

珠江口磨刀门溶解有机物 CDOM 三维荧光光谱特征

肖红伟, 龙爱民, 孙羚晏

(中国科学院南海海洋研究所 热带海洋环境国家重点实验室, 广东 广州 510301)

摘要: 采用三维荧光对珠江口磨刀门夏秋季有色溶解有机物(CDOM)时空变化进行研究, 分析其组成及荧光强度。结果表明, CDOM 三维荧光峰谱包括 UV 类腐殖质 A、陆源 Vis 类腐殖质 C 和海源 Vis 类腐殖质 M, 以及类蛋白质 T。在入海过程中, 其组成未发生变化, 但其荧光强度随盐度增加逐渐减小, 反映了 CDOM 主要来源是陆源, 并且主要受海水物理稀释控制, 是一种典型的保守混合行为。在定点站位涨落潮周期中, CDOM 的荧光强度不仅受到海水稀释的作用, 表层水体 CDOM 受到紫外线的光降解作用, 同时中层水体 CDOM 受到浮游植物的影响, 反映了盐度、紫外线强度、生物活动对 CDOM 具有的共同影响。

关键词: 三维荧光光谱; T 峰; 荧光强度; 温度; 盐度; 紫外线

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)07-0041-06

溶解有机碳在全球海洋中是最大还原性碳库之一。有色溶解有机物(CDOM)代表溶解有机池的一部分, 能够吸收可见光及 UV-A 和 UV-B, 在海洋乃至全球的碳素生物地球化学循环中均起着不可或缺的关键作用^[1]。CDOM 化学组分非常复杂, 主要来源于陆地和水生生态系统植物的腐败^[2]。在河口和近海岸, CDOM 主要来源于陆地有机物, 如土地使用后的废水^[3], 因此了解 CDOM 分布和光谱特征能够更好的确定其来源及组成。一般情况下, 在河口和近海岸水体中, CDOM 是典型的保守混合行为, 其浓度随盐度的增加而减少^[4]。但是也有研究发现, 紫外线降解有机物, 河底底泥上翻水体提供有机物, 浮游植物产生有机物等, 都将影响 CDOM 的保守行为^[5]。

尽管珠江口的 CDOM 研究已有少数报道^[4, 6, 7], 但作为西江干流的入海口, 在珠江八大口门中, 输水量最大的磨刀门, 其 CDOM 却还未见报道。在我国大河口中, 磨刀门为典型的以河流作用为主的河口, 其径流作用强, 潮流作用相对较弱。随着区域经济及人口的进一步增长, 珠江磨刀门水道已成为江门、中山、珠海、澳门等城市重要的水源地。因此, 本研究利用夏秋季磨刀门水体不同时间的 CDOM 数据, 结合水体参数, 了解 CDOM 的组成及来源, 同时探讨其时空变化的规律及原因。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与预处理

2011 年 9 月 25 日在珠江口磨刀门设置 8 个站位(图

1), 每个站位采集表(1m)、中(底部深度的 1/2)、底(离底部 1 m)层水样; 2011 年 9 月 26 日 8:00 至 27 日 10:00 在 W5 号站位设置定点站位, 每隔 2 h 采集表(1 m)、中(底部深度的 1/2)、底(离底部 1 m)层水样 1 次。同时用 CTD 测定水深、温度、盐度。样品采集后立即用孔径为 0.2 μm 的聚碳酸酯滤膜过滤(10% HCl 浸泡 15 min 后用 Milli-Q 水洗净)过滤后装入 60 mL 洁净棕色瓶, 密封、

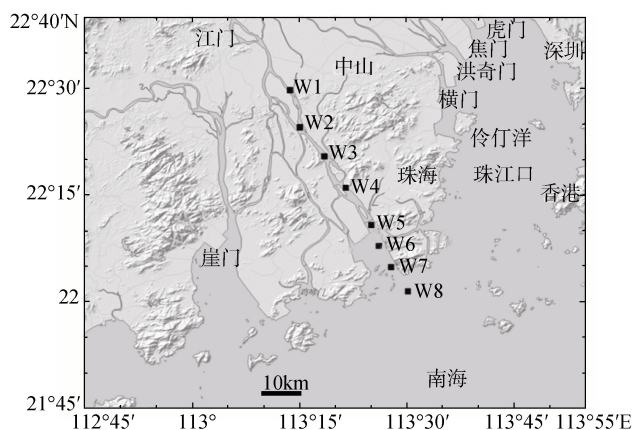


图 1 磨刀门 2011 年 9 月 25 日航次站位图

Fig.1 Sampling locations on Sep. 25 2011 in Madoamen Estuary

收稿日期: 2012-06-04; 修回日期: 2013-03-06

基金项目: 国家自然科学基金与广东省联合基金项目(U0933005); 国家自然科学基金项目(41203015); 国家重点基础研究计划“973”课题(2010CB951201)

