцирования ОВ более активны, чем процессы его полного окисления до CO_2 , а эстуарии, в которые привносятся много ОВ, являются гетеротрофными. В гетеротрофных эстуариях бактериальная продукция выше продукции фитопланктона за счёт ОВ терригенного происхождения [Smith, Hollibaugh, 1997]. С этой точки зрения очень интересными являются эстуарии арктических морей, речной сток в которые ОВ и биогенных элементов может различаться на порядок. По характеру формирования биопродуктивности и особенностям круговорота углерода в них эти моря делят на две группы. К первой группе относятся моря с высокой ПП (Баренцево, Чу-

котское), для которых основную роль в поддержании такой продуктивности играет приток морских вод различного генезиса, создающих фронтальные зоны. Ко второй группе относят моря с огромным приносом с речным стоком не только биогенных элементов, но и ОВ (Карское, Лаптевых, Восточно-Сибирское), что приводит и к низкой ПП, и к низкой общей продуктивности. По ПП могут различаться не только моря, но и эстуарии одного и того же моря. Так в Карском море воды Енисейского залива почти в 5 раз продуктивнее вод Обской губы несмотря на высокое содержание хлорофилла в последней [Романкевич, Ветров, 2001].

В эстуариях в передаче и трансформации ОВ большую роль играют агрегаты сестона размером более 0,5 мм. Эти образования более плотно заселены микроорганизмами, чем окружающая их вода, и в основном они контролируют реминерализацию ВОВ. На этих агрегатах происходят не только аэробные процессы (с потреблением O_2), но и анаэробные процессы разложения ОВ. В результате последних образуются глиоксалат и гликолевый альдегид, концентрации которого могут служить индикатором интенсивности анаэробных процессов разложения ОВ. Процессы трансформации ОВ на таких погружающихся частицах происходят довольно быстро за счёт внутриклеточных и внеклеточных ферментов, сорбированных на взвеси [Kerner, Edelkraut, 1995; Ploug et al., 1999].

СКОРОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Пространственно-временные изменения концентраций основных биохимических компонентов РОВ и ВОВ, а также их соотношений в большой степени зависят от биологической активности автотрофных и гетеротрофных организмов. Преобразования ОВ осуществляется главным образом с помощью ферментов, основными из которых являются гидролитические ферменты, расщепляющие разнообразные полимеры до низкомолекулярных органических же соединений, и окислительно-восстановительные ферменты, окисляющие $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$ и $\text{P}_{\text{орг}}$ до простых окислов и тем самым выводящие их из круговорота.

Энзиматическое расщепление биополимеров — белков, гликопротеидов, полисахаридов, фосфоорганических соединений и т.п., осуществляется соответствующими гидролитическими ферментами (глюкозидазами, протеазами, липазами, фосфатазами и т.д.), а окисление ОВ — соответствующими оксидазами. В морской экосистеме эти процессы наиболее активно происходят на границе раздела фаз — «вода — воздух», «вода — взвесь», «вода — осадок». На границе раздела активности соответствующих ферментов могут различаться на порядок. Бактерии, заселяющие разнообразные агрегаты ВОВ в процессе их опускания из фотического слоя на дно, выделяют целый ряд гидролитических ферментов, которые гидролизуют ВОВ до РОВ, часть образовавшихся низкомолекулярных ОВ (углеводов, олигопептидов, аминокислот и т.п.) диффундируют в окружающую их воду и усваиваются свободноживущими бактериями. Активность гидролитических ферментов (глюкозидазы, аминопептидазы), выделяемых бактериями, заселяющими морской снег, намного выше, чем активность этих ферментов, выделяемых свободноживущими бактериями [Агатова, Лапина, 1994; Агатова и др., 2001a, 2011b, 2012; Turley et al., 1995; Ploug et al., 1999; Kuznetsova, Lee, 2001; Misic et al., 2006].

Преобразование ОВ может осуществляться и свободными ферментами, сорбированными на разнообразных частицах взвеси. При этом не только значительно увеличивается активное время жизни сорбированного фермента, но и возрастает возможность в большем объёме осуществлять ту или иную реакцию разложения ОВ [Ziervogel et al., 2007]. Целый ряд гидролитических ферментов могут переносить на себе фекальные пеллеты. Например, было показано, что свежие фекальные пеллеты *Calanus pacificus* обладают высокой аминопептидазной активностью за счёт ферментов, которые были включены в пеллеты при их образовании в кишечнике зоопланктона [Lawrence et al., 1993]. ВОВ, достигшее дна, находится в той или иной степени преобразованности по сравнению с ВОВ фотического слоя в зависимости от времени пребывания в водной толще. Здесь оно подвергается дальнейшей трансформации уже за счёт ферментов

мезо- и микробентоса. Наиболее интенсивно эти процессы идут в придонном слое и на поверхности осадка [Агатова и др., 2012; Turley et al., 1995].

Большинство гидролитических ферментов являются индуцибельными ферментами, т.е. ферментами, которые синтезируются клеткой в зависимости от наличия того или иного субстрата. Это позволяет микроорганизмам очень быстро перестраивать свой метаболизм и усваивать практически любое ОВ в процессе ресинтеза, обогащая его и азотом и фосфором [Turley et al., 1995; Moran et al., 1999].

Интересен ещё один аспект роли гидролитических бактериальных ферментов в метаболизме планктонного сообщества. На примере мезокозма было показано, что при интенсивном цветении диатомовых бактериальные гидролазы растворяют слизи, выделяемые фитопланктоном, тем самым предотвращая слипание автотрофных клеток и способствуя более длительному их фотосинтезу [Smith et al., 1995].

