

韩宇超, 郭卫东. 2009. 九龙江河口有色溶解有机物的三维荧光光谱特征 [J]. 环境科学学报, 29(3): 641–647
Han Y C, Guo W D. 2009. The fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the Jiulong River Estuary [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(3): 641–647

九龙江河口有色溶解有机物的三维荧光光谱特征

韩宇超^{1,2}, 郭卫东^{2*}

1 北京师范大学环境学院, 北京 100875
2 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005
收稿日期: 2008-05-08 修回日期: 2008-09-22 录用日期: 2009-01-12

摘要: 采用三维荧光光谱 (EEMs) 技术, 结合 EEMs 全光谱及特定光谱区荧光强度积分的方法, 研究了九龙江河口有色溶解有机物 (CDOM) 入海过程中在来源及性质上发生的变化特征, 并分析了河口外高盐度海区 CDOM 各荧光组分的垂直分布特征. 结果表明, 九龙江河口区 CDOM 含有类腐殖质荧光峰 A、C、M 以及类色氨酸荧光峰 T1、T2, 而在河口外高盐度海区还观测到类酪氨酸荧光峰 B. EEMs 总荧光强度积分值 (TOT) 可作为表征河口区 CDOM 浓度的一个良好指标, 且优于常规的单点荧光法. 从河端至外海, TOT 及 CDOM 各荧光团的荧光强度积分值 (IFI) 不断减小, 表明陆源输入为河口区 CDOM 的主要来源. 而在河口高盐度海区, 类蛋白质荧光团 T1、T2 在 TOT 中的比例不断升高, 显示了生物活动的贡献. 九龙江河口外高盐度站位中层各荧光峰尤其是类蛋白质荧光峰 (T1、T2、B) 强度高于表、底层, 反映了 CDOM 光化学反应和生物作用的共同影响. 沉积物间隙水中 C 峰极其微弱, 而类蛋白质荧光峰 T1、T2、B 却非常强烈, 反映了沉积物中微生物活动对蛋白质的显著降解作用.
关键词: 有色溶解有机物 (CDOM); 三维荧光光谱; 荧光团; 积分荧光; 九龙江口

文章编号: 0253-2468 (2009) 03-641-07 中图分类号: X522 文献标识码: A

The fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the Jiulong River Estuary

HAN Yuchao^{1,2}, GUO Weidong^{2,*}

1 School of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875
2 State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005

Received 8 May 2008 received in revised form 22 September 2008; accepted 12 January 2009

Abstract Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy (EEMs) was used to characterize the change in source and properties of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) during the mixing of freshwater and seawater in the Jiulong River Estuary. Both total integrated fluorescence intensity (TOT) and the Integrated Fluorescence Intensity (IFI) for every fluorophore were calculated in EEMs of CDOM. The vertical distribution of fluorescent CDOM components was also studied for a high salinity station out of the estuary (S station). Five fluorophores were found in CDOM from the Jiulong River estuary, including three humic-like fluorescence peaks (A, C, M) and two tryptophan-like fluorescence peaks (T1, T2), while an extra tyrosine-like peak was found in CDOM samples from the S station. The total integrated fluorescence intensity (TOT) of EEMs can be used as a good index for CDOM concentration, which is better than the traditional one-point fluorescence method. TOT and IFI of all fluorescent peaks decreased along the salinity gradient, suggesting that fluvial input was the primary source of CDOM in the estuary. In high salinity regions, the ratio of peak C to TOT decreased while the ratios of two protein-like fluorophores (T1 and T2) to TOT increased, indicating an obvious contribution of biological activity within this area. IFI of all fluorescent peaks, especially the protein-like fluorescence peaks (T1, T2, B) in the middle layer (18 m) of S station were higher than those from the surface layer (0.5 m) and bottom layer (35 m), suggesting that the vertical distribution of CDOM in this station were controlled by both CDOM photochemistry and biological activity. Peak C was weak in the EEMs of the sediment pore water collected in S station while peaks T1, T2 and B were all very strong, reflecting the significant degradation of protein materials by microbial activity in surface sediment.

Keywords Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM); EEMs; fluorophore; integrated fluorescence; Jiulong River Estuary

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40776041, 40676046, 40106007)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40776041, 40676046, 40106007)
作者简介: 韩宇超 (1981—), 男, 博士研究生, E-mail: hyc2006@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wdguo@xmu.edu.cn
Biography: HAN Yuchao (1981—), male, Ph.D. candidate, E-mail: hyc2006@gmail.com; * Corresponding author, E-mail: wdguo@xmu.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 引言 (Introduction)

有色溶解有机物 (CDOM) 是从河流输入到海洋中的溶解有机质的主要成分 (Rochelle-Newall *et al.*, 2002; Stedmon *et al.*, 2000; Guo *et al.*, 2007; Callahan *et al.*, 2004), 其化学组成非常复杂 (Kirk *et al.*, 1994). 在陆海相互作用的典型区域——河口区, 咸淡水的相互混合形成复杂的物理化学及生物学梯度变化特征 (Chester, 2000), 对这些组成复杂的有机质的迁移转化带来很大影响, 采用通常的有机碳总量分析手段难以深入揭示其内在的生物地球化学过程特征.

