

# 厦门湾有色溶解有机物光漂白的三维荧光光谱研究

程远月, 郭卫东\*

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005

**摘要** 利用荧光激发发射矩阵光谱(excitation emission matrix spectroscopy, EEMs)研究了厦门湾九龙江河口、低盐度区表层水样中有色溶解有机物在秋季天然太阳辐照下的光化学漂白。结果表明, 光漂白未引起水样中类腐殖质(C, A, M)和类蛋白质(T, B)荧光峰位置的移动。5个峰的荧光强度均随辐照时间的增加而减少, 其中低盐度水样的降低幅度更大, 并以指示陆源河流输入的特征荧光峰C的光漂白程度最大。根据漂白速率可将各荧光团区分出易漂白和难漂白两类组分。光漂白导致T、C峰及A、C峰之间的荧光强度比值增加, 说明光漂白可引起海水中溶解有机物性质的明显改变, 并且也是近海类蛋白质荧光相对类腐殖质荧光占优势的一个重要控制因素。研究结果对于探究陆源有机物在近海的转化及去除过程以及海洋光学有一定的参考价值。

**关键词** 有色溶解有机物; 光漂白; 三维荧光光谱; 厦门湾

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0990-04

## 引言

三维荧光光谱(EEMs)技术近年来广泛用于水体中有色溶解有机物(CDOM)的研究<sup>[1-4]</sup>, 以表征和区分有机物的性质与含量变化并示踪其来源与循环过程。作为水环境中一类重要的光吸收组分<sup>[5]</sup>, CDOM吸收太阳紫外辐射后可发生一系列直接或间接的光化学反应<sup>[2, 6]</sup>, 导致其吸收与荧光特性被光漂白<sup>[7, 8]</sup>, 持续的光漂白将使对生物有害的UV-B辐射在水体中的穿透深度增加, 进而影响生态系统的结构与功能。但CDOM的光化学反应同时可将耐生物降解的高分子量有机物降解形成微生物生长所需的低分子量有机物及DIC, N, P等营养盐<sup>[2, 9, 10]</sup>, 因此CDOM的光化学具有重要的生态学和环境意义。但国内有关CDOM光化学的报道很少<sup>[11]</sup>, 而应用EEMs研究河口近海CDOM的光漂白则还未见报道。

厦门湾九龙江口是典型的亚热带中小型河口, 陆源输入是该河口CDOM的主要来源。本文利用EEMs研究并比较了九龙江口中、低盐度区表层水样CDOM在天然太阳辐射作用下的光漂白特征, 分析了光漂白对CDOM荧光团强度

及其比值的影响。

## 1 实验样品与方法

2007年8月在厦门湾九龙江口低盐度(J9, 盐度为2.63)和中盐度(J6, 盐度为12.21)站位(图1)分别采集表层水样各2L, 立即用0.2 $\mu$ m Millipore聚碳酸酯滤膜(10% HCl浸泡至少1h后用Milli-Q水洗净)过滤, 收集滤液于棕色玻璃瓶中冷冻避光保存。2007-09-12~2007-09-18, 在紧邻九龙江口的厦门大学海洋楼顶进行辐照培养实验。将2个水样的滤液解冻至室温后分装到洁净的50mL石英管中, 加盖密封, 每天接受太阳辐照6h(10:00~16:00), 同时设置对照组, 用铝箔完全包裹以避光, 与实验组同样接受日光照射。

荧光光谱分析在Varian Cary Eclipse荧光分光光度计上进行。激发光源为150W氙弧灯, PMT电压700V, 扫描速度1920nm $\cdot$ min<sup>-1</sup>, 激发和发射狭缝均为10nm, 扫描光谱进行仪器自动校正; 激发波长(Ex)范围220~450nm, 步长5nm, 发射波长(Em)范围230~600nm, 步长2nm。以Milli-Q水作空白。利用Surfer软件进行EEMs数据处理, 荧光强度以实测相对荧光强度单位(a.u.)表示<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40676046, 40776041), 国家“863”项目(2007AA091704)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划项目(2007)资助

作者简介: 程远月, 女, 1979年生, 厦门大学海洋与环境学院博士研究生 e-mail: farmoon1314@hotmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: wdguo@xmu.edu.cn

