

渤海有色溶解有机物的三维荧光光谱特征*

闫丽红¹ 苏荣国¹ 段亚丽¹ 宋志杰² 王修林¹

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100;

2. 中国海洋大学信息科学与工程学院 青岛 266100)

提要 本文采用三维荧光光谱(FEEMs)技术,结合 FEEMs 特定光谱区荧光区域积分(FRI)法,测定了 2010 年 9 月中旬渤海 23 个站位不同层次的有色溶解有机物(CDOM)样品,以探讨渤海 CDOM 组成的水平和垂直分布特征以及控制因素。FEEMs 的总累计积分和各荧光团的荧光区域积分比例可作为表征海域 CDOM 分布特征的一个良好指标,且优于常规的单点荧光法。结果表明,渤海 CDOM 中含有类腐殖质荧光团 A、B、C,类色氨酸荧光团 M,以及类酪氨酸荧光团 N。从沿海至外海,CDOM 总累计积分值不断减小。其中紫外区类腐殖质 A 的荧光区域积分比例无显著变化;可见区陆源类腐殖质 B 的荧光区域积分比例也不断减小,表明陆源输入为沿海区域 CDOM 的主要来源;而可见区海源类腐殖质 C、类蛋白质荧光团 M、N 的荧光区域积分比例和叶绿素浓度不断升高,显示了生物活动的贡献。从层次来看,沿海 CDOM 的总累计积分为:表层>底层>中层;而外海 CDOM 的总累计积分呈相反趋势。其中,紫外区类腐殖质 A 的荧光区域积分比例在整个海域最小,垂直分布无明显变化;可见区陆源类腐殖质 B 的荧光区域积分比例与沿海 CDOM 总累计积分相一致;可见区海源类腐殖质 C、类蛋白质 M 和 N 的荧光区域积分比例与外海 CDOM 总累计积分相一致,这反映了 CDOM 的垂直分布是由光化学反应、生物作用和沉积物再悬浮共同控制的特性。

关键词 有色溶解有机物(CDOM); 三维荧光光谱; 荧光团; 区域积分比例; 渤海
中图分类号 P734.5

有色溶解有机物(CDOM)是水体溶解有机质贮库的一个重要组分(Coble, 2007),作为一类含有多种活性较高的化学官能团的无定形大分子聚合物,主要包括类腐殖质荧光和类蛋白质荧光(韩宇超等, 2008)。CDOM 能有效吸收对生物体有害的紫外辐射,对水体总吸收有重要贡献,在水体的生物和化学过程中都起着重要作用。目前研究 CDOM 使用的方法主要有吸收光谱和三维荧光光谱(FEEMs)法,其中三维荧光光谱法是研究有色溶解有机物(CDOM)的新型光谱指纹分析技术(Coble, 1996),可方便快捷地揭示 CDOM 的组成信息(Green *et al.*, 1994; 王志刚等, 2006; 程远月等, 2008, 2009)。近年来,国外多名科学家利用 FEEMs 技术在多个近岸海域开展了 CDOM 研

究,探究 CDOM 在海洋中的迁移转化(Mopper *et al.*, 1991; Murphy *et al.*, 2008; Siegel *et al.*, 2002)。国内 Guo 等(2011)利用 FEEMs 对九龙江口 CDOM 的光学特性和动力学特征进行了探讨;郭卫东等(2005)、韩宇超等(2009)利用相同方法研究了九龙江口 CDOM 的垂直分布特征及主要控制因素;Hong 等(2005)探讨了珠江口 CDOM 的荧光特性;孔德星(2008)、王翔等(2010)和朱伟健等(2010)研究了长江口及其临近海域 CDOM 的光学特性。

我国渤海是一个半封闭的陆架边缘海,海水交换能力较弱,海区自净能力差(Thomas *et al.*, 2004)。随着环渤海区域经济的快速发展,其周边河流物质输入及人文活动的影响日益加剧(魏皓等, 2002),研

* 国家 863 计划项目, 2009AA063005 号; 山东省自然科学基金, ZR2009EM001 号。闫丽红, 中国海洋大学化学化工学院, 硕士研究生, E-mail: ylh12345.good@163.com