Гидролитические ферменты могут влиять на интенсивность фотосинтеза в сообществе и другим путём, обеспечивая фитопланктон такими важными биогенными элементами, как азот и фосфор, за счёт гидролитического отщепления их окислов от соответствующих органических соединений. По активности фосфатазы (фермента, катализирующего отщепление минерального фосфата от фосфоорганических соединений), например, можно оценить вклад в ПП продукции на рециклинге фосфатов [Агатова, Лапина, 1994]. Для зон активного первичного продуцирования характерны высокие скорости регенерации фосфатов. Среднее время полной регенерации в эвфотическом слое равно приблизительно 24 ч. При низких концентрациях минерального фосфора до 80% ПП может создаваться за счёт его рециклинга. Концентрация в фотическом слое неорганических фосфатов в пределах 0,2–0,3 мкМ в зависимости от региона является пороговой, ниже которой наблюдается обратная зависимость между активностью фосфатазы и содержанием в воде минерального фосфора [Агатова и др., 2012; Dyhrman, Ruttensberg, 2006].

Таким образом, активность соответствующих гидролитических ферментов регулирует

не только расщепление тех или иных органических молекул, переход ВОВ в РОВ, образование агрегатов и поток ОВ, но и влияет на интенсивность и продолжительность фотосинтеза в сообществе.

За минерализацией ОВ в фотическом слое, в процессе его погружения на дно и в осадках можно проследить, измеряя активность таких окислительно-восстановительных ферментов, как ферменты цепи переноса электронов или электрон-транспортной системы (ЭТС). Ферменты ЭТС отражают дыхательную активность гетеротрофов [Агатова, Лапина, 1994; Агатова и др., 2001a, 2012; Agatova, Sapozhnikov, 1998; Aristegue et al., 2002]. Зная концентрации ОВ в столбе воды и в осадке и скорости его минерализации, можно рассчитать время оборота $C_{\text{орг}}$ в той или иной морской экосистеме. Исследования различных морей России, проводимые во ВНИРО, показали, что минимальное время оборота ОВ (5–30 сут.) характерно для эстуариев, прибрежных вод и динамически активных зон. В районе материкового склона это время составляет 60–100 сут., максимальное время оборота наблюдается в пелагиали, и его значения колеблются в пределах 150–500 сут. [Агатова, Лапина, 1994; Агатова и др. 2001a, 2011, 2012, Agatova, Sapozhnikov, 1998]. Измерение активности ЭТС в Индоокеанском секторе Антарктики позволило оценить величину экспортной продукции, которая во время весеннего цветения здесь составила 25% от общей продукции [Aristegue et al., 2002].

В плохо аэрируемых зонах и в осадках окисление ОВ происходит не только за счёт кислорода, но и за счёт других окислителей, таких как окислы азота и серы и металлы переменной валентности. Эти реакции катализируются уже другими ферментами, как то: нитратредуктазы, сульфатредуктазы и т.п. В результате этих реакций $C_{\text{орг}}$ не всегда полностью минерализуется до CO_2 , а образует лишь более окисленные органические же продукты. Поэтому, например, в поровых водах аэробных осадков, концентрация ОВ меньше, чем в поровых водах анаэробных [Holmer, 1999]. В осадках преимущественная роль тех или иных процессов окисления ОВ зависит не только от доступности O_2 , но и от способности микрогетеротро-

фов использовать то или иное соединение в качестве окислителя. Так, в осадках на шельфе Гренландии за счёт кислорода окисляется 38% от всего окисленного ОВ, за счёт сульфатредукции — 33%, денитрификации — 25% и восстановления железа — 4% [Rysgaard et al., 1998]. А в осадках на шельфе Норвегии доминировала сульфатредукция (58–92%), затем восстановление железа (10–26%), окисление за счёт O_2 (5–14%) и нитратредукция (2–3%) [Kostka et al., 1999].

Существует ещё один важный аспект, который нельзя не учитывать при оценке скорости трансформации ОВ в морской экосистеме, это — роль температуры. Большинство морских исследователей считает, что в холодных водах скорость биологических процессов замедлена по сравнению с водами умеренных и тёплых широт. Однако за последние 20–25 лет появляется всё больше работ, которые опровергают это представление [Агатова, Лапина, 1994; Агатова и др., 2001a, 2011b, 2012; Rysgaard et al., 1998, Kostka et al., 1999; Boersheim, 2000; Pomeroy, Wiebe, 2001; Pedros-Alio et al., 2002]. Показано, что гетеротрофный планктон и микробентос арктических и антарктических морей гидролизует и окисляет ОВ со скоростью, сопоставимой со скоростью аналогичных процессов в умеренных и тропических широтах. Превышение температуры в 2–3 раза относительно температуры *in situ* либо не изменяет эту скорость, либо даже ингибирует скорость исследуемых процессов. Мезо- и микрообитатели холодных вод поддерживают интенсивный обмен при низких температурах с помощью ферментов, способных резко снижать энергию активации катализируемых ими реакций. Например, энергия активации целого ряда гидролитических и окислительно-восстановительных реакций микро- и зоопланктона в водах Арктики и Антарктики находится в пределах 3–6 ккал/моль, тогда как в умеренных широтах величина этих значений составляет не менее чем 14 ккал/моль [Агатова, Лапина, 1994; 2001a; 2012; Dittrich, 1992; Pedros-Alio et al., 2002].

По-видимому, температура не является основным регулирующим фактором трансформации ОВ в морской экосистеме. Однако на примере простейших было показано, что в хо-

лодных водах изменение температуры может в разной степени влиять на изменение скорости роста в зависимости от их физиологической принадлежности. Так, понижение температуры в большей степени замедляет рост гетеротрофных простейших, чем автотрофных. При этом скорость роста простейших, выедающих фитопланктон, была значительно ниже, чем скорость роста у простейших, выедающих бактериопланктон. Такое соотношение скоростей роста в популяции планктона холодных вод даёт возможность популяции долгое время сохранять значительную биомассу автотрофов, а следовательно, способность к первичному продуцированию ОВ [Rose, Caron, 2007].

