

2011 年夏季胶州湾表层溶解有机物荧光特征的时空变化

鲁景亮^{1,2}, 孙松^{1,3}, 张光涛³, 赵增霞³

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 山东胶州湾海洋生态系统 国家野外科学观测研究站, 山东 青岛 266071)

摘要: 利用三维荧光光谱技术(EEMs)结合平行因子分析(PARAFAC)的方法, 对 2011 年 8 月至 9 月胶州湾表层海水溶解有机物荧光特征的时间与空间变化进行了研究。PARAFAC 模型共鉴别出四个荧光组分: 类蛋白质荧光组分(C1), 陆源类腐殖质荧光组分(C2, C4)和海源类腐殖质荧光组分(C3)。类蛋白组分在调查期间的荧光强度最强(0.14 ± 0.06), 其余三个组分荧光强度相近(0.07 ± 0.02 , 0.09 ± 0.02 , 0.05 ± 0.02)。这四种组分在 8 月下旬多雨期和 9 月上旬受径流影响的时期荧光强度较高, 在 9 月下旬雨季影响消退后荧光强度显著降低。研究表明各组分荧光强度总体上与叶绿素 *a* 浓度显著正相关, 与盐度负相关, 说明胶州湾夏季 FDOM 浓度主要受降雨引发的生物活动影响。

关键词: 溶解有机物(DOM); 荧光特征; 三维荧光光谱技术(EEMs); 胶州湾

中图分类号: P734.3, O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)04-0001-06

doi: 10.11759/hyhx20130325001

溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)在海洋中大量存在并且组成复杂。DOM 的总量可以通过溶解有机碳含量来表示, 但具体组成仅有少量能够被量化, 因此其动态变化难以直观表示。荧光溶解有机物(fluorescent dissolved organic matter, FDOM)是 DOM 中能够吸收光能并且发射荧光的物质^[1-2]。不同的荧光组分可以通过三维荧光光谱技术(excitation-emission matrix spectroscopy, EEMs)结合平行因子分析法(parallel factor analysis, PARAFAC)区分。由于不同的荧光组分对应不同来源的类腐殖质和类蛋白质, 对这些荧光组分的解析则可以用来跟踪不同 DOM 组成和存量的动态变化^[3]。

浮游植物是海洋 DOM 最重要的来源, 在生长、被微生物利用和被动物摄食等过程中都能向水体中释放 DOM。尽管陆源输入只占海洋 DOM 总量的 0.7%~2.4%, 但是在沿岸区域河流的输入作用显著^[4]。同时, 陆源营养盐输入也会激发浮游植物生长, 而类蛋白荧光特征与浮游植物量有一定的关系。在地中海等海域关于 FDOM 周年变化的研究中, 降雨、水团混合、营养盐限制等都会影响 FDOM 组成和含量的季节变化^[5-6]。降雨引起的生态系统响应时间较短, 波动幅度较大, 但是目前还没有通过 FDOM 的季节内变化研究降雨影响的案例。

胶州湾是半封闭的海湾, 周边入海河流有十几

条, 径流量较大的有大沽河和洋河, 湾内生物生产力和生物群落多样性高, 造成胶州湾 DOM 组成比较复杂。本文利用胶州湾夏季高频率现场调查航次, 通过三维荧光光谱结合平行因子分析法对胶州湾海水溶解有机物的荧光特征进行了分析和鉴别, 旨在描述其在雨季的时空变化规律, 讨论不同来源的 FDOM 与环境因子之间的关系。

1 材料与方法

1.1 样品采集和处理

海水样品于 2011 年 8 月 19 日—9 月 30 日(每周周二、周五)期间采集自胶州湾, 采样站位见图 1。各站点采用 Niskon 采水器获取表层水样, 水样在船上实验室使用灼烧过的 GF/F 滤膜(450°C, 4 h)低压抽滤, 收集滤液于盐酸预洗并灼烧过的棕色 125 mL 玻璃小瓶(450°C, 4 h), 保存于冰桶带回实验室, -20°C 冷冻保存, 用于荧光光谱的测定。