三维荧光光谱, 亦称激发发射矩阵光谱 (EEMs), 是近年来用于研究 CDOM 的一种新型光谱指纹分析技术 (Coble, 1996), 可方便快捷地揭示其中所含的类腐殖质和类蛋白质荧光团的组成信息 (王志刚等, 2006; Wu *et al.*, 2003). 利用 EEMs 技术分析河口区 CDOM 中这些荧光团的谱峰组成及荧光强度变化, 有助于从定性和定量 2 个角度同时探究 CDOM 在河口混合过程中其性质和浓度发生的变化特征及其控制因素和机制, 对于跟踪河口冲淡水的分布, 进而估计陆源物质输送 (如营养盐和污染物) 对海洋生态系的影响也有很大的参考价值. 但是, 国内采用 EEMs 方法在河口区开展的研究却很少 (Hong *et al.*, 2005).

本研究中以我国亚热带中小径流量河口的典型代表——九龙江口为例, 在国内率先采用 EEMs 全光谱及特定光谱区荧光强度积分的方法, 探讨了陆源 CDOM 与海洋 CDOM 荧光组分特征及其差异, 研究了 CDOM 各类荧光组分在河口区这一复杂的陆海相互作用界面的分布变化规律, 分析了 CDOM 在从陆地向海洋迁移过程中在来源及性质上发生的变化及其生物地球化学意义. 此外, 水体中 CDOM 的荧光特征研究多见于表层水体 (Hong *et al.*, 2005; 季乃云等, 2006; 蒋凤华等, 2007), 有关垂直分布的研究报道较少 (傅平青等, 2007), 本研究还对九龙江口外海高盐度站位 CDOM 垂直分布特征及主要控制因素进行了探讨.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品的采集与预处理

2.1.1 水样的采集与预处理 2005 年 11 月 26 日, 于九龙江河口区沿盐度梯度设置 11 个站位 (图

1), 分别采集表层水样. 为与河口区比较, 于 2005 年 7 月 16 日在河口区外的高盐度 (盐度 > 30.5) 海域 (图 1 中 S 站位) 采集表 (0.5m)、中 (18m) 及底层水样 (35m). 所有水样均于 4h 内带回实验室立即用孔径为 0.2 μ m 的 Millipore 聚碳酸酯滤膜 (10% 的 Milli-Q 盐酸溶液浸泡至少 1h 后用 Milli-Q 水充分淋洗) 过滤, 滤液置于 60cm³ 棕色玻璃瓶 (预先于马弗炉中 450℃ 灼烧 5h) 中冷冻保存待测.

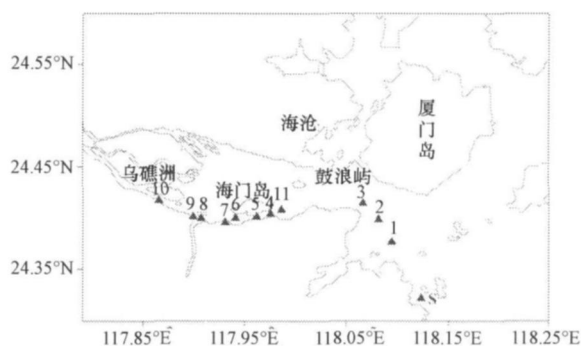


图 1 九龙江口及邻近海域采样站位图

Fig. 1 Sampling locations in the Jiulong River Estuary and adjacent sea area

2.1.2 沉积物间隙水的采集与预处理 2005 年 7 月 16 日用蚌式采泥器于 S 站位采集表层沉积物样品, 装于聚乙烯袋中, 密封带回实验室, 离心收集间隙水冷冻保存. 荧光测定前用 Milli-Q 水稀释 20 倍以避免荧光内过滤效应.

2.2 样品的测定

2.2.1 荧光测定 荧光分析使用岛津 RF-5301 荧光分光光度计, 配 1cm 石英液池. 光源选用 150W 氙弧灯, PMT 电压为 700V, 激发和发射狭缝宽度均设为 10nm, 扫描速度为 1300nm·min⁻¹. 冷冻样品取出后避光放置, 自然解冻至室温, 以 Milli-Q 水为空白. 初始激发波长 (λ_{ex}) 为 220nm 时, 发射波长 (λ_{em}) 的扫描范围为 230~450nm, 当 λ_{ex} 以 5nm 间隔依次递增至 450nm 时, λ_{em} 的扫描范围以 5nm 间隔逐次递增至 465~685nm. 运用 Surfer 软件绘制 CDOM 的三维荧光 (EEMs) 谱图. 选用激发波长和发射波长分别为 350nm 和 450nm 处的荧光强度值来表征水体中 CDOM 的相对含量, 以 QSU 单位表示 (Ferrari *et al.*, 1996; 郭卫东等, 2005).

