

九龙江口 CDOM 的荧光特性研究*

郭卫东 夏恩琴[†] 韩宇超[†] 吴芳[†] 李猛[†] 吴易达[†]

(厦门大学海洋系 厦门 361005; 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门 361005;)

[†](厦门大学海洋系 厦门 361005)

提要 利用荧光光度计对 2001—2003 年期间九龙江口 4 个航次水样中有色溶解有机物 (CDOM) 的荧光光谱进行了测定, 并对其荧光性质、荧光强度的分布与季节性变化特征及其河口行为进行了分析, 同时与厦门岛周边海域进行了比较。结果表明, 输入九龙江口的 CDOM 荧光强度季节变化明显, 夏高 (17.16 QSU) 冬低 (5.73 QSU)。所有站位表层荧光强度明显高于底层, 与河口区垂直分层一致。南支 CDOM 荧光强度随盐度的变化率高于北支, 说明九龙江河水主要沿河口南岸入海。4 个航次 CDOM 荧光强度都呈保守混合趋势, 但观测到 CDOM 表观荧光效率随盐度增加而降低, 暗示在低盐度区可能有胡敏酸的絮凝沉降。厦门周边海域 CDOM 荧光强度以西海域北部最高, 西海域南部和同安湾次之, 厦门东侧水道最低。各水域表层 CDOM 荧光强度与盐度均呈反相关关系, 但不同水域回归曲线的斜率有差异, 九龙江口、厦门西海域南部及厦门东侧水道三个海域具有同一相关趋势线, 表明西海域南部和东侧水道主要受九龙江水输入控制, 而西海域北部有不同的趋势线, 这主要受污水输入的影响, 由此很好地证实了 CDOM 的水团示踪作用。

关键词 有色可溶有机物, 荧光强度, 河口行为, 九龙江口, 厦门湾

中图分类号 P734

海洋有色溶解有机物 (chromophoric or colored dissolved organic matter, 简称 CDOM) 是海洋溶解有机物中分子量大、具有特定光学性质的部分, 最早被 Kalle (1937) 称为“Gelbstoff”, 意即黄色物质 (Yellow substance), 被认为是水环境中最大的溶解有机碳贮库 (Green *et al.*, 1994), 主要由陆地和水生植物降解形成的各种脂肪族和芳香族聚合物的混合物构成 (Kirk, 1994), 其化学成分为溶解态腐殖质 (包括胡敏酸和富里酸)。CDOM 的一个重要特征是吸收紫外光后可发射长于吸收光波长的荧光 (Kalle, 1966), 所以也称为溶解荧光有机物 (fluorescent dissolved organic matter, 简称 FDOM), 可用荧光法进行检测。荧光法具有操作简便、灵敏度高 (10^{-9} — 10^{-12} g/ml)、选择性好、特效检出等优点, 且不需对目标物进行分离预处理, 近年来已被广泛应用于天然水体中 CDOM 的检测和分析 (Ca-

baniss *et al.*, 1987; Chen *et al.*, 1992; De Souza Sierra *et al.*, 1994; Coble, 1996; 夏达英等, 1999)。

CDOM 是可见及近紫外光区光吸收的主要贡献者, 对水体的初级生产力有显著影响, 它可通过吸收有害紫外辐射而促进表层的初级生产力, 但同时由于其对浮游植物可利用辐射的吸收而限制一定深度海域的生产力 (Ferrari *et al.*, 1998)。作为影响海洋水色的三大组分之一, CDOM 的存在一方面提供了利用遥感手段研究表层海水 DOC 分布的可能性 (Vodacek *et al.*, 1995; Ferrari, 2000), 另一方面却给近海浮游植物色素和悬浮泥沙的卫星遥感精确测定带来严重干扰 (Ferrari *et al.*, 1998; Stedmon *et al.*, 2000)。在许多河口近岸海域, CDOM 在混合过程中近似呈保守行为, 可作为一种非常好的水团运动示踪剂 (Dorsch *et al.*, 1982; Willey *et al.*, 1982; De Souza Sierra *et al.*, 1997;

* 国家自然科学基金资助项目, 40106007 号。郭卫东, 博士, 副教授, E-mail: wdguo@yanan.xmu.edu.cn

收稿日期: 2004-3-15, 收修改稿日期: 2004-12-22

Rochelle-Newall *et al.*, 2002a; Chen *et al.*, 2002)。CDOM 吸收太阳辐射后, 可被光化学反应分解形成多种活性产物而影响水体及大气中许多生物地球化学循环过程(Moran *et al.*, 1997; Pettersson *et al.*, 1997; Uher *et al.*, 1997), 如使 CDOM 的生物可利用性增加, 而 CDOM 被光漂白(photobleaching)后, 有害紫外辐射的穿透深度又会增加(Moran *et al.*, 1997; Gao *et al.*, 1998)。此外, 组成 CDOM 的腐殖质因其官能团的活性, 与水体中的痕量元素有很强的结合能力, CDOM 的行为对于重金属的分布、迁移和归宿有重要影响(Klinkhammer *et al.*, 1997)。显然, CDOM 研究对于海洋生态系统动力学、海洋水色遥感、海水运动以及海洋碳循环等均具有极为重要的意义。但目前尚未见有关中国河口 CDOM 荧光性质及其地球化学行为的报道。