作者简介: 肖红伟(1984-), 男, 江西于都人, 助理研究员, 博士, 从事海洋化学和地球化学研究, E-mail: xiaohw@scsio.ac.cn; 龙爱民, 通信作者, E-mail: longam@scsio.ac.cn

冷冻保存待测。紫外线 UV-B 强度用 IL-1700 Research Radiometer (International Light Inc., MA, USA) 测定。

1.2 CDOM 三维荧光光谱(EEMs)测定

冷冻样品取出后避光放置, 自然解冻至室温, 样品三维荧光光谱采用 PerkinElmer 公司的 LS-45 荧光光度计进行测定。仪器基本参数设置如下: 光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压为 700 V, 激发和发射单色仪的狭缝宽度均设为 10 nm, 扫描速度为 1000 nm/min, 扫描光谱进行仪器自动校正。激发波长(E_x)范围 200 ~ 600 nm, 步长 5 nm; 发射波长(E_m)范围为 210 ~ 750 nm, 步长 2 nm。以 Milli-Q 水作空白。同时记录当激发波长 $\lambda_{Ex}=350$ nm, 发射波长 $\lambda_{Em}=450$ nm 处的荧光强度, 并且用 QSU 单位来表示水样 CDOM 的相对含量。1QSU 为 $1 \mu\text{g/L}$ 硫酸奎宁(溶于 0.05 mol/L 硫酸溶液)在相同条件下($E_x/E_m=350/450$)测得的荧光强度^[8-9]。

2 结果与讨论

2.1 CDOM 的 EEMs 谱图

对本次所有样品 CDOM 的 EEMs 分析测定表明, 均表现出相似的 EEMs 谱图(图 2)。根据前人的研究结果^[3,10-11], 对 CDOM 的类型和来源进行区别和标记。在样品中主要发现 4 个荧光峰: 分别为 UV 类腐殖质 A、陆源 Vis 类腐殖质 C 和海源 Vis 类腐殖质 M, 以及类蛋白质 T。峰 A 是少芳香性的陆源腐殖质所产生的荧光信号, 峰 C 是较多芳香性的陆源腐殖质所产生的荧光信号^[12], 峰 M 代表了海源来源的腐殖质组成, 峰 T 是由有机颗粒物下沉时细菌降解产生的^[13]。类似的荧光峰也在珠江其他口门水体中发现^[4]。从图 3 中可以发现, 类蛋白质 T 在磨刀门水

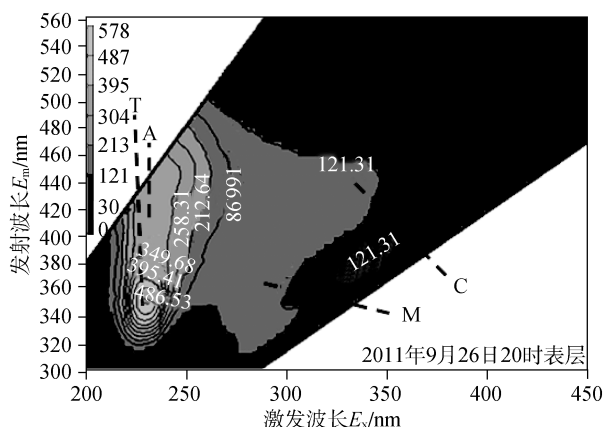


图2 CDOM 的 EEMs 谱图(图中数据单位为相对荧光强度)
Fig.2 EEMs of CDOM (data unit: relative fluorescence intensity)

体中是主要的贡献者, 而磨刀门水体中生物量较小, 因此认为 CDOM 可能主要来源于人为来源废水, 类似于动物养殖废水的荧光性质^[14]。而陆源或海源腐殖质相对较少。从而进一步反映了, 由于广东省经济的快速发展, 森林、农田和湿地迅速减少, 由植物降解产生的 CDOM 也减少^[6]。同时, 广东省 70% 以上的污染物进入珠江水体^[15], 而磨刀门沉积物中也发现近年有机碳氮等快速增加的现象^[16]。