逐日降雨量、叶绿素 *a* 和盐度由胶州湾海洋生态系统国家野外科学观测研究站同步测定。

收稿日期: 2013-03-25; 修回日期: 2013-06-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB403601); 海洋公益性行业科研专项经费项目(201205018)

作者简介: 鲁景亮(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境工程; 孙松, 通信作者, 博士, 研究员, E-mail: sunsong@qdio.ac.cn

逐日降雨量: 使用胶州湾生态站 MILOS-52 自动气象站资料。

叶绿素测定方法: 取海水样品 500 mL, 使用直径 25 mm 的 Whatman GF/F 滤膜低压过滤, 冷冻保存滤膜。采用萃取荧光法, 使用 Turner Design Model-10 荧光光度计测定, 计算叶绿素 *a* 浓度。

盐度测定: 现场调查时, 使用便携式 CTD(型号: AAQ1183-1F)同步测定, 选取表层 1 m 内水柱平均值作为盐度数值。

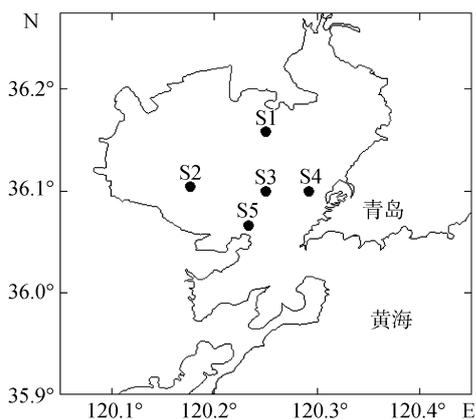


图 1 胶州湾取样站位图

Fig.1 Map of the sampling stations in the Jiaozhou Bay

1.2 样品测定与分析

使用 HITACHI F-4500 型荧光分光光度计测定样品三维荧光光谱。采用 3-D Scan 模式, 激发波长 (E_x)220~450 nm, 发射波长 (E_m)250~600 nm, 激发与发射狭缝均为 5 nm, 扫描速度 12 000 nm/min。

水的拉曼散射和瑞利散射对三维荧光光谱影响较大, 本研究采用将瑞利散射区域数据置 0, 以 Milli-Q 超纯水做空白消除拉曼散射的做法。使用 Milli-Q 超纯水在 $E_x=350$ nm 处的拉曼峰面积做标准, 对得到的荧光数据进行标准化, 得到的荧光强度单位以拉曼单位 (RU, nm^{-1}) 表示^[7]。

使用 matlab2010b 和 DOMfluor 结合平行因子分析法分析三维荧光光谱, 计算各个荧光组分的数据^[8]。统计分析采用 SPSS 20 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 环境特征

在调查的两个月内, 8 月份降雨较多(图 2a), 从逐日降雨量上可以看到 3 次明显的降雨过程。进入 9 月后降雨明显减少, 只有 1 次明显的降雨过程,

并且雨量较小。最高降雨量分别出现于 8 月 28 日 (35.2 mm/d) 和 8 月 20 日 (35 mm/d)。从盐度上看, 只有 S2 和 S5 站变化较大, 变化范围为 23.74~29.74、26.15~30.20, S1, S3 和 S4 站位在调查期间海水盐度变化不大, 波动范围 28.96~30.59。两站位盐度分别在 8 月 30 日与 9 月 2 日出现低值, 与同期降雨量的高值期略有不同, 说明两站位的盐度可能受到降雨后地表径流的影响较大(图 2b)。