九龙江口是我国典型的亚热带河口, 也是中小径流量河口的代表。作者于 2001 年 12 月—2003 年 5 月不同季节在九龙江口进行了 4 个航次的现场采样, 利用荧光光度计测定了九龙江口水体样品中 CDOM 的荧光光谱, 并分析了 CDOM 的

荧光性质、荧光强度的分布和河口行为及其季节性变化特征, 同时与邻近的厦门海域进行了比较, 在此基础上对影响河口海湾 CDOM 荧光强度时空分布及地球化学行为的因素进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与前处理

九龙江口 4 个航次的调查时间分别为 2001 年 12 月 30 日、2002 年 6 月 1 日和 9 月 1 日以及 2003 年 5 月 17 日。6 月航次范围还包括西海域南部及厦门东侧水道, 9 月航次包括西海域南部。此外, 还于 2003 年 4 月 25 日绕厦门岛进行了 1 个航次的现场采样。各航次站位设置如图 1。水样均用 Niskin 采水器采集, 除 2001 年 12 月航次水样为现场过滤外, 其余水样均收集于 1L 洁净棕色玻璃瓶中, 置于冷暗处保存, 带回实验室后立即用孔径为 0.7 μ m 的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F, 预先于马弗炉中 450 $^{\circ}$ C 灼烧 5h) 过滤, 收集滤液于棕色玻璃瓶(先经 1mol/L HCl 浸泡过夜, 洗净后置于马弗炉中 450 $^{\circ}$ C 灼烧 5h) 中冷冻保存待测。

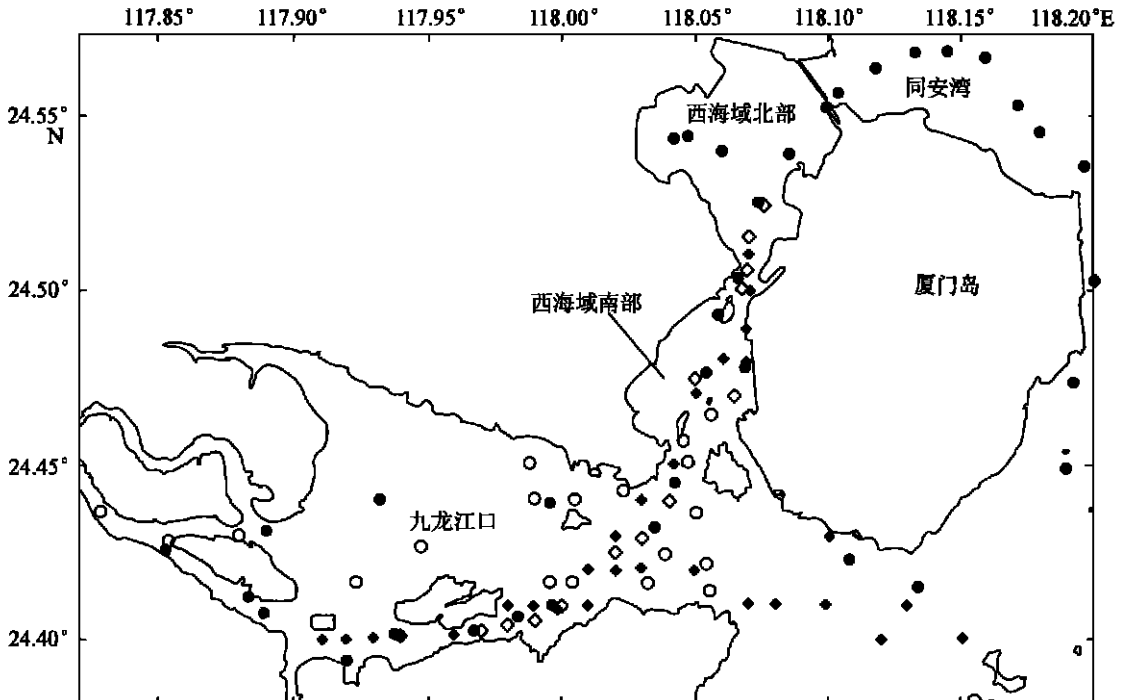


图 1 采样站位图

Fig. 1 Map of sampling stations

○ 2002-12; ◇ 2002-06; □ 2002-09; ● 2003-04, 2003-05

1.2 CDOM 荧光光谱测定

CDOM 荧光光谱由 RF-5301 荧光光度计(日本岛津公司)进行测定。荧光计激发和发色单色仪狭缝宽度设为 10nm,液池为 1cm 石英槽,以 Milli-Q 水作空白,激发波长 λ_{Ex} 选为 355nm,在 400—600nm 之间扫描荧光发射光谱,记录发射波长 λ_{Em} 为 450nm 处的荧光强度。