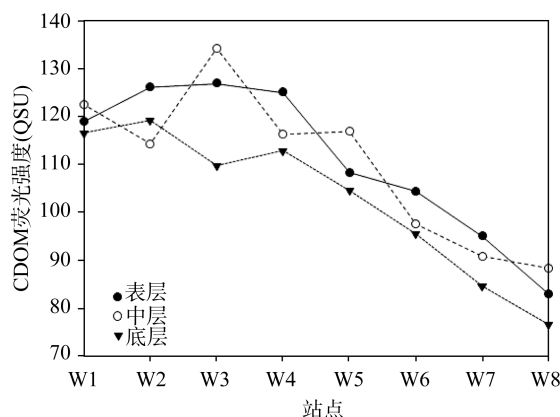


图3 不同站位荧光强度分布

Fig. 3 Distribution of relative fluorescence intensity at different stations

2.2 CDOM 空间分布规律

图 3 显示了从 W1 站点到 W8 站点表、中、底层水体 CDOM 相对荧光强度的横纵向空间变化趋势。纵向上, 所有站位基本呈现 CDOM 相对荧光强度表层水体 > 中层水体 > 底层水体, 表明表层水体主要受控于陆源淡水输入, 而底层受控于外海水输入, 密度较大的海水由底部向上游入侵。韩宇超也发现^[17], 九龙江河口区 CDOM 浓度呈现表层高于底层的分布特征。横向上, 在 W1 点和 W4 点之间变化较小, 在 W4 点和 W8 点之间呈线性减小, 这与珠江其他口门水体 CDOM 变化现象类似^[6-7]。所有站点不同层次水体 CDOM 相对荧光强度均与盐度明显的线性负相关关系, 指示了水体 CDOM 具有很好的保守混合行为, 主要受河海水物理稀释作用。这种关系也在很多河口发现^[6, 18-19], 反映了淡水是河口水体中 CDOM 的主要来源。同时也发现, 不同水深荧光强度随盐度变化系数不一样, 表层、中层、底层分别为: -1.78, -1.41, -1.35, 表明表层荧光强度随盐度变化较大, 中层次之, 而底层最小。

2.3 CDOM 时间分布规律

图 5 显示了 W5 站位定点水样 CDOM 荧光强度随时间的变化规律。表、中、底层变化 CDOM 荧光

强度变化规律基本一致, 两个峰值点分别出现 26 日 18 点和 27 日 4 点, 这与涨落潮时间基本一致, 反映了海水对 CDOM 浓度稀释作用。表层水体 CDOM 荧光强度随时间变化峰相对较多, 反映了表层水体 CDOM 干扰因素较底层多。定点 CDOM 荧光强度与盐度的线性关系(图 6)较不同站位 CDOM 荧光强度与盐度的线性关系(图 4)差, 反映了定点 CDOM 不仅