Таким образом, скорость трансформации ОВ регулируется совокупностью целого ряда условий, главными из которых являются физиологическое состояние популяции планктона и бентоса и доступность того или иного органического соединения в качестве субстрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время, как следует из всего вышеизложенного, наиболее полная оценка продуктивности вод Мирового океана невозможна без биохимического мониторинга морских экосистем, основой которого является количественное изучение изменений ОВ и его биохимических компонентов, а также скоростей преобразования ОВ.

Изменения концентраций основных биохимических компонентов РОВ и ВОВ, а также их соотношений, как по вертикали, так и по горизонтали главным образом определяются биологической активностью автотрофных и гетеротрофных обитателей экосистем шельфа и глубоководных районов.

Отмечена сильная корреляция между интенсивностью первичного продуцирования и количеством растворённых углеводов, а также между количеством взвешенных углеводов, биомассой фитопланктона и концентрацией хлорофилла. Таким образом, изучение пространственно-временной изменчивости количества углеводов в морских экосистемах даёт представление об интенсивности первичного продуцирования и изменении запасов вещества и энергии в данной экосистеме.

Концентрация белка даёт представление о количестве гетеротрофных микроорганизмов, которые являются основными трансформаторами как автохтонного, так и аллохтонного ОВ. Максимальные концентрации взвешенного белка характерны для зоны шельфа, где не только интенсивно первичное продуцирование, но и развивается много микрогетеротрофов на аллохтонном ОВ, здесь могут наблюдаться и большие концентрации растворённого белка, отражающие биомассу пикопланктона. С учётом пико- и наноформ бактерио- и микрозоопланктона обеспеченность ихтиофауны пищей возрастает в 2–3 раза по сравнению с ранее принятыми стандартами.

Высокое содержание растворённых и взвешенных НК и превышение их содержания над концентрациями растворённого белка находятся в тесной связи с наличием скоплений рыбы и зоопланктона. Кроме того и концентрации липидов также зависят от величины скоплений рыбы и зоопланктона.

Для оценки скорости преобразования ОВ в продукционно-деструкционном цикле и полноты использования вещества и энергии в метаболизме данной экосистемы проводят измерения активности тех или иных ферментов во фракции микропланктона — основного потребителя и трансформатора РОВ.

Измерения активности дыхательных ферментов ЭТС позволяют оценить скорость потребления кислорода, т.е. гетеротрофную активность микропланктона, а измерения активности фермента фосфатазы — скорость регенерации такого важного биогенного элемента, как минеральный фосфор.

Деструкция ОВ за счёт окисления максимальна на шельфе и в слое максимальных градиентов кислорода в глубоководных районах моря.

Для зон активного первичного продуцирования характерна высокая скорость регенерации фосфатов из фосфоорганических соединений. Концентрация фосфатов около 0,2 мМ является пороговой, ниже которой наблюдается обратная корреляция между активностью фосфатазы и содержанием фосфатов. При низких концентрациях фосфатов до 80% продукции как фитопланктона, так и бактери-

опланктона может создаваться за счёт их рециклинга.

Сопоставление скоростей первичного продуцирования ОВ и полного его окисления до простых окислов позволяет установить, какой метаболизм — автотрофный (скорость первичного продуцирования ОВ превышает скорость его полного окисления) или гетеротрофный (скорость окисления ОВ превышает скорость его продуцирования) — характерен для данной экосистемы. Если преобладает гетеротрофный метаболизм, то промышленное изъятие продукции высших трофических уровней должно проводиться с учётом запасов растворённого ОВ в этой экосистеме, которое, благодаря работе микробиологической петли, становится доступным для более высоких обитателей трофической цепи.

ЛИТЕРАТУРА

- Агатова А.И., Лапина Н.М. 1994. Оценка скоростей трансформации органического вещества и регенерации биогенных элементов в Беринговом море // Изв. РАН. Сер. биол. № 2. С. 278–289.
- Агатова А.И., Сапожников В.В., Торгунова Н.И. 1996. Сравнительное определение растворённого органического вещества методом фотоокисления с персульфатом и методом высокотемпературного каталитического сжигания в различных морях // Океанология. Т. 36. № 3. С. 470–477.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 1998. Содержание основных биохимических компонентов в водах Охотского моря // Водные ресурсы. Т. 25. С. 206–216.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И., Кирпичёв К.Б. 2001а. Биохимические исследования морских экосистем солоноватых вод // Водные ресурсы. Т. 28. С. 470–479.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 2001б. Органическое вещество в водах высоких широт Баренцева и Норвежского морей // Сб. «Опыт системных океанологических исследований в Арктике» / Ред. А.П. Лисицын и др. М.: Научный мир. С. 205–220.
- Агатова А.И., Кирпичёв К.Б., Лапина Н.М., Лукьянова О.Н., Сапожников В.В., Торгунова Н.И. 2005. Органическое вещество Каспийского моря // Океанология. Т. 45. С. 841–850.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 2008. Органическое вещество Северной Атлантики // Океанология. Т. 48. С. 200–214.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 2011а. Органическое вещество, его элементный и биохимический состав в водах российской части Арктического бассейна в современных условиях // Океанология. Т. 51. С. 450–460.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 2011б. Скорости процессов деструкции органического вещества в центральной части Арктического бассейна // Океанология. Т. 51. С. 827–836.
- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. 2012. Органическое вещество Белого моря // В кн. «Система Белого моря». Т. 2 / Ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир. С. 492–548.
- Ветров А.А., Романкевич Е.А. 1997. Новые карты распределения органического углерода и коэффициентов его фоссилизации в донных осадках Мирового океана // Океанология. Т. 37. С. 854–861.
- Виноградов М.Е., Шушкина Э.А., Копелевич О.В., Шеберстов С.В. 1996. Фотосинтетическая продукция Мирового океана по спутниковым и экспедиционным данным // Океанология. Т. 36. С. 566–575.
- Виноградов М.Е., Шушкина Э.А. 2001. Экосистемы арктической пелагиали // В сб. «Опыт системных океанологических исследований в Арктике» / Ред. А.П. Лисицын и др. М.: Научный мир. С. 282–288.
- Дружков Н.В., Дружкова Е.И., Ларионов В.В., Тюрков А.Б. 2001. Состав и вертикальное распределение ледовой микробиоты в северной части Баренцева моря в начале зимнего периода // Опыт системных океанологических исследований в Арктике / Под ред. А.П. Лисицына. С. 325–355.
- Кузнецов Л.Л., Шошина Е.В. 2003. Фитоценозы Баренцева моря. Апатиты. 308 с.
- Лапина Н.М., Торгунова Н.И., Агатова А.И. 2011. Органическое вещество во льдах Северного Ледовитого океана // Вопросы промышленной океанологии. С. 156–172.
- Леонов А.В., Стыгар О.В. 2001. Математическое моделирование процессов биотрансформации органических веществ для изучения условий эвтрофирования вод поверхностного слоя Каспийского моря // Водные ресурсы. Т. 28. С. 587–605.
- Лейн А.Ю., Пименов Н.В., Виноградов М.Е., Иванов М.В. 1997. Скорость CO_2 -ассимиляции и бактериальная продукция органического вещества на гидротермальных полях 26°C .ш. и 29°C .ш. Срединно-Атлантического хребта // Океанология. Т. 37. С. 396–407.
- Лисицын А.П. 1994. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. Т. 34. С. 735–747.
- Лисицын А.П., Шевченко В.П., Виноградов М.Е. и др. 1994. Потоки осадочного вещества в Карском