通讯作者: 苏荣国, 副教授, E-mail: surongguo@ouc.edu.cn

收稿日期: 2012-01-16, 收修改稿日期: 2012-05-24

究该海区 CDOM 来源、组成、迁移转化等, 有助于理解渤海海域物质的生物地球化学循环过程及机制, 对于渤海海域生态环境保护及海洋经济可持续发展具有重要意义。目前, 对这一海域 CDOM 相关的研究报道比较少(Jiang *et al.*, 2008)。

Chen 等(2003)采用 FEEMs 特定光谱区域荧光强度积分法(Fluorescence Regional Integration), 探讨了海水、淡水、污水中 CDOM 荧光组分特征及其差异, 验证了 FRI-FEEMs 的可行性, 这一技术表征 CDOM 的化学组成比较可靠。本文采用 FRI-FEEMs 研究了渤海海域中 CDOM 各类荧光组分的分布变化规律以及控制因素。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

2010年9月16—21日采集地理位置为36°—40°N、118°—124°E的23个站位(图1)的水体, 采集表(0m)、中(10m)及底层样(约50m)。涵盖了近岸陆源(渤海湾、辽东湾、莱州湾、黄河入海口)影响水体和远岸水体。调查采用船只走航采样, 在船上采集站点水样后, 现场用0.7 μ m的GF/F膜(预先于马弗炉中450℃灼烧4h)过滤水样并冷冻保存。所有水样带回实验室立即用孔径为0.2 μ m的一次性聚醚砜针头滤器过滤, 滤液置于125 mL棕色玻璃瓶(先用10%的盐酸浸泡过夜, 用Milli-Q水冲净, 在马弗炉中450℃灼烧5h)中冷冻保存待测。

1.2 荧光测定

冷冻样品取出后避光放置, 自然解冻至室温。分析仪器为法国Fluorolog-3荧光分光光度计, 配1cm

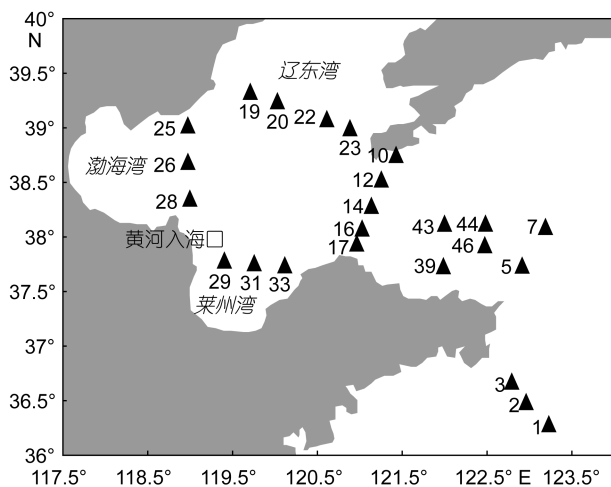


图1 渤海海域采样站位图

Fig.1 Sampling locations in the Bohai Sea

石英液池。光源为450W氙弧灯, PMT电压为700V; 激发和发射单色仪的狭缝宽度均设为5nm, 扫描速度为80nm/min。扫描信号积分时间为0.05s, 激发波长240—480nm, 发射波长250—580nm, 步长为5nm。

1.3 数据转换及去除瑞利和拉曼散射

用Origin7.5软件将得到的光谱文件转换成TXT形式, 并运用MATLAB软件绘制CDOM的三维荧光(FEEM)谱图, 但是三维荧光光谱中散射峰的存在严重影响三维荧光光谱特征的表达(图2)。以往大都采用扣除Milli-Q水的空白来去除散射(黄长春等, 2010; 韩宇超等, 2008; 程远月等, 2009), 效果不佳。本文选择Delaunay三角形插值法(Richard *et al.*, 2004)来消除三维荧光光谱的瑞利散射和拉曼散射, 该技术是以散射峰邻近区域的数据为基准进行三维插值, 能够有效消除散射峰的影响并保留散射区域的荧光信号(图3)。