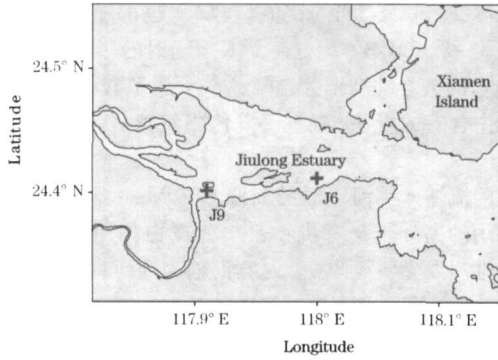


Fig 1 Map of sampling station

## 2 结果与讨论

### 2.1 河口 CDOM EEMs 特征

九龙江口 CDOM 荧光峰参照文献[1] 进行识别, 图 2 给出了主要受陆源河水输入控制的 J9 站 CDOM 在光漂白过程中的典型 EEMs。

Table 1 Major fluorophores of CDOM in original and photobleached water samples

Peak	Ex/Em/nm	Type
Humic like fluorescence peak		
A	~ 230/420	紫外类腐殖质, 少芳香性
C	~ 330/420	可见类腐殖质, 多芳香性
M	~ 295/396	类腐殖质, 海洋来源
Protein like fluorescence peak		
B	~ 270/306	类酪氨酸
T	~ 225/370	类色氨酸

J6 及 J9 的实验组与其相应的对照组水样中均观测到 2 类 5 个荧光峰, 分别是类腐殖质荧光峰 A, C 和 M 以及类蛋白质荧光峰 B 和 T (表 1)。2 个水样各荧光峰位置相同, 与文献报道河口高盐度海区才观测到类腐殖质荧光峰的蓝移一致<sup>[1]</sup>。此外, 2 个水样在光漂白过程中其荧光峰位置没有明显红移或蓝移, 说明光漂白不是引起河口区 CDOM 荧光峰位置发生移动的主要因素。

### 2.2 CDOM 荧光团的光漂白动力学

如图 3 所示, 在厦门湾所处的亚热带海域秋季太阳辐射作用下, 河口区中、低盐度表层海水 CDOM 的五种荧光团均发生明显的光漂白作用, 最初的 6h 各荧光峰强度降低的速率很快, 之后降低的程度逐渐趋缓。到 7 d 实验结束时, J9 和 J6 水样的荧光峰 A, C, M, B, T 的强度分别降低到初始值的 29%, 13%, 17%, 26%, 40% 及 38%, 25%, 31%, 48%, 43%, 其中指示陆源输入的荧光峰 C 的光漂白程度最大, 分别损失 87% 和 75%。不难看出, J9 水样的光漂白程度高于 J6, 河口区 CDOM 的吸收系数越高表明其含有的发色团越多<sup>[5]</sup>, J9 的吸收系数  $a_{355}$  ( $2.27 \text{ m}^{-1}$ ) 明显高于 J6 ( $1.61 \text{ m}^{-1}$ ), 因而其光漂白程度更高。2 个水样对照组的荧光峰强度在实验期间基本不变, 证实了实验组的光漂白确是由太阳