因为 CDOM 组成复杂,目前国内外都没有标准物质可供使用,所以水样 CDOM 的荧光强度一般都用同步测定的硫酸奎宁进行参照,用 QSU 单位表示。1QSU 与溶解于 0.1N 硫酸溶液中的 1 μ g/L 硫酸奎宁的荧光强度值相当,这个单位与国际上采用的 NFIU、QSE 等单位一致(Rochelle-Newall *et al.*, 2002b),可进行相互比较。

1.3 CDOM 光吸收测定

CDOM 吸收光谱采用 Cary-100 紫外可见分光光度计进行测定。比色皿为 10cm 的石英槽,以 Milli-Q 水作空白,在 280—800nm 之间扫描,光谱

分辨率为 1nm,根据公式 $a(\lambda) = 2.303D(\lambda)/L$ 将光密度 $D(\lambda)$ 转换为吸收系数 $a(\lambda)$ 。

1.4 其它参数的测定

Chl·a、盐度等参数的测定根据《海洋监测规范》(GB17387.7—1998)进行。

2 结果

2.1 CDOM 荧光强度的分布与季节变化特征

2.1.1 九龙江口 如图2所示,各航次表层海水 CDOM 荧光强度从河端到海端都逐步降低,表现为稀释过程,其浓度范围分别为 5.73—1.22QSU (2001 年 12 月)、17.16—2.62QSU (2002 年 6 月)、11.38—4.73QSU (2002 年 9 月)和 10.17—1.83QSU (2003 年 5 月)。河流端 CDOM 荧光强度的季节性变化大而海洋端变化较小,河流端夏季丰水期(6 月)与冬季枯水期(12 月)相差达 10QSU。2003 年 5 月航次分别在河口区南北两支水道采样,研究 CDOM 的断面分布。结果表明,南支 CDOM 荧光强度随盐度的变化率(0.313)高于北支(0.229)。

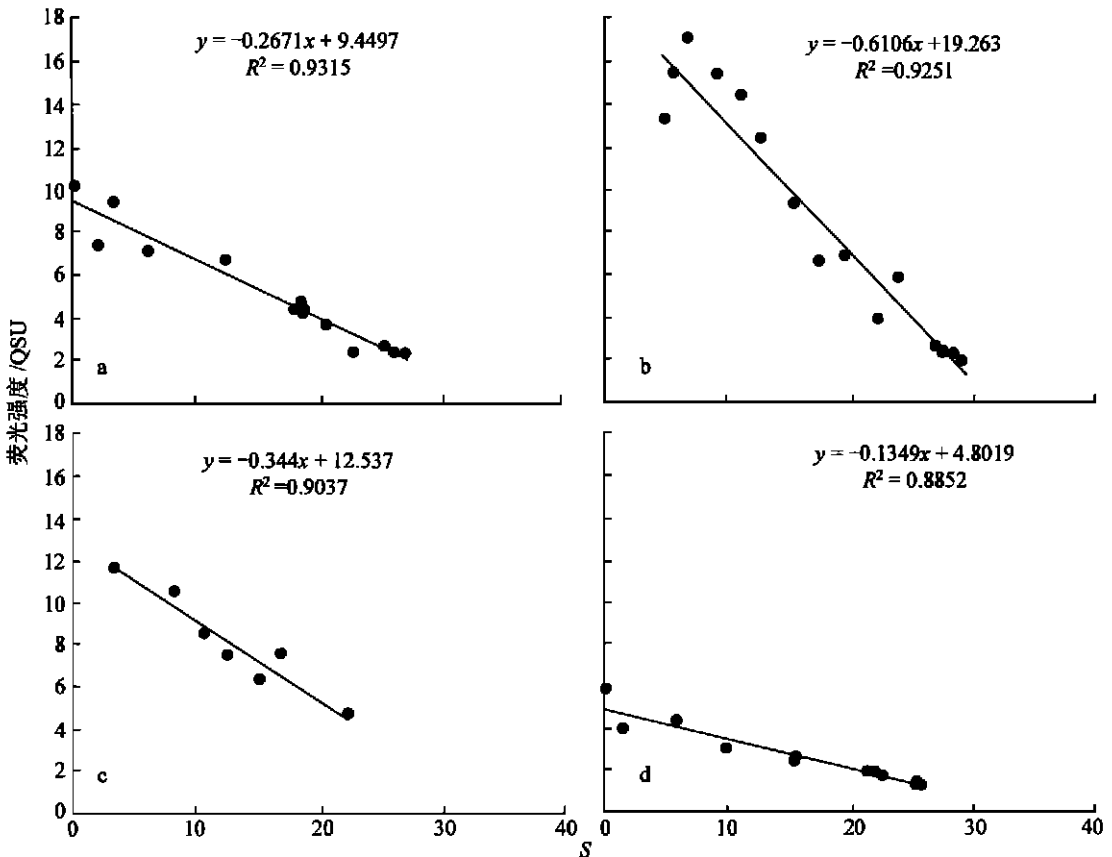


图2 九龙江口 CDOM 荧光强度随盐度的变化关系

Fig. 2 Variations of CDOM fluorescence intensity with salinity in the Jiulong River Estuary.