1.4 FEEMs的总累计积分及各荧光团区域积分比例的测定

将FEEM区域分成五个部分(Kowalczyk *et al.*, 2005), 见表1, 分别在相应波长范围内, 对FEEMs选*i*区域进行积分, 用以下公式来计算:

$$\Phi_i = \int_{\text{ex}} \int_{\text{em}} I(\lambda_{\text{ex}} \lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{ex}} d\lambda_{\text{em}}$$

FEEMs的总累计积分 $\Phi_T = \sum \Phi_i$, 各荧光团的区域积分比例 $P_i = \Phi_i / \Phi_T \times 100\%$ 。

对于离散数据, 用以下公式积分:

$$\Phi_i = \sum_{\text{ex}} \sum_{\text{em}} I(\lambda_{\text{ex}} \lambda_{\text{em}}) \Delta\lambda_{\text{ex}} \Delta\lambda_{\text{em}}$$

在此, $\Delta\lambda_{\text{ex}}$ 是激发波长的步长(5nm), $\Delta\lambda_{\text{em}}$ 是发射波长的步长(5nm), $I(\lambda_{\text{ex}} \lambda_{\text{em}})$ 是相对应的荧光强度。

在去除散射的CDOM三维荧光光谱中, 不仅存

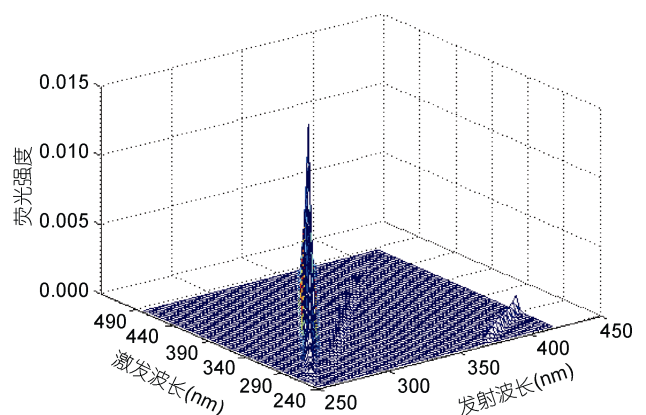


图2 未去散射的FEEMs

Fig.2 Uncorrected FEEMs

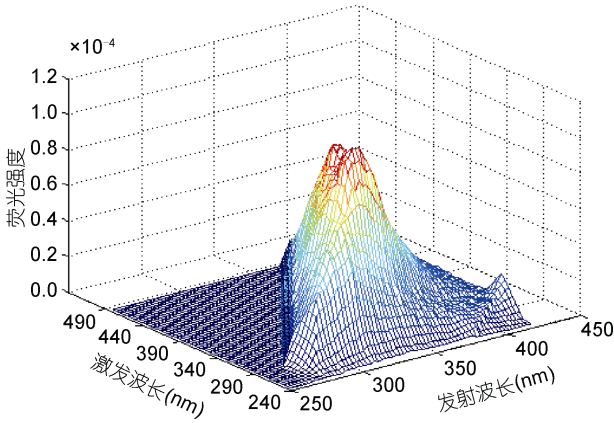


图3 去散射后的 FEEMs
Fig.3 Scatter-corrected FEEMs

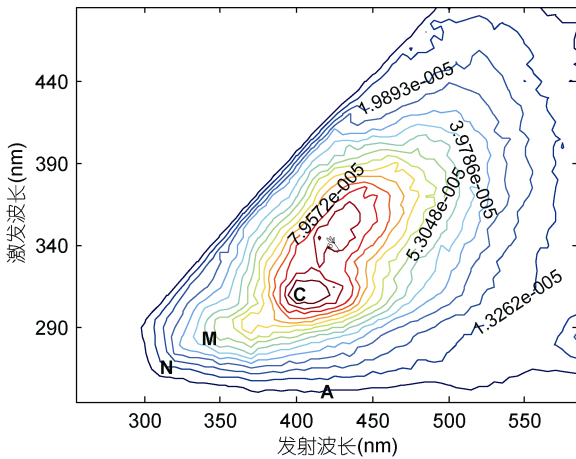


图4 渤海采样站点 CDOM 的三维荧光光谱
Fig.4 The FEEMs of CDOM in sampling stations of the Bohai Sea