- море и в эстуариях Оби и Енисея // *Океанология*. Т. 34. С. 748–758.
- Лисицын А.П. 2010. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // В кн. «Система Белого моря». Т. 1 / Ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир. С. 353–445.
- Одум Ю. 1986. Экология. М.: Мир. Т. 1. 328 с.
- Пропп М.В., Пропп Л.Н. 2001. Поровые воды и преобразование биогенных элементов в морских сублиторальных песках // *Биология моря*. Т. 27. С. 48–55.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А. 2001. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука. 301 с.
- Шевченко В.П. 2006. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука. 226 с.
- Агатова А.И., Sapozhnikov S.S. 1998. Ecological Aspects of the Biochemical Studies in the Coastal Waters of the Black Sea // NATO ASI Series 2: Environmental Security. V. 46. P. 243–258.
- Agusti S., Duarte C.M., Vaque D. et al. 2001. Food-Web Structure and Elemental (C, N and P) Fluxes in the Eastern Tropical North Atlantic // *Deep-Sea Res. Part II*. V. 48. P. 2295–2321.
- Allredge A.L. 2000. Interstitial Dissolved Organic Carbon (DOC) Concentrations within Sinking Marine Aggregates and their Potential Contribution to Carbon Flux // *Limnol. Oceanogr.* V. 45. P. 1245–1253.
- Aluwihare L.I., Repeta D.J. 1999. A Comparison of the Chemical Characteristics of Oceanic DOM and Extracellular DOM Produced by Marine Algae // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 186. P. 105–117.
- Alvarez-Salgado X.A., Perez F.F., Rios A.F., Doval M.D. 2000. Basin-Scale Changes of Total Organic Carbon Profiles in the Eastern South Atlantic // *Scientia Marina*. V. 65. P. 1–10.
- Aminot A., Kerouel R. 2004. Dissolved Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in the N-E Atlantic and the N-W Mediterranean with Particular Reference to Non-Refractory Fractions and Degradation // *Deep Sea Res.* 1. V. 51. P. 1975–1999.
- Amon R.M.W. 2004. The Role of Dissolved Organic Matter for the Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean // In «The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean» / Eds. Stein and Macdonald. Springer-Verlag. P. 83–99.
- Amon R.M.W., Spitzky A. 1999. Distribution of Dissolved Organic Carbon During Estuarine Mixing in the Southern Kara Sea // *Ber. Polarforschung*. N 300. P. 102–109.
- Anderson L.G. 2002. DOC in the Arctic Ocean // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 665–684.
- Aristegue J., Denis M., Almunia J., Montero M.F. 2002. Water-Column Remineralization in the Indian Sector of the Southern Ocean During Early Spring // *Deep-Sea Res. Part II*. V. 49. P. 1707–1720.
- Aufdenkampe A.K., Murray J.W. 2002. Controls on New Production: the Role of Iron and Physical Processes // *Deep-Sea Res.* V. 49. P. 2649–2668.
- Azam F. 1998. Microbial Control of Oceanic Carbon Flux: the Plot Thickens // *Science*. V. 280. P. 694–696.
- Banse K. 1995. Zooplankton. Pivotal Role in the Control of Ocean Production // *ICES J. Mar. Sci.* V. 52. P. 265–277.
- Bauer J.E., Druffel E.R.M. 1998. Ocean Margins as a Significant Source of Organic Matter to the Deep Open Ocean // *Nature*. V. 392. P. 482–485.
- Bauerfeind E., Bodungen B., Arndt K., Koeve W. 1994. Particle Flux, and Composition of Sedimenting Matter, in the Greenland Sea // *J. Mar. Syst.* V. 5. P. 411–423.
- Benner R. 2002. Chemical Composition and Reactivity // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 59–90.
- Boersheim K.Y. 2000. Bacterial Production Rates and Concentrations of Organic Carbon at the End of the Growing Season in the Greenland Sea // *Aquat. Microb. Ecol.* V. 21. P. 115–123.
- Bronk D.A., Lomas M.W., Glibert P.M. et al. 2000. Total Dissolved Nitrogen Analysis: Comparisons between the Persulfate, UV and High Temperature Oxidation Methods // *Mar. Chem.* V. 69. P. 163–178.
- Bronk D.A. 2002. Dynamics of DON // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 153–247.
- Burdige D.J. 2002. Sediment Pore Waters // *Ibid.* P. 611–663.
- Caffrey J.M., Cloern J.E., Grenz C. 1998. Changes in Production and Respiration during a Spring Phytoplankton Bloom in San Francisco Bay, California, USA: Implications for Net Ecosystem Metabolism // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 172. P. 1–12.
- Carlson C.A. 2002. Production and Removal Processes // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 91–151.
- Cauwet G. 2002. DOM in the Coastal Zone // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. USA: Elsevier Science. P. 579–609.
- Chen W., Wangersky P.J. 1993. A High-Temperature Catalytic Oxidation Method for the Determination of Marine Dissolved Organic Carbon and its Comparison