a. 2003-05; b. 2002-06; c. 2002-09; d. 2001-12

2002年9月及2003年5月航次对河口区CDOM荧光强度的垂直分布研究表明,河口区底层CDOM荧光强度同样表现为从河端到海端的逐步稀释过程,但除河流端(盐度近于0)站位外,所有站

位底层水样CDOM荧光强度均比表层低,呈现明显的分层特征(表1),特别在中等盐度区(15—25)更为明显,9月和5月航次表、底层最大差值分别为5.59QSU和3.85QSU。

表1 九龙江口CDOM荧光强度及盐度的垂直分布

Tab. 1 Vertical distribution of CDOM fluorescence intensity and salinity in the Jiulong River Estuary

航次	站位号	表 层		底 层		表、底层差值	
		盐度	荧光强度 (QSU)	盐度	荧光强度 (QSU)	盐度	荧光强度 (QSU)
2002-09	7	23.17	4.73	30.09	1.80	-6.92	2.93
	8	18.09	7.33	30.09	1.75	-12.00	5.59
	9	13.51	7.18	22.55	2.87	-9.04	4.31
	10	11.51	8.22	20.73	3.06	-9.22	5.16
	11	8.88	10.19	18.52	4.82	-9.64	5.37
	13	3.68	11.38	3.68	8.94	0.00	2.43
	14	16.35	5.98	27.17	1.84	-10.81	4.15
2003-05	5	26.56	2.43	29.79	0.57	-3.23	1.86
	6	18.93	4.04	27.66	0.54	-8.73	3.50
	7	19.27	4.48	27.21	0.89	-7.94	3.59
	8	18.45	4.36	25.28	1.34	-6.83	3.02
	9	19.22	4.85	18.93	2.72	0.28	2.13
	10	12.78	6.76	16.50	3.60	-3.71	3.16
	11	3.43	9.37	4.54	7.84	-1.11	1.53
	14	0.48	10.17	0.60	10.12	-0.11	0.05
	15	2.18	7.40	4.42	3.55	-2.24	3.85
	17	21.12	3.72	23.81	1.52	-2.69	2.20
	18	23.53	2.26	28.15	1.65	-4.62	0.61
	19	28.29	1.83	28.83	1.21	-0.54	0.62

2.1.2 厦门岛周边海域 2003年4月航次厦门岛周边海域表层海水CDOM平均荧光强度水平分布如表2所示。厦门西海域北部为CDOM荧光强度高值区,其中靠近马銮湾附近水域荧光强度

最高,达6.59QSU,西海域南部和同安湾次之,厦门东侧水道荧光强度最低,约为2.2QSU。2002年6月航次同样表现出西海域南部高于东侧水道的分布趋势。

表2 厦门岛周边海域CDOM荧光强度的平均含量(QSU)与分布

Tab. 2 The average contents (QSU) and distribution of CDOM fluorescence intensity in sea area around Xiamen Islands

海 域	西海域北部 (n=5)	西海域南部 (n=6)	同安湾 (n=6)	东侧水道 (n=5)
表 层	5.55±0.82	3.04±0.90	3.70±0.55	2.44±0.24
底 层	3.35±0.62	1.94±0.81	3.02±0.87	2.88±0.63

n 为样品数。

厦门岛周边海域 CDOM 荧光强度也呈现出一定的季节性变化特征, 西海域南部 2002 年 6 月和 9 月航次 CDOM 荧光强度平均分别为 2.80 和 2.83 QSU, 高于 2003 年 4 月航次(平均为 2.19 QSU)。

与九龙江口相似, 西海域和同安湾 CDOM 荧光强度也呈现出表层高底层低的垂直分布特征(表 2), 但表、底层差值较河口区小, 如西海域南部 2002 年 9 月及 2003 年 5 月航次表、底层平均差值分别为 0.30 QSU 和 1.10 QSU, 而同安湾 2003 年 5 月航次差值为 0.70 QSU。惟一例外的是东侧水道, 该海域表层 CDOM 荧光强度平均值反而比底层低 0.44 QSU。

2.2 CDOM 的河口行为

2.2.1 CDOM 的保守混合行为

如图 2 所示, 4 个航次 CDOM 荧光强度在河口混合过程中均呈保守行为, 它们与盐度线性回归曲线的相关系数 R^2 都在 0.88 以上。CDOM 在河口近岸水体中的近似保守行为已有广泛报道, 如 Rochelle-Newall 等 (2002b) 在 Chesapeake 湾给出荧光强度与盐度线性相关系数 R^2 为 0.92。此外, Willey 等 (1982) 在 Savannah 河口和 Ogeechee 河口, De Souza Sierra 等 (1997) 在 Gironde 河口和 Scheldt 河口, Chen 等 (2002) 在 MAB 海区都观测到 CDOM 荧光强度的保守行为, 尽管河流输入的 CDOM 荧光强度本身存在季节性变化。