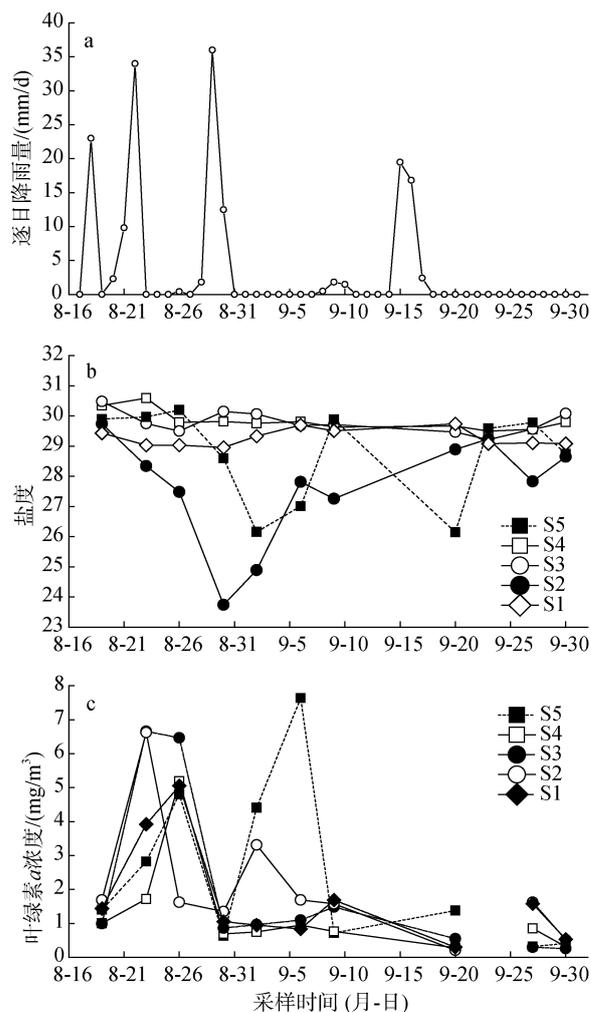


图 2 胶州湾逐日降雨量及 5 个调查站位叶绿素 *a* 浓度和盐度变化

Fig.2 The changes of daily precipitation, concentrations of chlorophyll *a* and salinity at 5 stations

与此对应, 叶绿素 *a* 浓度在 8 月下旬(8 月 19 日—8 月 29 日)和 9 月上旬(8 月 30 日—9 月 9 日)分别出现两个高峰(图 2c), 9 月中、下旬(9 月 20 日—9 月 30 日)总体较低 ($P < 0.05$)。8 月 21 日—8 月 30 日之间, 虽然浓度峰值期略有不同, 但所有站位均有明显的浮游植物水华过程; 9 月上旬只有 S2 和 S5 站叶绿素 *a* 浓度有显

著升高。在两个水华过程之间的 8 月 30 日, 出现一个统一的低峰, 平均值为 $(0.92 \pm 0.24)\text{mg}/\text{m}^3$ 。叶绿素 *a* 在雨季期间平均浓度为 $(2.42 \pm 2.02)\text{mg}/\text{m}^3$, 在 S2 站, S3 站和 S5 站分别出现了 $6.62 \text{ mg}/\text{m}^3$, $6.66 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $7.64 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的高值, 在夏季末则降低到 $(0.63 \pm 0.46)\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.2 FDOM 荧光峰位置与强度

利用 PARAFAC 模型对胶州湾海水样品的三维荧光光谱图进行解析, 共鉴别出 4 种荧光组分, 分别为 C1(285, 235/330)、C2(270, 360/465)、C3(315, 245/410)、C4(315/525)。根据早期相关文献中最大激

发/发射波长与荧光组分性质的关系, 分析了上述 4 个组分的来源(表 1)。

C1 组分包含高、低激发波长的类色氨酸与类酪氨酸荧光峰, 具有典型的类蛋白质荧光特征。早期在关于黑海和阿拉伯海溶解有机物的研究中已经有该组分的报道^[1-3]。该组分一般被认为与生物活动密切相关, 浮游植物培养的实验中都发现类蛋白质荧光的增加^[13-14]。C1 组分在调查期间荧光强度最强, 变化也最明显, 荧光强度平均值 0.14 ± 0.06 (图 3)。