- with the UV Photo-Oxidation Method // *Mar. Chem.* V. 42. N 2. P. 95–106.
- Chen W., Wangersky P. J. 1996. Rates of Microbial Degradation of Dissolved Organic Carbon from Phytoplankton Cultures // *J. Plankton Res.* V. 18. P. 1521–1533.
- Cherrier J., Bauer J. E., Druffel E. R. 1999. Radiocarbon in Marine Bacteria: Evidence for the Ages of Assimilated Carbon // *Limnol. Oceanogr.* V. 44. P. 730–736.
- Church M. J., Ducklow H. W., Karl D. M. 2002. Multiyear Increases in Dissolved Organic Matter Inventories at Station ALOHA in the North Pacific Subtropical Gyre // *Limnol. Oceanogr.* V. 47. P. 1–10.
- Colombo J. C., Silverberg N., Gearing J. N. 1996. Biogeochemistry of Organic Matter in the Laurentian Trough, II. Bulk Composition of the Sediments and Relative Reactivity of Major Components during Early Diagenesis // *Mar. Chem.* V. 51. P. 295–314.
- Conan P., Sundergaard M., Kragh T., Thingstad F., Pujo-Pay M., Williams P., Markager S., Cauwet G., Borch N. H., Evans D., Riemann B. 2007. Partitioning of Organic Production in Marine Plankton Communities: The Effects of Inorganic Nutrient Ratios and Community Composition on New Dissolved Organic Matter // *Limnol. Oceanogr.* V. 52. P. 753–765.
- Conte M. H., Eglinton G., Madureira L. S. 1995. Origin and Fate of Organic Biomarker Compounds in the Water and Sediments of the Eastern North Atlantic // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* V. 348. P. 169–178.
- Dagg M., Benner R., Lohrenz S., Lawrence D. 2004. Transformation of Dissolved and Particulate Materials on Continental Shelves Influenced by Large Rivers: Plume Processes // *Cont. Shelf Res.* V. 24. P. 833–858.
- Dittrich B. 1992. Comparative Studies on the Temperature Dependence and Kinetics of Digestive Enzymes in Crustaceans // *Berichte zur Polarforschung.* B. 100. P. 82–84.
- Doval M. D., Hansell D. A. 2000. Organic Carbon and Apparent Oxygen Utilization in the Western South Pacific and the Central Indian Oceans // *Mar. Chem.* V. 68. P. 249–264.
- Doval M. D., Alvarez-Salgado X. A., Castro C. G., Perez F. F. 2002. Dissolved Organic Carbon Distributions in the Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica // *Deep-Sea Res. II.* V. 49. P. 663–674.
- Dunbar R. B., Leventer A. R., Mucciarone D. A. 1998. Water Column Sediment Fluxes in the Ross Sea, Antarctica: Atmospheric and Sea Ice Forcing // *J. Geophys. Res.* V. 103. P. 30741–30759.
- Fabiano M., Danovaro R. 1998. Enzymatic Activity, Bacterial Distribution and Organic Matter Composition in Sediments of the Ross Sea (Antarctica) // *Appl. Environ. Microb.* V. 64. P. 3838–3845.
- Dyhrman S. T., Ruttenberg K. C. 2006. Presence and Regulation of Alkaline Phosphatase Activity in Eukaryotic Phytoplankton from the Coastal Ocean: Implications for Dissolved Organic Phosphorus Demineralization // *Limnol. Oceanogr.* V. 51. P. 1381–1390.
- Epping E., Van der Zee C., Soetaert K., Helder W. 2002. On the Oxidation and Burial of Organic Carbon in Sediments of the Iberian Margin and Nazare Canyon (NE Atlantic) // *Prog. Oceanogr.* V. 52. P. 399–431.
- Gerin C., Goux M. 1994. In-situ Measured Particulate and Dissolved Lipids in the Almeria-Oran Frontal System (Almofront, 1st May, 1991) // *J. Mar. Syst.* V. 5. P. 343–360.
- Gordeev V. V., Beeskov B., Rachold V. 2007. Geochemistry of the Ob and Yenisey Estuaries: A Comparative Study // *Reports on Polar and Marine Research.* V. 565. 235 pp.
- Gosselin M., Levasseur M., Wheeler P. A., Horner R. A., Booth B. C. 1997. New Measurements of Phytoplankton and Ice Algal Production in the Arctic Ocean // *Deep-Sea Res. II.* V. 44. P. 1623–1644.
- Guo L., Tanaka T., Wang D., Tanaka N., Murata A. 2004. Distributions, Speciation and Stable Isotope Composition of Organic Matter in the Southeastern Bering Sea // *Mar. Chem.* V. 91. P. 211–226.
- Hansell D. A. 2002. DOC in the Global Ocean Carbon Cycle // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D. A. Hansell and C. A. Carlson. AP. P. 685–716.
- Hedges J. I. Why Dissolved Organics Matter? // *Ibid.* P. 1–33.
- Hedges J. I., Keil R. G., Benner R. 1997. What Happens to Terrestrial Organic Matter in the Ocean? // *Organic Geochem.* V. 27. P. 195–212.
- Holmer M. 1999. The Effect of Oxygen Depletion on Anaerobic Organic Matter Degradation in Marine Sediments // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* V. 48. P. 383–390.
- Ishii M., Inoue H. Y., Matsueda H. 2002. Net Community Production in the Marginal Ice Zone and Its Importance for the Variability of the Oceanic pCO₂ in the Southern Ocean South of Australia // *Deep-Sea Res. Part II.* V. 49. P. 1691–1706.
- Isla E., Masque P., Palanques A. et al. 2002. Sediment Accumulation Rates and Carbon Burial in the Bottom Sediment in a High-Productivity Area: Gerlache Strait (Antarctica) // *Deep-Sea Res. Part II.* V. 49. P. 3275–3287.
- Jackson G. A. 2001. Effect of Coagulation on a Model Planktonic Food Web // *Deep-Sea Res. Part I.* V. 48. P. 95–123.
- Joint I., Rees A. P., Woodward E. M. S. 2001. Primary Production and Nutrient Assimilation in the Iberian