在 CDOM 分子的二级和三级的激发-发射效应, 而且也存在不同荧光区域荧光峰的互相重叠, 这些都会对利用 FRI-FEEM 准确定量测定 CDOM 不同组分的相对含量产生负面影响。为减少 CDOM 分子的二级和三级的激发-发射效应, 将各区域的荧光积分对该区域所占面积进行标准化处理; 同时, 在每个荧光积分区域都引入一个乘法因子 MF_i , 以减小不同荧光区域荧光峰互相重叠的影响(Chen *et al.*, 2003), 乘法因子 MF_i 为 CDOM 各荧光区域面积占总区域面积的倒数(表 2)。标准化后的激发发射区域积分($\Phi_{i,n}$, $\Phi_{T,n}$)和相对应的荧光响应比例($P_{i,n}$)用以下公式计算:

$$\Phi_{i,n} = MF_i \phi_i; \Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n}; P_{i,n} = \Phi_{i,n} / \Phi_{T,n} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 渤海海域 CDOM 的荧光团

在所有采样点的三维荧光光谱图中, 大都出现

了 5 个峰(图 4), 包括 1 个紫外光区的类腐殖质荧光 A 峰, 2 个可见光区的类腐殖酸荧光 B、C 峰, 以及 2 个类蛋白荧光 M 峰和 N 峰。一般认为 A、B 峰反映的是外源输入的腐殖酸和富里酸形成的荧光峰值; C 峰反映的是浮游植物生长过程中产生的类腐殖质峰值(任保卫等, 2007); M、N 峰反映的是海洋生物降解的色氨酸和酪氨酸形成的荧光峰值(傅平青等, 2005; 韩宇超等, 2009)。然而近年来部分研究显示来源于一些化工厂的污水中可能会包含 M、N 峰等类蛋白荧(Baker, 2002)。

表 1 FEEMs 中各荧光团荧光区域积分范围

Tab.1 The integral integration ranges of each fluorophore in FEEMs

荧光谱峰	荧光团	荧光强度积分范围
A	UV 类腐殖质	$\lambda_{ex}=240-250\text{nm}; \lambda_{em}=415-445\text{nm}$
B	Vis 类腐殖质	$\lambda_{ex}=315-355\text{nm}; \lambda_{em}=415-445\text{nm}$
C	Vis 类腐殖质	$\lambda_{ex}=290-310\text{nm}; \lambda_{em}=370-420\text{nm}$
M	类色氨酸	$\lambda_{ex}=260-280\text{nm}; \lambda_{em}=320-350\text{nm}$
N	类酪氨酸	$\lambda_{ex}=270-280\text{nm}; \lambda_{em}=305-320\text{nm}$

表 2 FEEMs 区域积分技术的参数

Tab.2 Parameters for FRI of FEEMs

FEEMs 区	激发发射投影面积(nm^2)	各区域面积所占例	MF_i
A	300	0.0882	11.3
B	1200	0.3529	2.8
C	1000	0.2941	3.4
M	750	0.2206	4.5
N	150	0.0441	22.7
S_T	3400	1.0000	

2.2 渤海海域 CDOM 总累积积分值、荧光团和叶绿素的水平分布及控制因素

从图 5 可见, 总体来看, 整个渤海区域沿海站位 FEEMs 总累积积分值较大。其中近岸的 19#、25#、29#、31# 总累积积分值最大, 海域中部总累积积分值次之, 外海 5# 总累积积分值最小, 这反映了陆源输入的重要性。

就各组分而言, CDOM 荧光团(B、C、M、N)区域积分比例较大, 在不同站位分布差异显著; 而组分 A 除 1# 外, 其荧光区域积分比例很小, 且在整个海域内差异较小, 可能是由于紫外区类腐殖质荧光主要是由于一些低分子量、高荧光效率的有机物质所引起(Kowalczyk *et al.*, 2005), 光漂白作用很强, 导致其区域积分比例急剧减小。