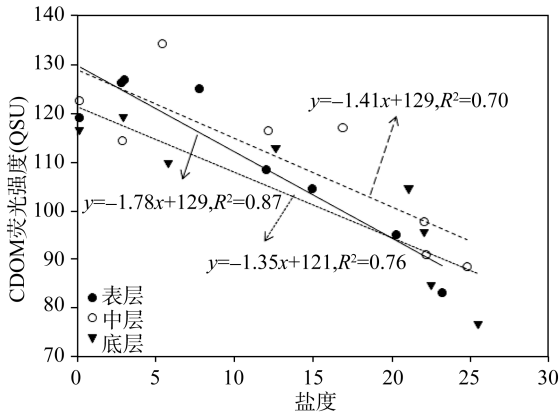


图 4 不同站位盐度和 CDOM 荧光强度的线性关系

Fig. 4 Fluorescence intensity versus salinity at different stations

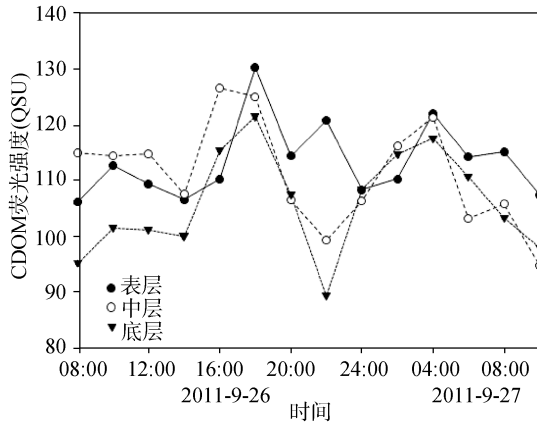


图 5 W5 站位 CDOM 荧光强度时间变化规律

Fig. 5 Fluorescence intensity changed with time at station W5

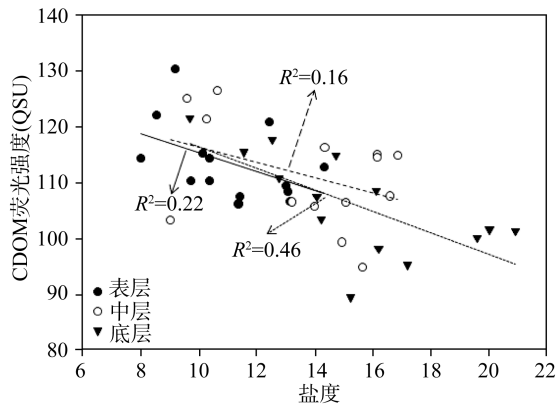


图 6 W5 定点站位荧光强度与盐度的关系

Fig. 6 Fluorescence intensity versus salinity at station W5

到海水的物理稀释作用, 还可能受到其他因素影响, 如, 微生物活动强度、紫外线强度等。底层 CDOM 荧光强度与盐度的线性关系相对较好, 表明底层主要受海水的物理稀释作用, 而微外线、微生物活动影响相对较小, 同时也反映了底泥的影响较小^[5]。

2.3.1 表层紫外线的影

CDOM 对紫外光具有较强的吸收, 对水体表层浮游植物的紫外损伤起着保护作用。同时 CDOM 又通过影响紫外辐射在水体中的穿透深度进而影响生态系统的结构与功能, 即通过光吸收调节水下有效光辐射, 影响浮游植物的光合作用和生态系统的初级生产。CDOM 发生光化学反应的物质基础是其含有大量对太阳辐射具有吸收性质的芳香双键结构(C=C, C=O 等)。CDOM 的这些发色团吸收光子能量后可产生直接或间接的光化学反应^[20]。由于 CDOM 的吸收随着波长减小而呈指数形式增加, 因此起主要作用的是紫外区的辐射, 尤其是 UV-B (280 ~ 320 nm) 和 UV-A (320 ~ 400 nm) 波段^[21]以及部分短波可见光波段^[22]。因此, CDOM 光化学反应主要发生在表层水体。前人研究了长期暴露光照下 CDOM 的光化学和细菌降解, 发现在暗中培养的 500 天期间, 浮游生物降解的 CDOM 的量与表层日光辐射一周降解的量相同, 可见表层 CDOM 光降解远比浮游生物的降解重要得多^[23]。从图 7 中可以看出, CDOM 白天的含量与紫外线 UV-B 强度存在明显的指数递减关系, 表明定点站位表层 CDOM 浓度的变化是由紫外线强度变化影响的。在夏秋季, 太阳紫外辐射较为强烈, 所以使表层 CDOM 很容易发生光降解^[24]。由于近岸水体污染较大, 紫外线 UV-B 在水体衰减较快, 一般情况下, 认为对较深水体影响较小^[25]。