2.2.2 河口区 CDOM 表观荧光效率的变化

每个水样在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 355/450nm 的荧光强度与其吸收系数 $a(355)$ 之间的比值, 定义为该样品的表观荧光效率 (De Souza Sierra *et al.*, 1997), 它是 CDOM 分子结构特征和分子量相对大小的一种反映。从图 3 可见, 在九龙江口低盐度区(盐度近于 0) 吸收较大时, 表观荧光效率较小。随着盐度的增加, 表观荧光效率也随之增加, 当盐度增加到 10 左右时, 表观荧光效率达到最大, 之后出现降低的趋势, 到海端盐度为 30 时, 表观荧光效率减少到最大值的 1/3 左右。该结果与 De Souza Sierra 等 (1997) 在 Gironde 河口和 Scheldt 河口的观测结果一致。他们发现, 在海端盐度为 36 时, 表观荧光效率约是最大值(盐度约为 10) 的 1/4, 说明陆源和海洋 CDOM 其荧光特性可以用荧光效率进行区分。

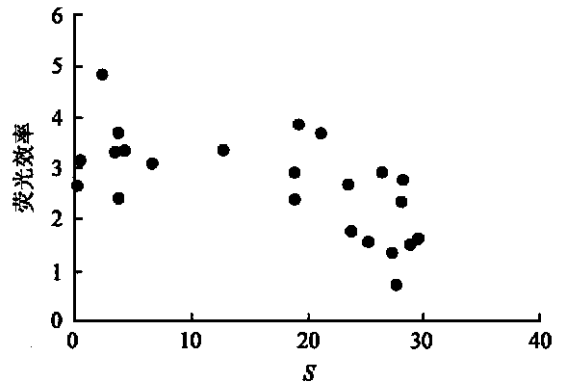


图 3 九龙江口 CDOM 表观荧光效率随盐度的变化
Fig. 3 Variation of the apparent fluorescence efficiency of CDOM with salinity in Jiulong River Estuary

3 讨论

3.1 CDOM 的来源及水团示踪作用

由图 2 可见, 4 个航次九龙江口表层 CDOM 荧光强度和盐度成反比线性关系, 底层的情况也是如此, 可见跟世界大多数河口一样, 陆源河水输入是九龙江口 CDOM 的主要来源 (Dorsh *et al.*, 1982; Willey *et al.*, 1982; Rochelle-Newall *et al.*, 2002b)。九龙江两条支流——西溪和北溪河水 CDOM 荧光强度分别为 (8.55 ± 0.08) QSU 和 (4.86 ± 0.01) QSU, 表明西溪年均径流量 $(117 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ 虽不及北溪高(年均径流量为 $260 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 其对河口区 CDOM 的贡献却不可忽视。此外, 河口南支荧光强度随盐度的变化率高于北支, 与九龙江河水主要沿河口南岸入海一致。

如果将同一航次西海域及东侧水道的数据与九龙江口一同作图(图 4a), 可以看出西海域南部和东侧水道样品与九龙江口水样大致在同一条趋势线上, 说明东侧水道和西海域南部也是易受九龙江冲淡水影响的区域。这可从地形、潮汐及水文等因素得到解释。从地形上看, 九龙江冲淡水主要向东流入厦门东侧水道与外海水混合, 而在潮汐作用下, 一部分九龙江口冲淡水可影响到西海域南部。

除西海域北部水样是一个例外(图 4b), 它们本身存在线性关系, 但其趋势线明显偏离了九龙江口的混合趋势线, 并且又是 CDOM 的一个高值区, 其表观荧光效率平均为 5.79, 比九龙江口 (3.30) 高得多, 因此这里应该另有一个高含量 CDOM 的来源。从该海域特征来看, 这个来源应

该是污染输入。从 20 世纪 80 年代以来, 这里和邻近的马銮湾是厦门的主要养殖区之一, 含有大量有机物质的养殖废水和城市生活污水排放入海, 加之这里水交换动力小, 使这些有机物质在该海域积累。污水来源与九龙江输入的陆源 CDOM 具有明显不同光学性质的事实表明, CDOM 具有良好的水团鉴别和示踪作用。

值的增加, 胡敏酸因去质子化和颗粒吸附作用加强而絮凝沉降 (Vodacek *et al*, 1995), 使荧光信号相对较强的富里酸相对含量增加, 从而使水样荧光效率增大。当达到较高盐度后, 海水的稀释作用逐步占优势, 荧光效率较小的海洋 CDOM 开始表现出荧光特性, 结果使水体荧光效率呈现降低的趋势 (De Souza Sierra *et al*, 1997)。