辐射所引起。

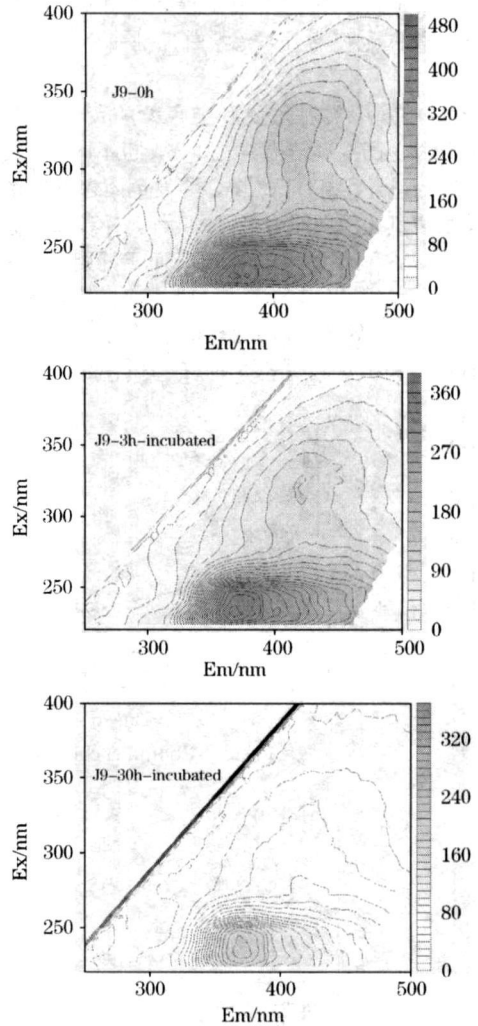


Fig 2 Typical EEMs spectra of low salinity J9 sample during photobleaching experiment exposed to natural sunlight in fall, 2007

文献报道表明, CDOM 的发色团和荧光团存在易漂白组分和难漂白组分<sup>[7, 12]</sup>, 前者降解速率快, 半衰期只有几天左右, 而后者降解速率慢, 半衰期可长达约 1 个月<sup>[7, 13, 14]</sup>。由图 2 可知, 厦门湾的 CDOM 也存在易漂白和难漂白两种组分, 且易漂白组分的半衰期比文献报道的还要短一些, 这与其所处的亚热带海域太阳辐射比温带海域更强相一致。CDOM 中易漂白荧光团及发色团的存在表明, CDOM 水样在采集后应立即避光保存, 否则将导致其荧光和吸收性质的损失。

### 2.3 CDOM 光漂白过程中荧光峰比值的变化

CDOM 不同荧光团的光漂白速率以及程度的差异 (图 3), 显然将引起各荧光峰强度的比值发生改变。如图 4 (a) 和 4(b) 所示, 与对照组相比, J6 和 J9 实验组荧光峰 T 与 C 之间的强度比值 ( $I_T/I_C$ ) 随辐射时间的增加均呈增加趋势, J6 从初始的 2.5 增加到 4 左右趋于稳定, 而 J9 在整个实验过程中一直呈增加趋势, 表明类腐殖质荧光峰 C 的光漂白程度高于类色氨酸荧光峰 T, 且光漂白导致含陆源发色团的

低盐度水样的  $I_T/I_C$  的增加幅度更大。由此可推断, 通常观测到的河口外海域类蛋白质荧光较类腐殖质荧光更强<sup>[15]</sup>, 除了生物因素的贡献<sup>[16]</sup>外, 光漂白也是一个必须考虑的重要因素。

由于 CDOM 中类腐殖质和类色氨酸荧光物质来源不同<sup>[17]</sup>, 且其发色团双键结构类型和数量也不同, 造成了它们光漂白能力的差异。相对而言, C 峰发色团含有较多的双键结构<sup>[18]</sup>, 所以其光漂白能力更强。此外, 对 C 峰光漂白起主要作用的是 UV-A 波段( $\sim 330$  nm), 而 T 峰则是 UV-C 波段( $\sim 225$  nm), 太阳辐射的 UV-A 波段明显强于 UV-C 波段<sup>[2]</sup>, 这无疑也是导致 C 峰光漂白程度高于 T 峰原因之一。

从图 4(c) 和 4(d) 可见, 与  $I_T/I_C$  类似, 2 个水样类腐殖

质荧光峰 A 和 C 之间的比值( $I_A/I_C$ )也都随辐照时间而增加, 显示荧光峰 C 较 A 更易受太阳辐射的影响。文献报道, 荧光峰 C 的芳香性高于荧光峰 A<sup>[18]</sup>, 腐殖酸的芳香性越高, 其分子中含有的羧基、羟基等发色团就越多, 也更容易发生光漂白<sup>[19]</sup>。

从河流输入到河口区的陆源 CDOM 主要是难于被生物降解利用的高分子量有机物<sup>[20]</sup>, 光漂白作用可导致这些有机物的性质发生明显改变, 是它们输入到河口近海后被清除的一个重要途径, 对河口近海碳的迁移循环有重要意义。此外, 光漂白无疑对输入到海洋的有机污染物也有一定的清除作用。