EEMs 总荧光强度 (TOT) 及各荧光团荧光强度积分值 (IFI): 分别对三维荧光全光谱和各荧光团 (峰) 相应波长范围内的荧光强度进行积分 (Kowalczyk *et al.*, 2005), 积分范围见表 1.

表 1 各峰及 EEMs 全光谱荧光强度积分范围

Table 1 The integral ranges of each peak intensity and total fluorescence intensity in EEMs

荧光谱峰	荧光团	荧光强度积分范围
A	UV 类腐殖质	$\lambda_{Ex} = 235 \sim 250\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 415 \sim 445\text{nm}$, 1nm 间隔
C	Vis 类腐殖质 (陆源)	$\lambda_{Ex} = 315 \sim 355\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 415 \sim 445\text{nm}$, 1nm 间隔
M	Vis 类腐殖质 (海洋来源)	$\lambda_{Ex} = 290 \sim 310\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 370 \sim 420\text{nm}$, 1nm 间隔
T1	短波类色氨酸	$\lambda_{Ex} = 225 \sim 235\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 335 \sim 390\text{nm}$, 1nm 间隔
T2	长波类色氨酸	$\lambda_{Ex} = 260 \sim 285\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 320 \sim 350\text{nm}$, 1nm 间隔
B	类酪氨酸	$\lambda_{Ex} = 270 \sim 280\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = 305 \sim 310\text{nm}$, 1nm 间隔
TOT	—	$\lambda_{Ex} = 220 \sim 455\text{nm}$, 5nm 间隔; $\lambda_{Em} = (230 \sim 450\text{nm}, 1\text{nm 间隔})$ 至 $(465 \sim 685\text{nm}, 1\text{nm 间隔})$, 5nm 间隔

2.2.2 盐度测定 盐度测定采用银量滴定法, 详见《海洋调查规范》。

3 结果 (Results)

3.1 九龙江河口区 CDOM 的荧光团

如图 2 所示, 2005 年 11 月 26 日航次九龙江河口区 CDOM 共观测到 5 个荧光峰, 其中类腐殖质荧光峰 3 个, 即 A 峰、C 峰和 M 峰; 类蛋白质荧光峰 2 个, 即 T1 峰和 T2 峰, 均为类色氨酸荧光峰, 未观测

到类酪氨酸荧光峰。

3.2 TOT 与 CDOM 常规荧光强度之间的关系

图 3 为 CDOM 总荧光强度积分值 (TOT) 与其常规荧光强度 ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 350\text{nm}/450\text{nm}$) 表示的相对含量之间的关系图, 不难看出两者具有非常好的线性关系, R^2 为 0.992, 这为 TOT 应用于河口区 CDOM 的定量研究提供了可能。

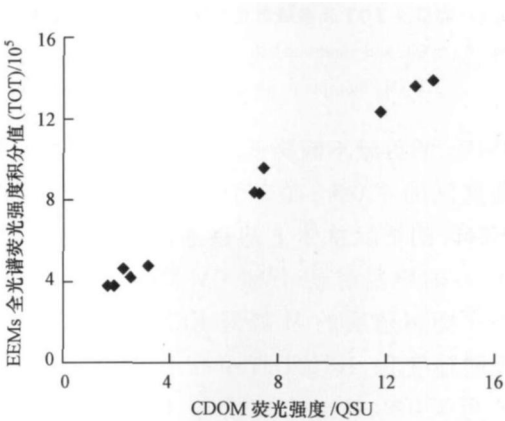


图 3 EEMs 全光谱荧光强度积分值 (TOT) 与 CDOM 荧光强度 ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 350\text{nm}/450\text{nm}$) 之间的关系

Fig 3 The relationship between TOT of EEMs and the fluorescence intensity ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 350\text{nm}/450\text{nm}$) of CDOM

3.3 河口 混合过程中 CDOM 荧光组分的变化

从图 4 可见, 从九龙江河口区河端到海端, TOT 及 CDOM 各荧光团 (A、C、M、T1、T2 峰) 的荧光强度积分值 (FI) 均大体呈减小趋势, 在中、低盐度区 (盐度 < 20), 线性减小趋势明显, 至高盐度区 (盐度 > 20), FI_A、FI_C、FI_M 变化不大, 而 FI_{T1}、FI_{T2} 及 TOT 均略有增加。在河端, C 峰的 FI 最高, 而在海端为 T1 峰。在各站位中, T2 峰的 FI 均小于其它荧光团, A、M 峰的 FI 的变化趋势几乎相同。