- Upwelling in August 1998 // *Progress in Oceanography*. V. 51. P. 303–320.
- Jones D.R., Karl D.M., Laws E.A. 1995. DNA: ATP Ratios in Marine Microalgae and Bacteria: Implications for Growth Rate Estimates Based on Rates of DNA Synthesis // *J. Phycol.* V. 31. P. 215–223.
- Jost G., Zubkov M.V., Yakushev E., Labren M., Jurgens K. 2008. High Abundance and Dark CO₂ Fixation of Chemolithoautotrophic in Anoxic Waters of the Baltic Sea // *Limnol. Oceanogr.* V. 53. P. 14–22.
- Karl D.M., Bjorkman K.M. 2002. Dynamics of DOP // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 249–366.
- Kattner G., Lobbes J.M., Fitznar H.P., Engbrodt R., Nothig E. — M., Lara R.J. 1999. Tracing Dissolved Organic Substances and Nutrients from the Lena River through Laptev Sea (Arctic) // *Mar. Chem.* V. 65. P. 25–39.
- Kahler P., Koeve W. 2001. Dissolved Organic Matter in the Sea: Can Its C: N Ratio Explain Carbon Overconsumption? // *Deep-Sea Res. Part I*. V. 48. P. 49–62.
- Kerner M., Edelkraut F. 1995. Decomposition of Organic Matter in Aggregated Seston from the Elbe Estuary: Redox Dependency and Production of Low Molecular Weight DOC Compounds // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 123. P. 281–293.
- Kiriakoulakis K., Stutt E., Rowland S.J. et al. 2001. Controls on the Organic Chemical Composition of Settling Particles in the Northeast Atlantic Ocean // *Prog. in Oceanogr.* V. 50. P. 65–87.
- Kostka J.E., Thamdrup B., Glud R.N., Canfield D.E. 1999. Rates and Pathways of Carbon Oxidation in Permanently Cold Arctic Sediments // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 180. P. 7–21.
- Lawrence S.G., Ahmad A., Azam F. 1993. Fate of Particle — Bound Bacteria Ingested by *Calanus pacificus* // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 97. P. 299–307.
- Lefevre D., Denis M., Lambert C.E., Miquel J.-C. 1996. Is DOC the Main Source of Organic Matter Remineralization in the Ocean Water Column? // *J. Mar. Syst.* V. 7. P. 281–291.
- Liu Q., Parrish C.C., Helleur R. 1998. Lipid Class and Carbohydrate Concentrations in Marine Colloids // *Mar. Chem.* V. 60. P. 177–188.
- Loh A.N., Bauer J.E. 2000. Distribution, Partitioning and Fluxes of Dissolved and Particulate Organic C, N and P in the Eastern North Pacific and Southern Oceans // *Deep-Sea Res. Part I*. V. 47. P. 2287–2316.
- Mari X., Kiorboe T. 1996. Abundance, Size Distribution and Bacterial Colonization of Transparent Exopolymeric Particles (TEP) During Spring in the Kattegat // *J. Plankton Res.* V. 18. P. 969–986.
- Marty J.C., Chiaverini J. 1995. Seasonal and Interannual Variations in Phytoplankton Production at DYFAMED Time-Series Station, Northwestern Mediterranean Sea // *Limnol. Oceanogr.* V. 40. P. 2017–2030.
- McCallister S.L., Bauer L.E., Canuel E.A. 2006. Bioreactivity of Estuarine Dissolved Organic Matter: A Combined Geochemical and Microbiological Approach // *Limnol. Oceanogr.* V. 51. P. 94–100.
- McCarthy M., Hedges J.I., Benner R. 1996. Major Biochemical Composition of Dissolved High Molecular Weight Organic Matter in Seawater // *Mar. Chem.* V. 55. P. 281–297.
- McCarthy M., Benner R., Lee C., Hedges J.I., Fogel M.L. 2004. Amino Acid Carbon Isotopic Fractionation Patterns in Oceanic Dissolved Organic Matter: An Unaltered Photoautotrophic Source for Dissolved Organic Nitrogen in the Ocean? // *Mar. Chem.* V. 92. P. 123–134.
- McKenna J.H., Doering P.H. 1995. Measurement of Dissolved Organic Carbon by Wet Chemical Oxidation with Persulfate: Influence of Chloride Concentration and Reagent Volume // *Mar. Chem.* V. 48. P. 109–114.
- McKay W.A., Turner M.F., Jones B.M.R., Halliwell C.M. 1996. Emissions of Hydrocarbons from Marine Phytoplankton — Some Results from Controlled Laboratory Experiments // *Atmos. Environ.* V. 30. P. 2583–2593.
- Michels J., Dieckmann G.S., Thomas D.N., Schnack-Schiel S.B., Krell A., Assmy P., Kennedy H., Papadimitriou S., Cisewski B. 2008. Short-Term Biogenic Particle Flux under Late Spring Sea Ice in the Western Weddell Sea // *Deep-Sea Res.* V. 55. P. 1024–1039.
- Middelburg J.J., Herman P.M.J. 2007. Organic Matter Processing in Tidal Estuaries // *Mar. Chem.* V. 106. P. 127–147.
- Minor E.C., Simjouw J. — P., Mulholland M.R. 2006. Seasonal Variations in Dissolved Organic Carbon Concentrations and Characteristics in a Shallow Coastal Bay // *Mar. Chem.* V. 101. P. 166–179.
- Misic C., Castellano M., Fabiano M., Ruggieri N., Saggiomo V., Povero P. 2006. Ecto enzymatic Activity in Surface Waters: A Transect from the Mediterranean Sea Across the Indian Ocean to Australia // *Deep-Sea Res.* V. 53. P. 1517–1532.
- Mopper K., Kieber D.J. 2002. Photochemistry and the Cycling of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Phosphorus // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D.A. Hansell and C.A. Carlson. AP. P. 455–508.
- Moran M.A., Sheldon W.M., Sheldon J.E. 1999. Biodegradation of Riverine Dissolved Organic Carbon in Five Estuaries of the Southeastern United States // *Estuaries.* V. 22. P. 55–64.