表 1 应用平行因子分析法鉴别出的四种组分的光谱学特征

Tab.1 Spectral characteristic of 4 components identified by the PARAFAC

荧光组分	$E_{x_{max}}/E_{m_{max}}(\text{nm})$	荧光峰 $E_x/E_m(\text{nm})$	荧光类型	参考文献
C1	285, 235/331	B: 270-280/300-310 D: 220-230/300-310 T: 270-280/320-350 S: 220-230/320-350	类蛋白质荧光	[1-3]
C2	270, 360/465	A: 230-260/380-480 C: 320-360/420-480	陆源类腐殖质荧光	[2, 3, 9]
C3	315, 245/410	M: 290-320/380-420	海源类腐殖质荧光	[2, 10-11]
C4	315/525	C: 390/509	陆源类腐殖质荧光	[10-12]

注: B、D 代表高、低激发波长处类酪氨酸荧光, T、S 代表高、低激发波长处类色氨酸荧光峰, A、C 代表陆源类腐殖质荧光峰, M 代表海源类腐殖质荧光峰

C2 组分和 C4 组分包含一些 UV 类腐殖质峰与 Vis 类腐殖质峰。墨西哥湾的研究中发现类似的荧光组分可能是由密西西比河径流输入^[9], 而在一些靠近海岸的水环境中也发现类似组分^[12], 证明该组分可能受到陆源径流的影响。在本研究中荧光强度较低, 荧光强度相对稳定, 分别为 0.07 ± 0.02 和 0.05 ± 0.02 (图 3)。

C3 组分的荧光强度为 0.09 ± 0.02 (图 3), 荧光强度相对稳定, 与一些开放海域和封闭海湾发现的荧光组分(290~320/380~420)相似^[2, 11], 来源可能是现场生物活动。室内实验则证实该组分荧光强度与细菌生物量相关, 该类腐殖质荧光物质的产生与细菌活动有密切关系^[15]。

2.3 各组分荧光强度的时间变化

将采样时间划分为 3 个阶段, 8 月下旬、9 月上旬和 9 月下旬, 可以看出各组分的荧光强度具有明显的季节内变化(图 4)。全部 4 个组分在夏末(9 月下旬)强度均显著低于 8 月下旬和 9 月上旬($P < 0.01$), 这

种趋势与叶绿素 *a* 浓度的变化趋势一致。在 8 月下旬降雨过程最为密集, 叶绿素浓度在所有站点均显著增加(图 2c)。尽管 9 月上旬没有明显的降雨过程, 但是从盐度上看仍有淡水输入, 并且在局部引起了叶绿素 *a* 浓度升高。

C1 组分随时间变化比较明显(图 3), 在 5 个站点均出现上升然后下降的趋势, C1 组分在 S3 站的高峰值出现于 8 月 26 日, 其他站点在 8 月 30 日—9 月 9 日期间内出现峰值。C2、C3 和 C4 组分随时间波动幅度较小, 仅在 S2 站, 8 月 30 日时, 这三种组分出现较为明显的高值, 分别为 0.148, 0.182, 0.118。

从所有观测数据来看, 4 种组分荧光强度与叶绿素 *a* 浓度和盐度分别表现出显著的正、负相关关系(表 2), 说明降雨和径流输入是引发 FDOM 浓度变化的重要原因。叶绿素 *a* 高浓度期间, 类蛋白组分也出现了相应的高值, 这与 De Souza Sierra 报道^[15]的赤潮水体中溶解有机物有较强的类蛋白荧光相一致。但是, 类蛋白荧光强度的最高值和叶绿素 *a* 浓度的峰值之间并没有严格的对应关系。原因在于, 生物对