图 5 给出了河口区各荧光峰对 EEMs 贡献的变化, 从河端向外海, 随着盐度的不断增加, C 峰对整

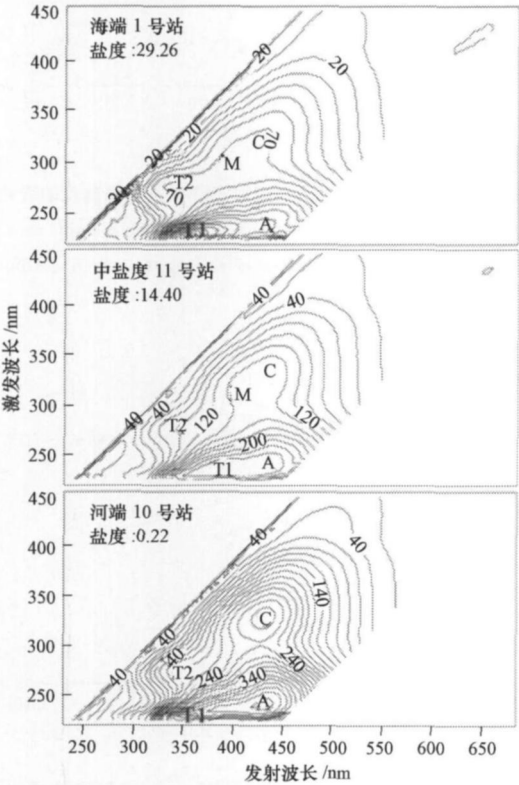


图 2 九龙江口高、中、低盐度站位 CDOM 的 EEMs (图中数据单位为相对荧光强度)

Fig 2 CDOM EEMs in the high salinity middle salinity and low salinity stations in the Jiulong estuary (data unit: relative fluorescence intensity)

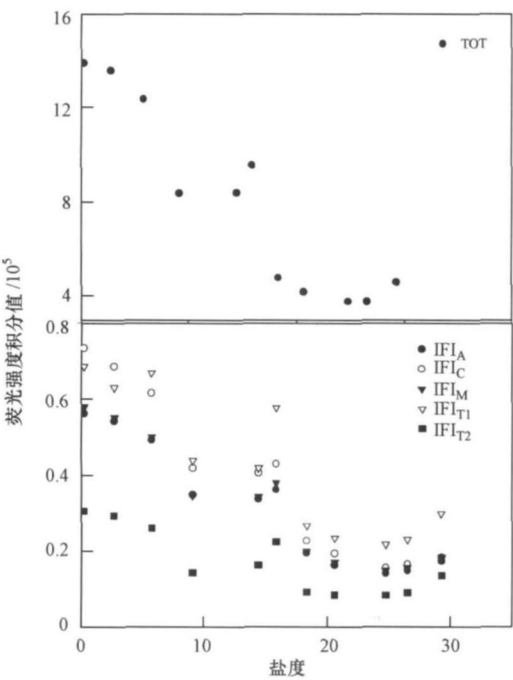


图 4 河口区 TOT 及各峰荧光强度积分值 IFI 随盐度的变化

Fig. 4 TOT and integrated fluorescence intensity (IFI) of each CDOM fluorophore along the estuarine salinity gradient

个 EEMs 的贡献不断降低, 从河端的 53% 一直降至高盐度区的 40%; 而 2 个类色氨酸峰 (T1、T2 峰) 对 EEMs 的贡献总体上却逐渐增加, 特别是在盐度高于 20 时增幅明显. 代表 UV 类腐殖质的 A 峰与代表海洋类腐殖质的 M 峰对 EEMs 的贡献随盐度升高无明显变化, IFI_A/TOT 介于 3.7% ~ 4.2% 之间, 均值为 4.0%, IFI_M/TOT 介于 4.0% ~ 4.2% 之间, 均值为 4.1%.

本文还进一步研究了各类腐殖质荧光峰 (A、C、M 峰) 在 TOT 中所占百分比 (IFI_A/TOT 、 IFI_C/TOT 、 IFI_M/TOT) 与类色氨酸荧光峰 (T1、T2 峰) 在 TOT 中所占百分比之和 ($IFI_{(T1+T2)}/TOT$) 之间的关系. 如图 6 所示, IFI_A/TOT 、 IFI_M/TOT 随 $IFI_{(T1+T2)}/TOT$ 的增加无明显变化, 而 IFI_C/TOT 则随着 $IFI_{(T1+T2)}/TOT$ 的增加逐渐降低, $IFI_C/TOT = -0.4267 + 0.0798 \times IFI_{(T1+T2)}/TOT$, R^2 为 0.864.