- Mykkestad S. M., Boersheim K. Y.* 2007. Dynamics of Carbohydrates in the Norwegian Sea Inferred from Monthly Profiles Collected During 3 Years at 66°N, 2°E // *Mar. Chem.* V. 107. P. 475–485.
- Nagata T., Fukuda H., Fukuda R., Koike I.* 2000. Bacterioplankton Distribution and Production in Deep Pacific Waters: Large-Scale Geographic Variations and Possible Coupling with Sinking Particle Fluxes // *Limnol. Oceanogr.* V. 45. P. 426–435.
- Nordback J., Lundberg E., Christie W. W.* 1998. Separation of Lipid Classes from Marine Particulate Material by HPLC on Polyvinyl Alcohol-Bonded Stationary Phase Using Dual-Channel Evaporative Light-Scattering Detection // *Mar. Chem.* V. 60. P. 165–175.
- Papadimitriou S., Kennedy H., Bentaleb I., Thomas D. N.* 2002. Dissolved Organic Carbon in Sediments from the Eastern North Atlantic // *Mar. Chem.* V. 79. P. 37–47.
- Pedros-Alio C., Vaque D., Guixa-Bioxereu N., Gasol J. M.* 2002. Prokaryotic Plankton Biomass and Heterotrophic Production in Western Antarctic Waters During the 1995–1996 Austral Summer // *Deep-Sea Res. Part II.* V. 49. P. 805–825.
- Peyton I. R.* 1993. The Free-Radical Chemistry of Persulfate — Based Total Organic Carbon Analyzers // *Mar. Chem.* V. 41. P. 91–103.
- Ploug H., Grossart H.-P., Azam F., Jorgensen B. B.* 1999. Photosynthesis, Respiration, and Carbon Turnover in Sinking Marine Snow from Surface Waters of Southern California Bight: Implications for the Carbon Cycle in the Ocean // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 179. P. 1–11.
- Pomeroy L. R., Wiebe W. J.* 2001. Temperature and Substrates as Interactive Limiting Factors for Marine Heterotrophic Bacteria // *Aquat. Microb. Ecol.* V. 23. P. 187–204.
- Raimbault P., Diaz F., Pouvesle W., Boudjellal B.* 1999. Simultaneous Determination of Particulate Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus Collected on Filters, Using a Semiautomatic Wet-Oxidation Method // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 180. P. 289–295.
- Ridal J. J., Moore R. M.* 1993. Resistance to UV and Persulphate Oxidation of Dissolved Organic Carbon Produced by Selected Marine Phytoplankton // *Mar. Chem.* V. 42. P. 167–188.
- Rodier M., Le Borgne R.* 1997. Export Flux of Particles at the Equator in the Western and Central Pacific Ocean // *Deep-Sea Res. Part II.* V. 44. P. 2085–2113.
- Rose J. M., Caron D. A.* 2007. Does Low Temperature Constrain the Growth Rates of Heterotrophic Protists? Evidence and Implications for Algal Blooms in Cold Waters // *Limnol. Oceanogr.* V. 52. P. 886–895.
- Rysgaard S., Thamdrup B., Rysgaard-Petersen N., Fossing H., Berg P., Christensen P. B., Dalsgaard T.* 1998. Seasonal Carbon and Nutrient Mineralization in a High-Arctic Coastal Marine Sediment, Young Sound, Northeast Greenland // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 175. P. 261–276.
- Saito H., Kotani Y., Keriko J. M. et al.* 2002. High Levels of n-3 Polyunsaturated Fatty Acids in *Euphausia pacifica* and Its Role as a Source of Docosahexaenoic and Icosapentaenoic Acids for Higher Trophic Levels // *Mar. Chem.* V. 78. P. 9–28.
- Sharp J. H., Carlson C. A., Peltzer E. T., Castle-Ward D. M., Savidge K. B., Rinker K. R.* 2002. Final Dissolved Organic Carbon Broad Community Intercalibration and Preliminary Use of DOC Reference Materials // *Mar. Chem.* V. 77. P. 239–253.
- Sharp J. H.* 2002. Analytical Methods for Total DOM Pools // In «Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter» / Eds. D. A. Hansell and C. A. Carlson. AP. P. 35–58.
- Simon M., Rosenstock B.* 2007. Different Coupling of Dissolved Amino Acid, Protein, and Carbohydrate Turnover to Heterotrophic Picoplankton Production in the Southern Ocean in Austral Summer and Fall // *Limnol. Oceanogr.* V. 52. P. 85–95.
- Sinha R. P., Klisch M., Groniger A., Hader D.* — P. 1998. Ultraviolet—Absorbing/Screening Substances in Cyanobacteria, Phytoplankton and Macroalgae // *J. Photochem. Photobiol. B.* V. 47. P. 83–94.
- Skerratt J. H., Nichols P. D., McMeekin T. A., Burton H.* 1995. Seasonal and Inter-Annual Changes in Planktonic Community Structure in Eastern Antarctica Using Signature Lipids // *Mar. Chem.* V. 51. P. 93–113.
- Smith D. C., Steward G. F., Long R. A., Azam F.* 1995. Bacterial Mediation of Carbon Fluxes During a Diatom Bloom in a Mesocosm // *Deep-Sea Res. Part II.* V. 42. P. 75–97.
- Smith S. V., Hollibaugh J. T.* 1997. Annual Cycle and Interannual Variability of Ecosystem Metabolism in a Temperate Climate Embayment // *Ecol. Monogr.* V. 67. P. 509–533.
- Smith R. E. H., Gosselin M., Kudoh S. et al.* 1997. DOC and Its Relationship to Algae in Bottom Ice Communities // *J. Mar. Syst.* V. 11. P. 71–80.
- Stein R.* 2008. Arctic Ocean Sediments. N.Y.: Elsevier. 592 pp.
- Taylor G. T., Iabichella M., Ho T. Y., Scranton M. I.* 2001. Chemoautotrophy in the Redox Transition Zone of the Cariaco Basin: A Significant Midwater Source of Organic Carbon Production // *Limnol. Oceanogr.* V. 46. P. 148–163.
- Thomas D. N., Papadimitriou S., Michel C.* 2010. Biogeochemistry of Sea Ice // In «Sea ice» / Eds. D. Thomas, G. Dieckmann. P. 425–468.
- Thomsen L., VanWeering T., Gust G.* 2002. Processes in the Benthic Boundary Layer at the Iberian Continental Margin and Their Implication for Carbon Mineralization // *Prog. Oceanogr.* V. 52. P. 315–329.