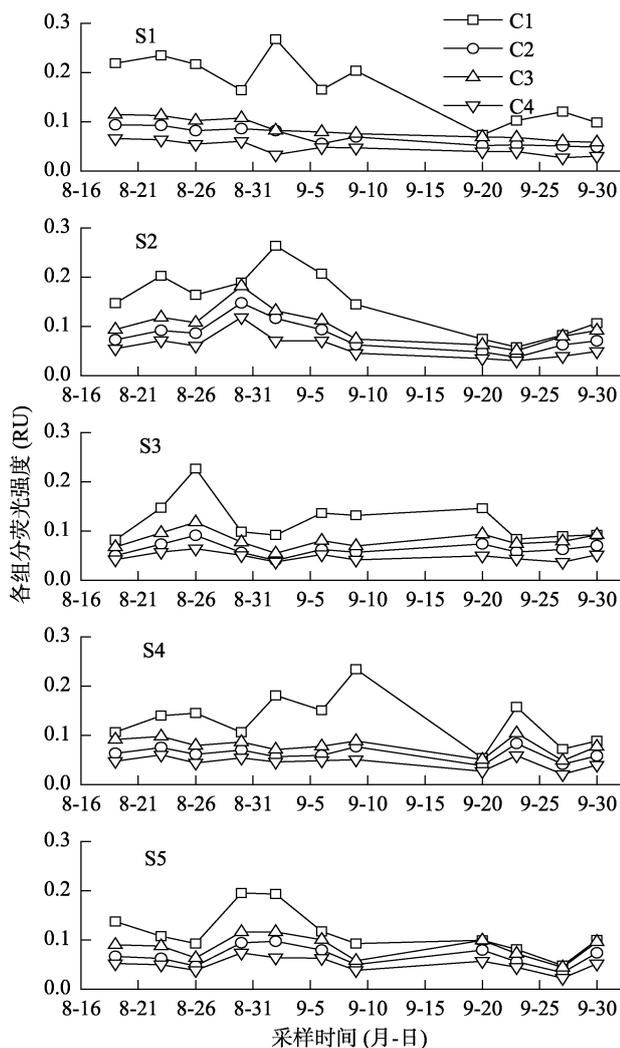


图3 荧光强度随时间变化

Fig. 3 The changes of each component of fluorescence during the investigation periods

类蛋白类 DOM 的释放不仅与生物量有关,而且受到不同发育阶段的影响。历史调查及文献中,无论是现场测定或者室内培养,均发现荧光强度并不随浮游植物生物量的增加而显著增加,在浮游植物的稳定期和衰亡期则发现荧光强度的显著增加^[16-18]。闫丽红在长江口区域的研究表明荧光强度与盐度呈负相关^[19]。在本研究中,盐度变化较大的 S2 站,8 月 30

表 2 各荧光组分与叶绿素 *a* 和盐度的相关性(N=55)

Tab.2 The relationship between the fluorescence intensity and chlorophyll *a* and salinity (N=55)

环境因子	荧光组分 C1		荧光组分 C2		荧光组分 C3		荧光组分 C4	
	<i>r</i>	<i>P</i>	<i>r</i>	<i>P</i>	<i>r</i>	<i>P</i>	<i>r</i>	<i>P</i>
叶绿素 <i>a</i>	0.530**	0.000	0.454**	0.001	0.482**	0.000	0.497**	0.000
盐度	-0.334*	0.013	-0.511**	0.000	-0.445**	0.001	-0.341*	0.011