3.4 九龙江口外海高盐度站位 CDOM 的垂直分布特征

图 7 给出了九龙江口外海高盐度 S 站位 CDOM 荧光团的垂直分布情况. 该站位的荧光团比 2005 年 11 月 26 日河口区航次更为丰富, 除 A、B、M、T1、T2 峰外, 在表、中、底层水体均观测到 B 峰 (类酪氨酸荧光峰)、蛋白质荧光峰 (T1、T2、B 峰) 在中层最为

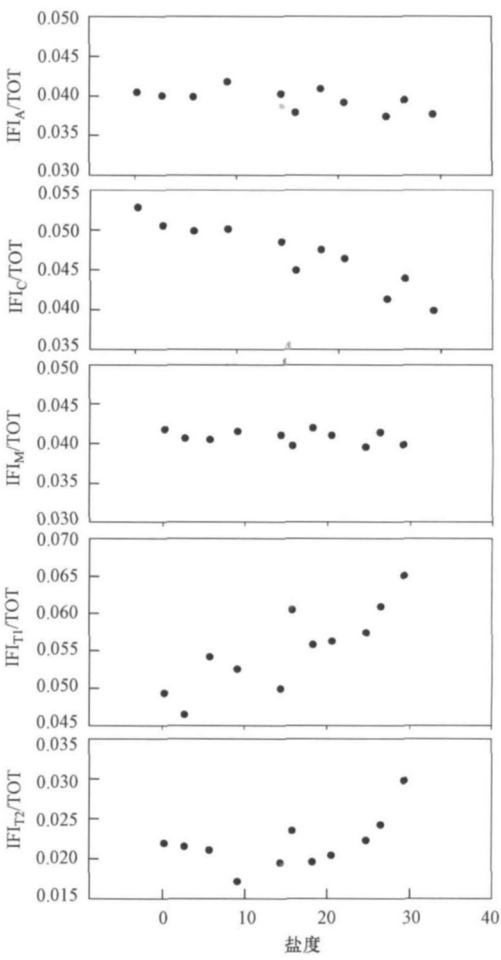


图 5 河口区 CDOM 各荧光峰对 EEMs 贡献随盐度的变化

Fig. 5 Percent contributions of each fluorescence peak intensity to the total fluorescence intensity along the estuarine salinity gradient

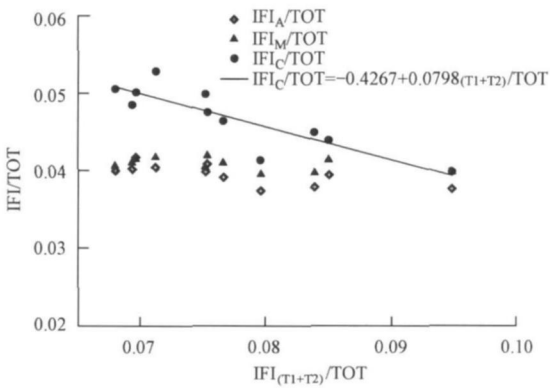


图 6 类腐殖质荧光峰 IFI/TOT 与 $IFI_{(T1+T2)}/TOT$ 之间的关系

Fig. 6 The relationship between the percent contribution of each humic-like fluorescence peak intensity to the total fluorescence and $IFI_{(T1+T2)}/TOT$

明显; 沉积物间隙水稀释 20 倍后所测得的 EEM s 中明显缺失 M 峰, C 峰也极其微弱, 而类蛋白质荧光峰 T1、T2 和 B 峰却非常强烈. 图 8 为 S 站位各荧光团荧光强度积分值 (FI) 随深度的变化情况. 从图中

可推断, 未稀释的间隙水中各峰 FI 远高于上覆水体, 水层分布则表现为中层 (18m) > 底层 (35m) > 表层 (0.5m) 的趋势.

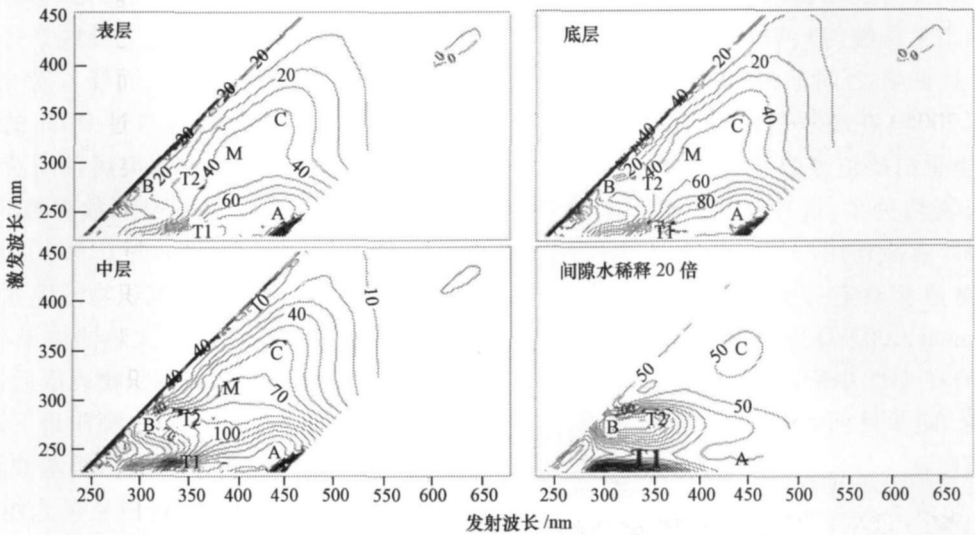


图 7 九龙江口高盐度站位 CDOM 三维荧光团的垂直分布 (图中数据单位为相对荧光强度)