其中, 在外海的 5#、43#、46#, 类蛋白 M 和 N 的荧光区域积分比例最大; 可见光区的类腐殖质 B 和 C 的荧光区域积分比例次之; 紫外光区的类腐殖质 A 的荧光区域积分比例最小; 叶绿素浓度的分布与海洋类腐殖质 C 的分布总体相似(图 5, 图 6)。这表明在外海, 受河流影响减小, 陆源输入的贡献有所降低, 其海源影响逐渐显现, 浮游植物的降解作用、细菌分解产生了新的类蛋白组分, 导致类蛋白质的荧光区域积分比例增加(吴芳, 2005¹⁾; 韩宇超等, 2009)。

相反, 10#—33#受辽东湾、渤海湾、莱州湾、黄河入口的影响, 河流带来了大量的工业废水、生活污水、动植物遗体以及土壤成分, 所以沿海 CDOM 的来源主要是陆源, 导致类腐殖质 B 的荧光区域积分比例较强, 这与 Kowalczyk 等(2009)对南大西洋海湾中 CDOM 的研究结果类似, 沿海区域类腐殖质荧光显著要大于类蛋白荧光。此外, 沿海区域, 城市污水严重, 氮磷营养盐丰富, 生物活动剧烈, 生物降解的类腐殖质 C 区域积分比例仅次于 B, 由此而来的类蛋白