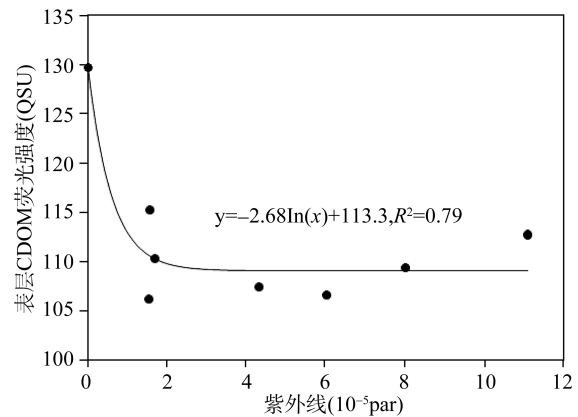


图 7 表层 CDOM 荧光强度与紫外线的关系

Fig. 7 Fluorescence intensity versus UV at surface water at station W5

2.3.2 初级生产力对中层 CDOM 的影响

而中层的 CDOM 除了海水稀释作用外, 由于大部分有害紫外线被表层水阻挡不能到达中层, 因此, 生物活动的影响开始显现, 浮游植物生长可引起水体类蛋白质荧光的增加。水体中浮游植物的生长主要受营养盐含量、水体温度和光照强度控制^[26-27]。W5 站位中层水体的营养盐物质丰富, 分别为, P:0.55 $\mu\text{mol/L}$, N:25.63 $\mu\text{mol/L}$, Si:7.02 $\mu\text{mol/L}$, 因此营养盐含量并不是影响浮游植物的主要因素。温度对大多数河口浮游植物光合作用和生长的影响类似, 当温度超过最适温度时浮游植物初级生产迅速下降, 一般浮游植物生长最适温度在 20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ ^[26, 28]。本次采样时白天的水体温度均超过 25 $^{\circ}\text{C}$, 因此水体温度越高, 浮游植物初级生产越低。在 9 月 26 日 8:00-14:00, T 峰荧光强度与水体温度呈现良好的负相关关系 ($R^2=0.58$)。从图 8 中可以看出, 在 9 月 26 日 8:00-16:00 及 9 月 27 日 8:00 和 10:00, 反映浮游植物指示的叶绿素 a 与 T 峰荧光强度具有较好的线性关系 ($R^2=0.45$), 指示了浮游植物生长对增加水体类蛋白质荧光具有较大的贡献。而两者在表层的线性关系较差 ($R^2<0.0001$), 说明表层水体 CDOM 的 T 峰荧光强度受到多重因素影响。从 26 日 16:00-27 日 6:00, T 峰荧光强度与盐度存在良好的负相关关系 ($R^2=0.54$), 说明从 26 日 16:00 及晚上的水体主要受海水稀释作用控制。对比 26 日 8:00-14:00 和 27 日 8:00-10:00, 也同样发现温度较高的 27 日, T 峰荧光强度较低。另外, 光照强度也对浮游植物初级生产产生作用, 但是其影响较水体温度小^[26]。

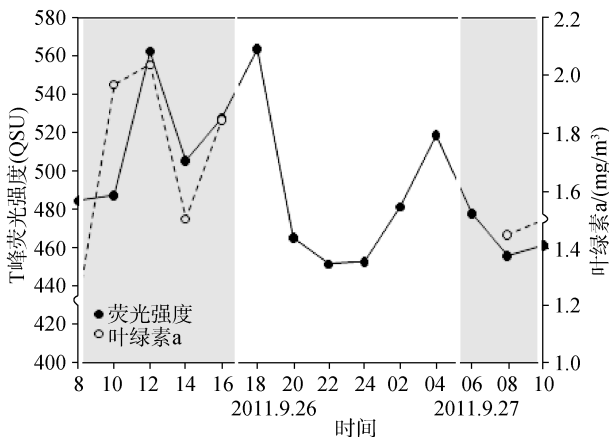


图 8 中层 T 峰荧光强度与叶绿素 a 变化规律

Fig.8 T-peak fluorescence intensity with Chlorophyll a changed with time at station W5

3 结论

(1) 珠江口磨刀门 CDOM 的三维荧光峰谱包括: UV 类腐殖质 A、陆源 Vis 类腐殖质 C 和海源 Vis 类腐殖质 M, 以及类蛋白质 T, 其中以类蛋白质 T 峰为主要峰, 说明 CDOM 主要来源于人为来源废水。

(2) 从河端至海端, 随着盐度的增加, CDOM 荧光强度逐渐减小, 表明陆源输入是河口区 CDOM 主要的主要来源, 并且主要受海水的物理稀释控制。

(3) CDOM 的荧光强度主要受海水的物理稀释影响, 但同时也受紫外线和浮游植物生长等多重因素的共同影响。

致谢: 感谢中国科学院南海海洋研究所周伟华提供叶绿素 a 的数据以及党爱翠、石荣贵在采样时提供的帮助, 感谢中国科学院地球化学研究所李晓东在英文摘要修改上提供的帮助。

参考文献:

- [1] Amon R M W, Benner R. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean[J]. Nature, 1994, 369: 549-552.
- [2] Kirk J T O. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 57-72.
- [3] Blough N V, Del Vecchio R. Chromophoric DOM in the coastal environment[M]. San Diego, CA: Academic Press, 2002. 509- 546.
- [4] Hong H, Wu J, Shang S, et al. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. Mar Chem, 2005, 97(1-2): 78-89.
- [5] Boss E, Pegau W S, Zaneveld J R, et al. Spatial and temporal variability of absorption by dissolved material at a continental shelf[J]. J Geophys Res, 2001, 106: 9499-9507.
- [6] Callahan J, Dai M, Chen R F, et al. Distribution of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, China[J]. Mar Chem, 2004, 89(1-4): 211-224.
- [7] Chen Z, Li Y, Pan J. Distributions of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, China[J]. Cont Shelf Res, 2004, 24(16): 1845-1856.