3.3 影响 CDOM 垂直分布的因素

九龙江口、西海域及同安湾表层 CDOM 荧光强度高于底层, 而 2003 年 5 月航次东侧水道却为表层稍低于底层。由于不同海域的水文及生物特征不同, 影响 CDOM 垂直分层的因素也不尽相同。

九龙江口 CDOM 垂直分层主要受水体分层所控制。由表 1 可见, 2003 年 5 月航次除低盐度区没有分层外, 其它站位底层盐度普遍高于表层, 以海门岛前后且靠近河口南岸的站位盐度差值最大, 主要原因是海门岛以南海域为强潮流区 (曾刚, 1987)。这说明在河口的大部分区域, 表层河水占有明显优势。由于河水携带有大量陆源腐殖质, 因此表层 CDOM 的含量自然高于底层。2002 年 9 月河口区分层现象较 5 月更为显著, 大部分站位表层盐度比底层低 9—12, 所以 CDOM 表底层差值也高于 5 月航次 (表 1)。

西海域也存在底层盐度高于表层的现象, 2003 年 4 月航次西海域南部底层盐度平均高出表层 2.65, 如以相同季节河口区荧光强度随盐度的变化率计算 (图 2a), 由盐度差值导致表层荧光强度应比底层高 0.70QSU, 而实测值为 1.53QSU, 说明除九龙江冲淡水影响外, 还有其它因素的作用。该海域叶绿素的垂直分布也是表层明显高于底层, 虽然浮游植物不会直接释放 CDOM, 但浮游植物释放的有机物质在细菌作用下可以转化为 CDOM (Rochelle-Newall *et al*, 2002a), 使水体 CDOM 含量增加。西海域北部表层 CDOM 的高荧光强度可能主要与周边养殖及城市生活污水向表层的输入有关。

东侧水道表层平均盐度比底层低 0.97, Chl·a 含量接近, 按理应是表层荧光强度高于底层, 但事实正好相反, 推测可能与表层 CDOM 的光漂白有关 (Skoog *et al*, 1996; Vecchio *et al*, 2002)。该海域盐度高, 水体透明, 采样时间又正值阳光辐射最强的下午 2 点钟前后, 容易发生 CDOM 的光漂白, 表层 CDOM 的表观荧光效率 (4.88) 低于底层 (7.23) 也是一个佐证。Vodacek 等 (1997) 观测到美国 MAB 海

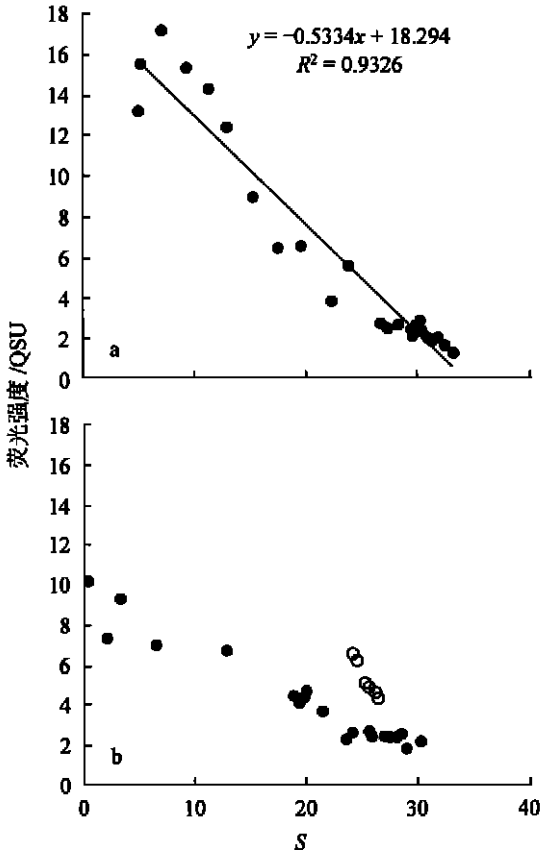


图 4 九龙江口及邻近海域表层 CDOM 荧光强度与盐度之间的关系 (图 4b 中空心圆为西海域北部样品)

Fig. 4 Variation of CDOM vs salinity in surface water from Jiulong River estuary and waters around Xiamen Island a. 2002-06; b. 2003-04—05

3.2 河口混合过程中 CDOM 表观荧光效率的变化

如上所述, 尽管 CDOM 荧光强度呈保守河口行为, 但 CDOM 表观荧光效率仍存在较大变化。在盐度为 10 左右时, CDOM 的表观荧光效率达到最大值。这可从腐殖质的两种组分——胡敏酸和富里酸在河口混合过程中的不同行为得到解释。在低盐度区, 陆源腐殖质中分子量大、吸收强、荧光信号弱的胡敏酸所占比重较大, 随盐度及 pH

域, 夏季陆架外缘有 70% 的 CDOM 荧光因光氧化而损失掉; Del Castillo 等(1999) 和 Nelson 等(1998) 也观测到高盐度海区 CDOM 荧光因光漂白而减少。