Fig 7 Vertical distribution of the fluorophores of CDOM in the station outside the Jialong River estuary (data unit: relative fluorescence intensity)

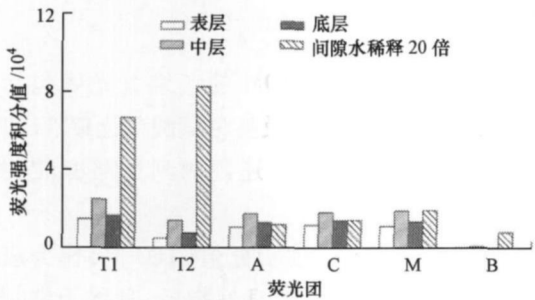


图 8 九龙江口高盐度站位 TOT 及各峰荧光强度积分值 FI 的垂直变化

Fig 8 The vertical change of the integrated fluorescence intensity (FI) of the CDOM fluorophores in the station outside the Jialong River estuary

4 讨论 (Discussion)

4.1 九龙江河口及口外海域 CDOM 荧光团的比较

在九龙江河口区共观测到 A、C、M、T1 和 T2 等 5 个荧光峰, 而在高盐度的口外海域 (S 站位), 除这些峰之外还观测到 B 峰, 并且在表、中、底层水体及沉积物间隙水中均有发现. Coble (1996) 对 Dabob 湾的研究也指出, B 峰仅发现于一些海水样品中, 河水样品中不存在此峰. 其原因应是在九龙江中、低盐度区, CDOM 中的陆源荧光峰信号强烈, 其肩峰掩盖

了 B 峰等荧光团, 使其不易被观测到.

4.2 TOT 在 CDOM 定量研究中的作用

EEM s 全光谱及特定光谱区荧光强度积分的方法 (Kowalczyk *et al.*, 2005) 是对整个 EEM s 及各荧光峰进行定量分析的一种手段, 有助于研究 CDOM 在河口迁移转化过程中各荧光团的变化. 图 3 表明, TOT 与 CDOM 单点 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 350\text{nm}/450\text{nm}$) 荧光强度表征的含量 (Ferrari *et al.*, 1996; 郭卫东等, 2005; Del Vecchio *et al.*, 2002) 之间具有很好的线性关系, 因此, TOT 也可作为河口区 CDOM 含量的新的可靠指标. 从统计角度看, 由于 TOT 为 CDOM 全光谱的积分值, CDOM 中的每个荧光团的贡献均有考虑, 而单点法仅考虑了 C 峰, 因此, 把 TOT 应用于河口区 CDOM 的定量化研究将更为准确可靠, 也为研究各荧光团对 EEM s 的贡献提供了可能.

4.3 河口混合过程中 CDOM 组成的变化

在九龙江口中、低盐度区, TOT 及 CDOM 各荧光团 (A、C、M、T1、T2 峰) 荧光强度积分值 (FI) 的线性减小, 表明在该区域主要受河水物理稀释作用的影响. 而到高盐度 (盐度 > 20) 区, 物理稀释作用的影响减弱, 生物活动的影响开始显现. 实验表明, 浮游植物生长可引起水体类蛋白质荧光的增加 (吴芳, 2005), 这应是高盐度海区 T1 和 T2 峰的 FI

乃至 TOT 还略有升高的主要原因 (图 4)。

随着盐度的升高, A、M 峰在 TOT 中所占的比例变化不大, 表明这 2 个荧光团在河口区的行为主要受水体的物理稀释混合控制。通常认为反映陆源输入的 C 峰所占的百分比不断降低, 相反与生物活动有密切关系的类色氨酸 (T1, T2) 所占比重则呈增加趋势 (图 5), 且两者之间呈现反比关系 (图 6)。Kowalczyk 等 (2005) 在波罗的海也观测到类似结果, 并解释为类蛋白质组分的增加与陆源类腐殖质组分的减少有密切关系, 这种解释显然过于牵强。由于高盐度海区絮凝作用已不明显, 而从河流输送入海的陆源腐殖质具有很强的光化学反应活性 (Hemes & Benner 2003; Osburn *et al.*, 2003; 郭卫东等, 2008), C 峰在 TOT 中所占比例的减少应与其光降解作用有关。而 T 峰所占比例的增加, 仍应是生物来源的贡献所致。