- Thunell R., Benitez-Nelson C., Varela R., Astor Y., Muller-Karger F. 2007. Particulate Organic Carbon Fluxes Along Upwelling-Dominated Continental Margins: Rates and Mechanisms // *Global Biogeochem. Cycles*. V. 21. P. 1022.
- Verdugo P., Alldredge A., Azam F., Kirchman D.L., Passow U., Santschi P.H. 2004. The Oceanic Gel Phase: A Bridge in the DOM-POM Continuum // *Mar. Chem.* V. 92. P. 67–85.
- Wakehem S.G., Peterson M.L., Hedges J.I., Lee C. 2002. Lipid Biomarker Fluxes in the Arabian Sea, with a Comparison to the Equatorial Pacific Ocean // *Deep-Sea Res. Part II*. V. 49. P. 2264–2301.
- Wetzel R.G., Hatcher P.G., Bianchi T.S. 1995. Natural Photolysis by Ultraviolet Irradiance of Recalcitrant Dissolved Organic Matter to Simple Substrates for Rapid Bacterial Metabolism // *Limnol. Oceanogr.* V. 40. P. 1369–1380.
- Williams P.J., Le B. 1995. Evidence for the Seasonal Accumulation of Carbon-Rich Dissolved Organic Material, Its Scale in Comparison with Changes in Particulate Material and the Consequential Effect on Net C/N Assimilation Ratios // *Mar. Chem.* V. 51. P. 17–29.
- Wollast R. 1991. The Coastal Organic Carbon Cycle: Fluxes, Sources and Sinks // In «Ocean Margin Processes in Global Change» / Eds. R.F.C. Mantoura, J.M. Martin, R. Wollast. N.Y. P. 365–381.
- Wu H., Scranton M.I. 1994. Cycling of Some Low Molecular Weight Volatile Fatty Acids in a Permanently Anoxic Estuarine Basin // *Mar. Chem.* V. 47. P. 97–113.
- Zhou J., Mopper K., Passow U. 1998. The Role of Surface-Active Carbohydrates in the Formation of Transparent Exopolymer Particles by Bubble Adsorption of Seawater // *Limnol. Oceanogr.* V. 43. P. 1860–1871.
- Ziegler S., Benner R. 1999. Dissolved Organic Carbon Cycling in a Subtropical Seagrass-Dominated Lagoon // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* V. 180. P. 149–160.
- Ziervogel K., Karisson E., Arnosti C. 2007. Surface Associations of Enzymes and of Organic Matter: Consequences for Hydrolytic Activity and Organic Matter Remineralization in Marine Systems // *Mar. Chem.* V. 104. P. 241–252.

Biochemical Approaches to Estimates of the World Ocean Productivity

A.I. Agatova

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSUE VNIRO)

This review on organic matter (OM) as an indicator of productivity of water basins presents a discussion of modern concepts about influxes, transformation, and an outflow of OM from its cycle. Particular attention is paid to rates of primary production of OM in various ecosystems of the World ocean and the OM input with the riverine discharge. Techniques of the most representative determination of concentrations of major OM constituents (C_{org} , N_{org} and P_{org}) are described. Distribution of the oceanic OM between solution, particulate matter, and sediments is shown. Techniques of estimation of the OM fluxes are presented. Role of colloidal OM in the organic matter export from the photic layer down to the bottom sediments is outlined. It is shown that in temperate waters dissolved OM is the main form of exported production. The review describes individual importance of the OM biochemical constituents (mainly proteins, carbohydrates, lipids, and nucleic acids) in estimates of productivity for autotrophs and heterotrophs, as well as in assessment of contamination levels in some basins. Routes of the OM consumption and transformation in the marine ecosystem are analyzed. Rates of the OM transformation and oxidation estimated on respective hydrolytic and redox enzymes are cited. Such review of recent publications suggests that the most comprehensive assessment of the World ocean productivity is impossible without biochemical monitoring based on quantitative studies of variations in OM and its biochemical constituents, as well as rates of the OM transformation in various marine ecosystems.

Key words: the World ocean productivity, organic matter, biochemical and elementary composition, hydrolytic and redox enzymes.