3.4 CDOM 季节性变化的影响因素

九龙江口河流端 CDOM 呈现夏高冬低的季节性变化, 其原因可能在于, 夏秋季丰水期降水量大, 雨水的冲刷作用使大量土壤腐殖质进入河流, 导致河端 CDOM 含量增加。大量观测也表明, 在高径流量时期, 通过河流入海的陆源溶解和颗粒有机物的输入量会大大增加(Kao *et al.*, 1997; 薛健宏等, 2000)。当然, 春夏季生物繁盛也会有一定贡献。河口近海 CDOM 存在季节性变化特征对于水色遥感有重要意义, 这意味着对某一特定海区, 在开展水色遥感算法与模型建立时必须考虑 CDOM 季节性变化的影响。

致谢 厦门大学海洋系黄辉洋博士、陈学雷老师在实验仪器上提供协助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 夏达英, 李宝华, 吴永森等, 1999. 海水黄色物质荧光特性的初步研究. 海洋与湖沼, 30(6): 719—725 [Xia D Y, Li B H, Wu Y S *et al.*, 1999. A preliminary study on fluorescence characteristics of yellow substance in seawater. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 30(6): 719—725]
- 薛健宏, 杨逸萍, 郭卫东等, 2000. 9810 号台风过程厦门近岸海域 POC 的变化特征. 台湾海峡, 19(3): 269—275 [Xue J H, Yang Y P, Guo W D *et al.*, 2000. Variation on characteristics of POC in Xiamen coastal area during Typhoon 9810 process. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 19(3): 269—275]
- 曾刚, 1987. 厦门港湾海流分布特征. 台湾海峡, 6(1): 1—7 [Zeng G, 1987. Characteristics of the distribution of the currents in the Xiamen Harbour. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 6(1): 1—7]
- Cabaniss S E, Shuman M S, 1987. Synchronous fluorescence spectra of natural waters: tracing sources of dissolved organic matter. *Mar Chem*, 21: 37—50
- Chen R F, Bada J L, 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Mar Chem*, 37: 191—221
- Chen R F, Zhang Y, Vlahos P *et al.*, 2002. The fluorescence of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. *Deep-Sea Res II*, 49(20): 4439—4459
- Coble P G, 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem*, 51: 325—346
- De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M *et al.*, 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Mar Chem*, 47: 127—144
- De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M, 1997. Spectral identification and behaviour of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes. *Mar Chem*, 58: 51—58
- Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M *et al.*, 1999. Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Mar Chem*, 66: 35—51
- Dorsch J E, Bidleman T F, 1982. Natural organics as fluorescence tracer of river-sea mixing. *Estuar Coast Shelf Sci*, 15: 701—707
- Ferrari G M, 2000. The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of Lions). *Mar Chem*, 70: 339—357
- Ferrari G M, Dowell M D, 1998. CDOM absorption characteristics with relation to fluorescence and salinity in coastal areas of the southern Baltic Sea. *Estuar Coast Shelf Sci*, 47: 91—105
- Gao H Z, Zepp R G, 1998. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Environ Sci Technol*, 32: 2940—2946
- Green S A, Blough N V, 1994. Optical absorption and fluorescence properties of CDOM in nature waters. *Limnol Oceanogr*, 39(8): 1903—1916
- Kalle K, 1966. The problem of the gelbstoff in the sea. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev*, 4: 91—104
- Kao S J, Liu K K, 1997. Fluxes of dissolved and nonfossil particulate organic carbon from an Oceania small river (Lanyang Hsi) in Taiwan. *Biogeochemistry*, 39: 255—269
- Klinkhammer G P, Chin C S, Wilson C *et al.*, 1997. Distributions of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia River estuary and plume as determined by in situ measurement. *Mar Chem*, 56(1—2): 1—14
- Moran M A, Zepp R G, 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr*, 42: 1307—1316
- Pettersson C, Rahm L, Allard B *et al.*, 1997. Photodegradation of aquatic humic substances: an important factor for the Baltic carbon cycle. *Boreal Environ Res*, 2: 209—215
- Nelson N B, Siegel D A, Michaels A F, 1998. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res I*, 45: 931—957
- Rochelle-Newall E J, Fisher T R, 2002a. Production of chro-

- mophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton. *Mar Chem*, 77: 7—21
- Rochelle-Newall E J, Fisher T R, 2002b. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay. *Mar Chem*, 77: 23—41
- Skoog A H, Wedborg H, Fogelqvist E, 1996. Photobleaching of fluorescence and the organic carbon concentration in a coastal environment. *Mar Chem*, 55: 333—345
- Stedmon C A, Markager S, Kaas H, 2000. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuar Coast Shelf Sci*, 51: 267—278
- Uher G, Andreae M O, 1997. Photochemical production of carbonyl sulfide in North Sea water: a process study. *Limnol Oceanogr*, 42: 432—442
- Vecchio R D, Blough N V, 2002. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter on natural waters: kinetics and modeling. *Mar Chem*, 78: 231—253
- Vodacek A, Blough N V, 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol Oceanogr*, 42(4): 674—686
- Vodacek A, Hoge F E, Swift R N *et al.*, 1995. The use of in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters. *Limnol Oceanogr*, 40: 411—415
- Willey J D, Atkinson L, 1982. Natural fluorescence as a tracer for distinguishing between piedmont and coastal plain river water in the near shore waters of Georgia and north Carolina. *Estuar Coast Shelf Sci*, 14: 49—59