注: *r* 表示相关系数; *P* 表示显著性水平概率值; **表示显著性水平在 0.01; *表示显著性水平在 0.05

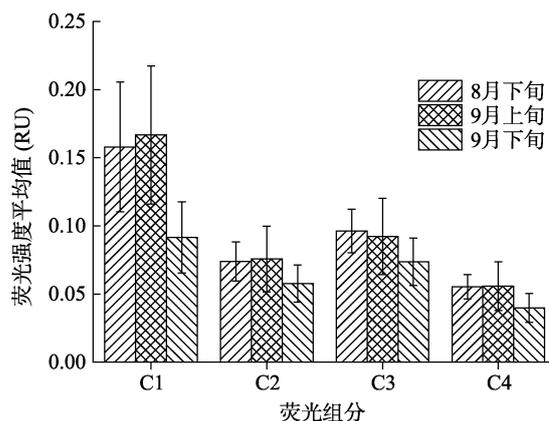


图 4 四种组分在不同时间段内荧光强度值

Fig. 4 The average fluorescence intensity of four components in different period

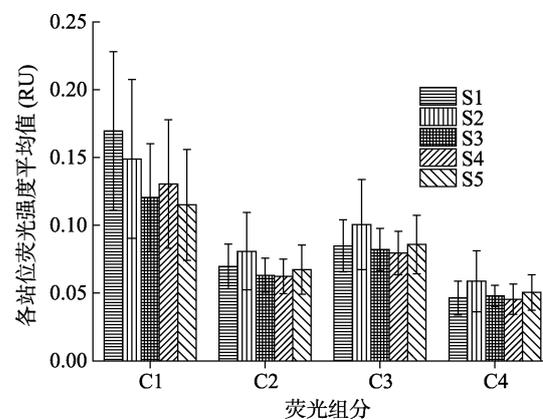


图 5 各组分荧光强度平均值站点分布图

Fig. 5 The average fluorescence intensity of each component of at different stations

日盐度出现低值时,各组分荧光强度出现高数值,但是其他站点则没有明显的同步变化。

2.4 各组分荧光强度的空间变化

从整个调查期间的平均值来看, C1 组分在 S1 站最高,而其他组分都是在 S2 站最高。方差分析的结果表明,只有类蛋白组分在 S1 站明显高于其他站点 ($P < 0.05$), 三类腐殖质组分荧光强度在各个站点无明显差异。S2 站距离大沽河口最近, 盐度的变化范

围也最大,说明无论陆源还是海源的类腐殖质相关的 DOM 都受径流输入控制。胶州湾北部的 S1 站靠近贝类养殖区域,而贝类的滤食作用会增加生源物质的周转速率。类蛋白组分的荧光强度与赤潮、浮游动物摄食和分解等生物过程有关^[17-18]。分时间段来看,8月下旬各组分荧光强度在 S1 站高于其他站位;9月上旬,各组分荧光强度最大值出现在 S2 站;9月下旬,各组分荧光强度均降低,荧光强度最大的站位也转移到 S3 和 S4 站。在调查期间,各组分的荧光强度随时间变化都在降低,但是最高值呈现出由湾北部逐渐向湾中心与湾口转移的趋势。

3 结论

(1) 三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 模型法很好地分析了胶州湾海水溶解有机物的荧光特征,鉴别出了类蛋白荧光组分 C1(285, 235/330), 陆源类腐殖质组分 C2(270, 360/465)、C4(315/525)和海源类腐殖质组分 C3(315, 245/410)。根据其荧光强度,与生物生产相关的类蛋白组分是胶州湾夏季 FDOM 的主要成分。

(2) 胶州湾夏季水体中的 FDOM 主要受降雨和径流影响。在受降雨和径流影响的时间段内,各组分的荧光强度均显著高于上述影响消退后的时期。

(3) 在雨季,类蛋白荧光组分在邻近养殖区的 S1 站最高,而类腐殖质荧光组分虽然在调查的 5 站位之间无显著差异,但是从荧光强度上看在受径流影响最显著的 S2 站最高。雨季结束后,各组分的浓度高值转移到邻近湾口的深水区。

(4) 从总体上讲,海水中 FDOM 的荧光强度与叶绿素 *a* 浓度正相关,而与盐度负相关,但是峰值出现的时期略有差异。

致谢: 山东胶州湾海洋生态系统国家野外科学观测研究站提供了叶绿素 *a* 和盐度数据支持,“创新号”科学考察船全体船员对本调查给予了大力支持,谨致谢忱。

参考文献:

- [1] Paula G. Coble, Sarah A. Green, Neil V. Blough, et al. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. *Nature*, 1990, 348: 432-435.
- [2] Coble P G, Del Castillo C E, Bernard A. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon[J]. *Deep-Sea Res II*, 1998, 45: 2195-2223.
- [3] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in the seawater using exciting- emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51: 325-346.
- [4] Stephen Opsahl, Ronald Benner. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean [J]. *Nature*, 1997, 386: 480-482.
- [5] Para J, Coble P G, Charriere B, et al. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhone River [J]. *Biogeosciences*, 2010, 7: 4083-4103.
- [6] Cristina Romera-Castillo, Xosé Antón Álvarez-Salgado, Martí Galí, et al. Combined effect of light exposure and microbial activity on distinct dissolved organic matter pools. A seasonal field study in an oligotrophic coastal system (Blanes Bay, NW Mediterranean) [J]. *Marine Chemistry*, 2013, 148: 44-51.
- [7] Colin A Stedmon, Stiig Markager, Rasmus Bro. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 239-254.
- [8] Colin A. Stedmon, Rasmus Bro. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2008, 6: 572-579.
- [9] Boehme J, Coble P, Conmy R, et al. Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89: 3-14.
- [10] Cory R M, Mcknight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinines in dissolved organic matter [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 8142-8149.
- [11] Colin A Stedmon, Stiig Markager. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686-697.
- [12] Youhei Yamashita, Rudolf Jaffe, Nagamitsu Maie, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter

- (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC)[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(5): 1900-1908.
- [13] 季乃云, 赵卫红, 王江涛, 等. 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*, 2006, 27(2): 257-262.
- [14] Marta M de Souza Sierra, Olivier F X Donard, Michel Lamotte. Spectral identification and behavior of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 58: 51-58.
- [15] Nelson N B, Siegel D A, Michaels A F. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea [J]. *Deep-Sea Res*, 1998, 45: 931-957.
- [16] Determann S, Reuter R, Wanger P, et al. Fluorescence matter in the eastern Atlantic Ocean: Part I. Method of measurement and near-surface distribution [J]. *Deep-Sea Res*, 1994, 41(4): 659-675.
- [17] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77: 7-21.
- [18] 赵卫红, 王江涛, 崔鑫, 等. 海洋浮游植物生长过程中溶解有机物质的三维荧光光谱研究[J]. *高技术通讯*, 2005, 16(4): 425-430.
- [19] 闫丽红, 陈学君, 苏荣国, 等. 2010年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 51-60.

Temporal and spatial variation of fluorescence characteristics of dissolved organic matters during summer of 2011 in Jiaozhou Bay

LU Jing-liang^{1, 2}, SUN Song^{1, 3}, ZHANG Guang-tao³, ZHAO Zeng-xia³

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Jiaozhou Bay Marine Ecosystem Research Station, Qingdao 266071, China)

Received: Mar., 25, 2013

Key words: Dissolved organic matter; fluorescent characteristics; excitation-emission matrix spectroscopy; Jiaozhou Bay

Abstract: Herein, the temporal and spatial variation of fluorescent characteristics of Dissolved Organic Matter in surface seawater in the Jiaozhou Bay, during August and September of 2011 was studied by using Excitation-Emission Matrix Spectrum (EEMs) combined with Parallel Factor Analysis (PARAFAC). Four fluorescent components including protein-like component (C1), terrestrial humic-like component (C2, C4) and marine humic-like component (C3) were identified by PARAFAC. The intensity of protein-like component was the highest (0.14 ± 0.06), and the intensities of the other three components were close (0.07 ± 0.02 , 0.09 ± 0.02 and 0.05 ± 0.02) during the investigation. In late August and early September, the intensities of four components were high, as influenced by rainfall and surface runoff, and then significantly decreased in late September after rainfall. This study shows generally positive correlation between intensity of fluorescent components and chlorophyll *a* while negative correlation between intensity of fluorescent components and salinity. It shows that the concentration of FDOM in the Jiaozhou Bay was mainly influenced by biological activities caused by rainfall.

(本文编辑: 康亦兼)