4.4 九龙江口外 S 站位 CDOM 垂直分布的控制因素

在九龙江河口区, 由于表层主要受控于陆源淡水输入, 而底层外海水占优势, 所以河口区 CDOM 浓度分布通常呈现表层高于底层的分布特征, 在夏季丰水期这种分层特征尤为明显 (郭卫东等, 2005)。但是, 从图 8 中不难发现, 河口外 S 站位 CDOM 的荧光强度分布表现出不同于河口低盐度区的垂直分布特征, 即类腐殖质荧光 (C、A、M 峰) 和类蛋白质荧光峰 (T1、T2、B 峰) 均表现为中层 (18m) > 底层 (35m) > 表层 (0.5m) (图 8), 这反映了 CDOM 光化学反应及生物活动的共同影响。

在 S 站位表层, 由于不受高浑浊度河水输入的影响, 水体透明度高, 采样又是在太阳紫外辐射非常强烈的夏季进行, 所以表层 CDOM 很容易发生光降解, 使一部分荧光被“漂白”掉 (Hemes & Benner 2003; 郭卫东等, 2008); 而在次表层, 初级生产比较活跃, 导致类蛋白质荧光峰显著增强。Chen 等 (2004) 在路易斯安娜海域也观测到类似的现象, 该海域次表层 (16~30m) 中的 CDOM 比表层 CDOM 在生物学上具有更大的活泼性, 且拥有强烈的类蛋白质荧光。

4.5 沉积物间隙水中 CDOM 的荧光谱峰特征

与上覆海水相比, S 站位沉积物间隙水中 CDOM 的 EEMs 表现出 2 点不同之处, 一是没有观察到类腐殖质荧光峰 M, 二是类蛋白质荧光信号相对于类腐殖质荧光信号非常强烈, 上覆海水中 FI_F / FI_T

FI_T 比值为 1.76, FI_F / FI_T 比值为 0.84, 而间隙水中 FI_F / FI_T 和 FI_F / FI_T 比值则只有 0.18 和 0.22, 表明沉积物的成岩作用对 CDOM 的荧光性质产生了重要影响。

Coble 等 (1998) 和 Burdige 等 (2004) 均指出, M 峰代表的荧光团相对较新, 它往往产生于海洋中新生成颗粒有机物的再矿化, 而峰 C 荧光团来自于较不活性的颗粒有机物, 或通过 DOM 的成岩降解作用形成。因此, 间隙水中的类腐殖质荧光团来自于沉积物中老化或降解的 DOM, 故观测不到峰 M。

Coble (1996)、Mayer 等 (1999) 和 Burdige 等 (2004) 都曾观测到表层沉积物间隙水中存在很强的类蛋白质荧光峰, 与本文观测结果一致。生物活动形成的有机质输入到沉积物表层后, 在细菌等微生物及生物细胞残留的蛋白酶作用下, 有机质中含有的大量蛋白质被水解释放出氨基酸组分, 导致类色氨酸及类酪氨酸等类蛋白质荧光组分浓度显著增加, 并使得 $FI_C / FI_{(T1+T2)}$ 及 FI_F / FI_b 比值显著降低。因此, 利用 EEMs 技术, 可有效揭示沉积物间隙水中溶解有机质的生物降解作用。

5 结论 (Conclusions)

1) 九龙江河口区 CDOM 的三维荧光峰包括类腐殖质荧光峰 A、C、M 以及类色氨酸荧光峰 T1、T2, 在口外高盐度海区样品中还观测到类酪氨酸荧光峰 B。

2) EEMs 总荧光强度积分值 (TOT) 可作为表征河口区 CDOM 浓度的一个良好指标, 且优于常规的单点荧光法。

3) 从河端至外海, 中、低盐度水体 (盐度 < 20) 中 TOT 及 CDOM 各荧光基团 (A、C、M、T1、T2 峰) 的荧光强度积分值 (FI) 呈线性减小, 表明陆源输入为河口区 CDOM 的主要来源。随着盐度的增加, C 峰所占比例不断减小而类蛋白质荧光峰 (T1、T2) 的比例则不断升高, 表明九龙江河口区越往外海, 生物活动对 CDOM 的 EEMs 贡献越大。

4) 九龙江口外高盐度站位中层 TOT 高于底层和表层, 且类腐殖质荧光峰 (A、C、M) 和类蛋白质荧光峰 (T1、T2、B) 在中层最为明显, 反映了 CDOM 光化学反应和生物活动的共同影响。沉积物间隙水 CDOM 稀释 20 倍后所测得的 EEMs 中明显缺失 M 峰, C 峰也极其微弱, 而类蛋白质荧光峰 T1、T2、B 峰却非常强烈, 反映了沉积物成岩作用过程对

CDOM 荧光性质的影响.

责任作者简介: 郭卫东 (1968—), 男, 教授, 主要从事海洋地球化学研究.