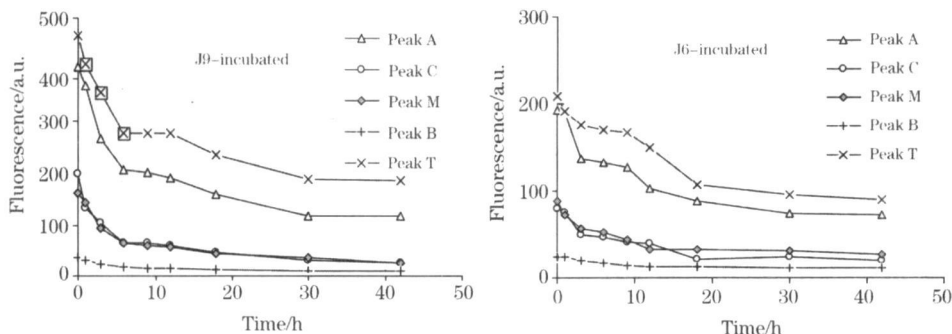


Fig. 3 Photobleaching curves of CDOM fluorophores of J6 and J9 samples

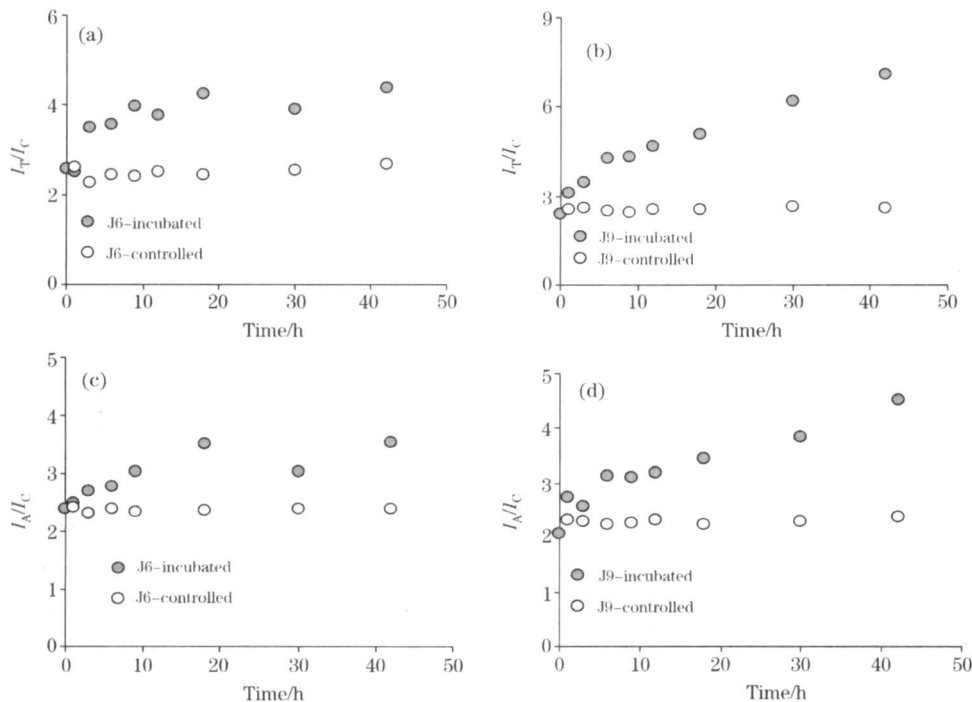


Fig. 4 Variations of fluorescence intensity ratios between peak T, C (a, b) and peak A, C (c, d) during natural solar radiation