- [8] Chen R F, Bissett P, Coble P, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight[J]. *Mar Chem*, 2004, 89(1-4): 257-272.
- [9] Vodacek A, Hoge F E, Swift R N, et al. The use of in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters[J]. *Limnol Oceanogr*, 1995: 411-415.
- [10] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Mar Chem*, 1996, 51(4): 325-346.
- [11] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon[J]. *Deep-Sea Res PT II*, 1998, 45(10-11): 2195-2223.
- [12] 程远月, 郭卫东, 龙爱民, 等. 利用三维荧光光谱和吸收光谱研究雨水中 CDOM 的光学特性[J]. *光谱学与光谱分析*. 2010, 9: 2413-2416.
- [13] Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M, et al. Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy[J]. *Mar Chem*, 1999, 66(1-2): 35-51.
- [14] Baker A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. *Water Res*, 2002, 36(1): 189-195.
- [15] 逢勇, 李毓湘. 珠江三角洲污染物对东四口门通量影响分析[J]. *河海大学学报: 自然科学版*, 2001, 29(4): 50-55.
- [16] 贾国东, 彭平安, 傅家谟. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录[J]. *第四纪研究*, 2002, 22(2): 158-165.
- [17] 韩宇超, 郭卫东. 河口区有色溶解有机物 (CDOM) 三维荧光光谱的影响因素[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1646-1653.
- [18] Ferrari G M, Dowell M D. CDOM absorption characteristics with relation to fluorescence and salinity in coastal areas of the southern Baltic Sea[J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 1998, 47(1): 91-105.
- [19] Green S A, Blough N V. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters[J]. *Limnol Oceanogr*, 1994, 39(8): 1903-1916.
- [20] Osburn C L, Morris D P. Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural water waters[A]. In: Helbling E W, Zagarese H. *UV Effects in Aquatic Organisms and Ecosystems*, vol. 1[C]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003, 187-209.
- [21] Zepp R G, Callaghan T V, Erickson D J. Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles[J]. *J Photoch Photobio B*, 1998, 46(1-3): 69-82.
- [22] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter[J]. *Limnol Oceanogr*, 1997, 42(6): 1307-1316.
- [23] Vahatalo A V, Wetzel R G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures[J]. *Mar Chem.*, 2004, 89(1-4): 313-326.
- [24] 郭卫东, 程远月. 天然日光辐照下河口区 CDOM 的光化学降解[J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1463-1468.
- [25] 张运林, 秦伯强, 朱广伟, 等. 长江中下游浅水湖泊紫外辐射的衰减[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(4): 445-449.
- [26] 蔡后建, 陈宇炜, 蔡启铭. 太湖梅梁湾口浮游植物初级生产力及其相关因素关系的研究[J]. *湖泊科学*, 1994, 6(4): 340-347.
- [27] 郭沛涌, 沈焕庭. 河口浮游植物生态学研究进展[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(1): 139-142.
- [28] Goldman J C. Temperature effects on steady-state growth, phosphorus uptake, and the chemical composition of a marine phytoplankter[J]. *Microb Ecol*, 1979, 5(3): 153-166.

The fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of CDOM in Modaomen Estuary of the Pearl River

XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, SUN Ling-yan

(State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

Received: Jun.,4,2012

Key words: EEMs; T peak; fluorescence intensity; temperature; salinity; UV

Abstract: The composition and fluorescence intensity of CDOM at Modaomen Estuary of the Pearl River were analyzed with EEMs method in summer-autumn, 2011. The results indicated that EEMs include UV humic-like A, visible-terrestrial humic-like C, visible-marine humic-like M, and tryptophan-like T. During the CDOM transporting into the sea, the fluorescence intensity of CDOM decreased with increased salinity but its composition little changed, reflecting the major source of CDOM resulted from terrestrial and its fluorescence intensity controlled by physical dilution which is a typical conservative mixing behavior. During the period of flooding and ebbing at fixed observation station, the fluorescence intensity of CDOM was not only controlled by physical dilution of seawater, but also controlled by UV light in surface water and more controlled by phytoplankton in middle-level water, suggesting that the characteristics of CDOM were affected by salinity, UV light and bio-activities together.

(本文编辑: 康亦兼)