FLUORESCENT CHARACTERISTICS OF COLORED DISSOLVED ORGANIC MATTER (CDOM) IN THE JIULONG RIVER ESTUARY

GUO Wei⁺, Dong, XIA En-Qin⁻, HAN Yu-Chao⁻, WU Fang⁻, LI Meng⁻, WU Yi-Da⁻

(*Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen, 361005;*

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, 361005)

(*Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen, 361005)*

Abstract We performed fluorescence analysis on chromophoric (colored) dissolved organic matter (CDOM) in the Jiulong River Estuary. There were four cruises in this estuary——December 30, 2001, June 1, 2002, September 1, 2002 and May 17, 2003, and one cruise in adjacent sea area around Xiamen Island on April 25, 2003 for comparison. Water samples were collected using 2.5L Niskin bottles and stored at 1L clean amber glass bottles in darkness. All samples were filtered immediately through precombusted 0.7 μ m Whatman GF/F glass fiber filters (Φ 47mm) after they were taken back to laboratory. The filtrates were placed in 60ml amber glass bottles (precleaned and combusted at 450 $^{\circ}$ C for 5 hours) and stored frozen and darkness before analyses. The aim of this study is to determine the fluorescent characteristics of CDOM in Jiulong River Estuary and adjacent Xiamen sea area, and to understand the distribution and estuarine behavior of fluorescence intensity of CDOM and their controlling factors.

RF-5301 fluorescence spectrometer was used to retrieve the fluorescence spectra of the samples, with the excitation wavelength at 355nm and emission wavelength at 450nm, and the width of slot is 10nm. The 1cm quartz cell was used and Milli-Q water was the blank. All the fluorescence intensity data were normalized to a quinine sulphate standard and are reported as quinine sulphate unit (QSU). The absorption coefficients of water samples were measured over the 280—800nm range with 1 nm increment by Cary-100 UV-Vis spectrometer. The 10cm quartz cell was used and Milli-Q water as the reference medium.

The range of CDOM fluorescence intensity in the Jiulong River Estuary were 5.73—1.22QSU (December 2001), 17.16—2.62QSU (June 2002), 11.38—4.73QSU (September 2002) and 10.17—1.83QSU (May 2003), respectively. The seasonal variation of CDOM fluorescence intensity was obvious for samples of river end-member, which was highest in wet summer season and lowest in dry winter season, reflecting the control of terrestrial runoff input on estuarine CDOM. Fluorescence intensity of CDOM in the estuary was consistently higher for surface samples

than for bottom samples for spring (May) and autumn (September) cruise, which was controlled by the layer characteristics of the estuary during these seasons. In south channel of the estuary, variation of fluorescence intensity with salinity was higher than that of north channel, indicating that the river water flow into the sea mainly through south channel.

CDOM showed a conservative behavior during estuarine mixing for all four cruises, the correlation coefficients (R^2) between CDOM and salinity were all above 0.88. However, the apparent fluorescence efficiency (AFE) changed with salinity. It increased with salinity and reached maximum at salinity 10, suggesting that there may exist flocculation and precipitation of humic acid in lower salinity area of the estuary. AFE then showed a decrease tendency with the increase of salinity and reduced to one-third of maximum value for water samples of salinity 30, reflecting the influence of marine CDOM at high salinity region.

In April 2003 cruise, the highest CDOM fluorescence intensity (6.59QSU) was observed in north of Xiamen West Harbour, next to the south of Xiamen West Harbour and Tong'an Bay, and the lowest value was found in eastern sea area of Xiamen (2.2QSU). The average AFE of CDOM from north of Xiamen West Harbour was 5.79, higher than that of the Jiulong River Estuary, indicating an anthropogenic sources from aquaculture and communal effluent. Vertical distribution of CDOM in Xiamen West Harbour also showed a similar pattern to the Jiulong River Estuary, which was controlled by both biological activity and Jiulong River plume. However, the CDOM fluorescence intensity of surface waters were lower than those of bottom samples in eastern sea area of Xiamen, reflecting the possible influence of photobleaching of CDOM in these high salinity regions. The obvious differences of CDOM fluorescence characteristics for different sources of CDOM in Xiamen Bay indicate that it was a useful indicator of water mixing.

Key words Colored dissolved organic matter (CDOM), Fluorescence intensity, Estuarine behavior, Jiulong River Estuary, Xiamen Bay