参考文献 (References):

- Burdige D J, Kline S W, Chen W H. 2004 Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters [J]. *Mar Chem*, 89: 289—311
- Callahan J, Dai M H, Chen R F, *et al*. 2004 Distribution of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, China [J]. *Mar Chem*, 89: 211—224
- Chen R F, Bissett R, Coble P, *et al*. 2004 Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight [J]. *Mar Chem*, 89: 257—272
- Chester R. 2000. *Marine Geochemistry* (2nd edn) [M]. Oxford: Blackwell Science, 26—27
- Coble P G. 1996 Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Mar Chem*, 51: 325—346
- Coble P G, Del Castillo C E, Bernard A. 1998 Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. *Deep-Sea Res II* 45: 2195—2223
- Del Vecchio R, Blough N V. 2002 Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling [J]. *Mar Chem*, 78(4): 231—253
- Ferrari G M, Dowell M D, Grossi S, *et al*. 1996 Relationship between optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the Southern Baltic Sea region [J]. *Mar Chem*, 55: 299—316
- 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 2007 高原湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性初步研究 [J]. *海洋与湖沼*, 38(6): 512—520
- Fu P Q, Wu F C, Liu C Q, *et al*. 2007. Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from Chinese highland lakes [J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica* 38(6): 512—520 (in Chinese)
- Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, *et al*. 2007 The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters [J]. *Mar Chem*, 107: 357—366
- 郭卫东, 夏恩琴, 韩宇超, 等. 2005 九龙江口 CDOM 的荧光特性研究 [J]. *海洋与湖沼*, 36(4): 349—357
- Guo W D, Xia E Q, Han Y C, *et al*. 2005 Fluorescent characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Jialong River Estuary [J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica* 36(4): 349—357 (in Chinese)
- 郭卫东, 程远月. 2008 天然日光辐照下河口区 CDOM 的光化学降解 [J]. *环境科学*, 29(6): 7—12
- Guo W D, Cheng Y Y, Wu F. 2008 Photodegradation of chromophoric dissolved organic matter from Jialong River Estuary under natural solar radiation [J]. *Environmental Science* 29(6): 7—12 (in Chinese)
- Hemes P J, Benner R. 2003. Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments [J]. *Journal of Geophysical Research* 108 (C9), 3291, doi: 10.1029/2002JC001421
- Hong H S, Wu J Y, Shang S L, *et al*. 2005 Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl Estuary [J]. *Mar Chem*, 97: 78—89
- 季乃云, 赵卫红, 王江涛, 等. 2006 胶州湾赤潮暴发水体中溶解有机物质荧光特征 [J]. *环境科学*, 27(2): 258—262
- Jin Y, Zhao W H, Wang J T, *et al*. 2006. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter during a gal bloom in Jiaozhou Bay [J]. *Environmental Science* 27(2): 258—262 (in Chinese)
- 蒋风华, 杨黄浩, 黎先春, 等. 2007 胶州湾海水溶解有机物三维荧光特征研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 27(9): 1765—1769
- Jiang F H, Yang H H, Li X C, *et al*. 2007. Excitation-emission matrix spectral property of dissolved organic matter in seawater of Jiaozhou Bay, China [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 27(9): 1765—1769 (in Chinese)
- Kirk J T O. 1994 *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems* (2nd edn) [M]. Cambridge: Cambridge Univ Press, 57—72
- Kowalczyk P, Ston-Egiert J, Cooper W J, *et al*. 2005. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Baltic Sea by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Mar Chem*, 96: 273—292
- Mayer L M, Schick L L, Loder T C. 1999 Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries [J]. *Mar Chem*, 64: 171—179
- Osburn C L, Morris D P. 2003. Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural waters [A]. In: Helbling E W, Zagarese H. *UV Effects in Aquatic Organisms and Ecosystems* vol 1 [C]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 187—209
- Rochelle-Newall E J, Fisher T R. 2002 Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay [J]. *Mar Chem*, 77: 23—41
- Stedmon C A, Mikkelsen S, Kaas H. 2000 Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal water [J]. *Estuar Coast Shelf Sci* 51: 267—278
- 王志刚, 刘文清, 李宏斌, 等. 2006 三维荧光光谱法分析巢湖 CDOM 的空间分布及其来源 [J]. *环境科学学报*, 26(2): 275—279
- Wang Z G, Liu W Q, Li H B, *et al*. 2006. Analysis of CDOM spatial distributions variations in Chaohu Lake and its sources by three dimensional fluorescence excitation-emission matrix [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(2): 275—279 (in Chinese)
- 吴芳. 2005 海洋溶解有机物的荧光特性及其生物影响因子研究 [D]. 厦门大学, 79—87
- Wu F. 2005 The Study on Fluorescent Characteristics of Marine Dissolved Organic Matter and Their Biological Controlling Factors [D]. Xiamen University, 79—87 (in Chinese)
- Wu F C, Evans R D, Dillon P J. 2003. Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence detection [J]. *Environ Sci Technol* 37: 3687—3693
- 中国国家技术监督局. 1992 GB12763.4-91 海洋调查规范 [S]. 北京: 中国标准出版社
- State Bureau of Technical Supervision 1992 GB 12763.4-91 Specification for oceanographic survey [S]. Beijing: China Standard Publishing House (in Chinese)