### 3 结论

本文研究了厦门湾九龙江口中、低盐度区表层水样中有色溶解有机物在秋季日光辐照下的光化学漂白特性, 结果表

明类腐殖质和类蛋白质荧光团均被太阳辐射所光漂白, 导致其荧光强度不同程度地降低以及相互之间比值的改变, 说明光漂白是引起水环境中有机物性质发生改变及被清除的重要途径。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Coble P G. Marine Chemistry, 1996, 51: 325.
- [ 2 ] Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, et al. Marine Chemistry, 2007, 104: 227.
- [ 3 ] FU Ping qing, LIU Cong-qiang, WU Feng chang(傅平青, 刘丛强, 吴丰昌). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2024.
- [ 4 ] JIANG Fenghua, YANG Huang hao, LEE Frank Ser chun, et al(蒋凤华, 杨黄浩, 黎先春, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1765.
- [ 5 ] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. Marine Chemistry, 2007, 107: 356.
- [ 6 ] Kieber D J, McDaniel J, Mopper K. Nature, 1989, 341: 637.
- [ 7 ] Twardowski M S, Donaghay P L. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(C8): 3091.
- [ 8 ] Skoog A, Wedborg M, Fogelqvist E. Marine Chemistry, 1996, 55: 333.
- [ 9 ] Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A, et al. Nature, 1996, 381: 404.
- [ 10 ] Moran M A, Zepp R G. Limnology and Oceanography, 1997, 42(6): 1307.
- [ 11 ] FENG Sheng, ZHANG Yur lin, QIN Bo-qiang(冯 胜, 张运林, 秦伯强). China Environmental Science(中国环境科学), 2006, 26(4): 404.
- [ 12 ] Vodecek A, Blough N V, DeGrandpre, M D, et al. Limnology and Oceanography, 1997, 42(3): 674.
- [ 13 ] Nelson N B, Siegel D A, Michaels A F. Deep Sea Research, 1998, 45: 931.
- [ 14 ] Boss E, Pegau W S, Zaneveld J R V, et al. Journal of Geophysical Research, 2001, 106: 9499.
- [ 15 ] JI Naiyun, ZHAO Weihong, WANG Jiangtao, et al(季乃云, 赵卫红, 王江涛, 等). Chinese Journal of Environmental Science(环境科学), 2006, 27(2): 258.
- [ 16 ] Rochelle Newall E J, Fisher T R. Marine Chemistry, 2002, 77: 7.
- [ 17 ] Mopper K, Schultz C A. Marine Chemistry, 1993, 41: 229.
- [ 18 ] Kieber R J, Whitehead R F, Reid S N, et al. Journal of Atmospheric Chemistry, 2006, 54: 21.
- [ 19 ] Kulovaara M, Corin N, Backlund P, et al. Chemosphere, 1996, 33: 783.
- [ 20 ] Stedmon C A, Markager S, Bro R, et al. Marine Chemistry, 2003, 82: 239.

## Characterization of Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Xiamen Bay by Excitation Emission Matrix Spectroscopy

CHENG Yuanyue, GUO Weidong\*

State Key Laboratory of Marine Environmental Science (Xiamen University), College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** Fluorescence excitation emission matrix spectroscopy (EEMs) was applied to study the photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in two surface water samples from Xiamen Bay exposed to natural sunlight between 10:00-16:00 during September 12-18, 2007. Both samples were collected from the lower and middle salinity areas in Jiulong Estuary of Xiamen Bay, and then filtered by 0.2  $\mu\text{m}$  polycarbonate filters before the photobleaching incubation experiment. The results showed that three humic like (C, A, M) and two protein like (T, B) fluorescence peaks were observed in both samples, and the photobleaching didn't cause obvious shift of the positions of these fluorescence peaks. The fluorescence intensities of the five peaks decreased with the increase in irradiation time and peak C demonstrated the fastest photobleaching rate. The photobleaching rate of low salinity sample was higher than that of middle salinity sample, consistent with its higher content of chromophores. All the five fluorophores could be distinguished into labile and refractory components based on their photobleaching dynamics. The increase in the intensity ratios of peak T and C ( $I_T/I_C$ ) and peak T and C ( $I_A/I_C$ ) after irradiation suggested that photobleaching can cause obvious change of the properties of dissolved organic matter in seawater, and it may partly account for the dominance of the protein-like fluorescence relative to the humic like fluorescence in coastal area. The results suggest that EEMs was a useful tool to trace the transformation and removal processes of terrestrial CDOM entering the coastal regions.

**Keywords** Chromophoric dissolved organic matter (CDOM); Photobleaching; Excitation emission matrix spectroscopy (EEMs); Xiamen bay

\* Corresponding author

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)