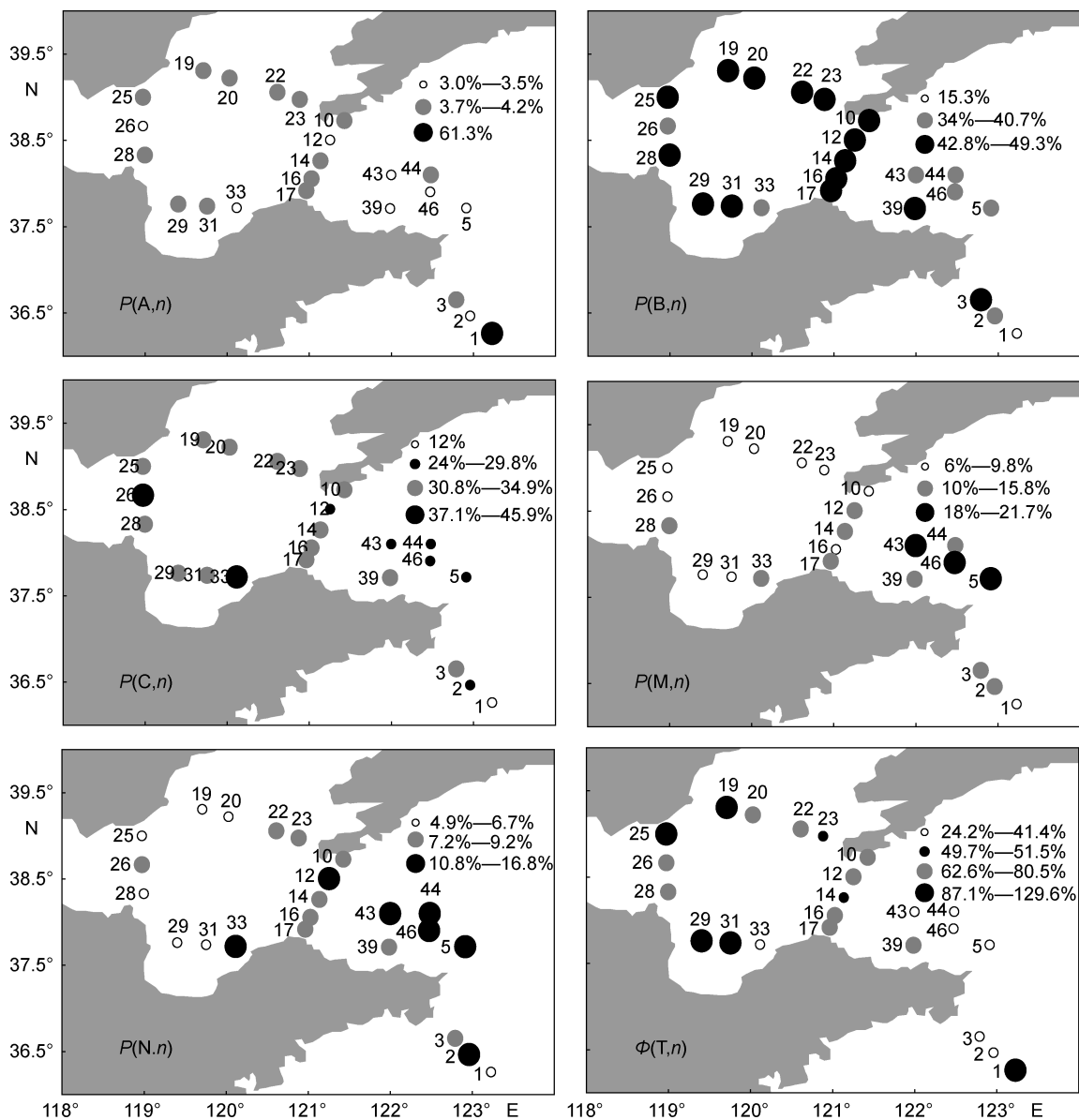


图 5 不同站位各组分荧光区域积分比例、CDOM 的总累积积分值

Fig.5 Regional integration proportion of fluorophores fluorescence and total cumulative integral value with CDOM

1) 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. 厦门: 厦门大学, 79—87

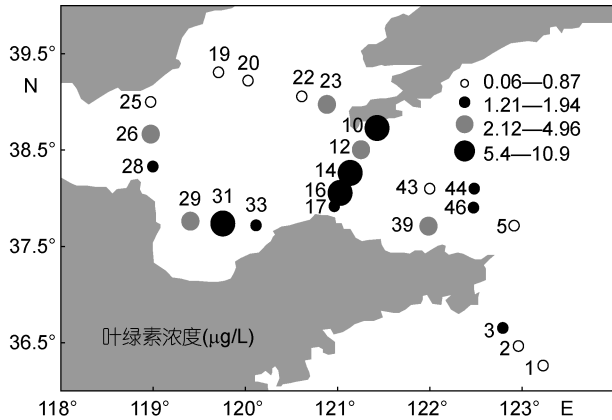


图 6 叶绿素浓度的水平分布

Fig.6 Distribution of chl a concentration in different stations

M 和 N 的区域积分比例也不低,但一般都明显低于 B、C 峰。此外,在整个区域,除类蛋白 M 和 N 的区域积分比例在沿海和外海存在较大差别以外(特别是外海区域 2#、5#、39#、43#、44#和 46#这 6 个站位处 M 和 N 的区域积分比例明显高于其他站位),其他成分的区域积分比例在沿海和外海虽然不同,但是相差不大,这是由渤海本身存在严重的富营养化问题、人类活动的影响较大、水动力环境较弱共同控制导致的结果。

2.3 渤海海域 CDOM 总累计积分值和荧光团的垂直分布及控制因素

从图 7 可见,沿海 10#、25#和 29#的 CDOM 的总累计积分为:表层>底层>中层;而外海 14#、20#、26#和 43#CDOM 的总累计积分呈相反趋势。其中,紫外区类腐殖质 A 的荧光区域积分比例在整个海域最小,垂直分布无明显变化;可见区陆源类腐殖质 B 的荧光区域积分比例与沿海 CDOM 总累计积分相一致($R^2=0.84$)(图 7,表 3),可见区海源类腐殖质 C 与外海 CDOM 总累计积分相一致($R^2=0.79$)(图 7,表 3)。类蛋白质 M 和 N 的荧光区域积分比例相似($R^2=0.86$)(图 7,表 3),除靠近辽东湾的 23#、渤海湾的 26#、莱州湾的 33#和外海的 43#例外(表层最高),总体趋势是中层最高;叶绿素浓度与海源类腐殖质基本呈线性关系($R^2=0.65$,表层; $R^2=0.62$,中层; $R^2=0.59$,底层)。结果表明,近岸海域表层 CDOM 主要受陆源输入(人类影响、河流输入等)和光化学降解的控制(Fellman *et al*, 2010);底层 CDOM 浓度整体低于表层,并且表现出海源 CDOM 的组成特征,这一区域的 CDOM 主要受海源和微生物降解控制(Kowalczyk *et al*, 2005; 郭卫东等, 2005);中层 CDOM 主要受海源控制,其相对含量低于表层和底层;而外海受陆源影响较小,夏末表

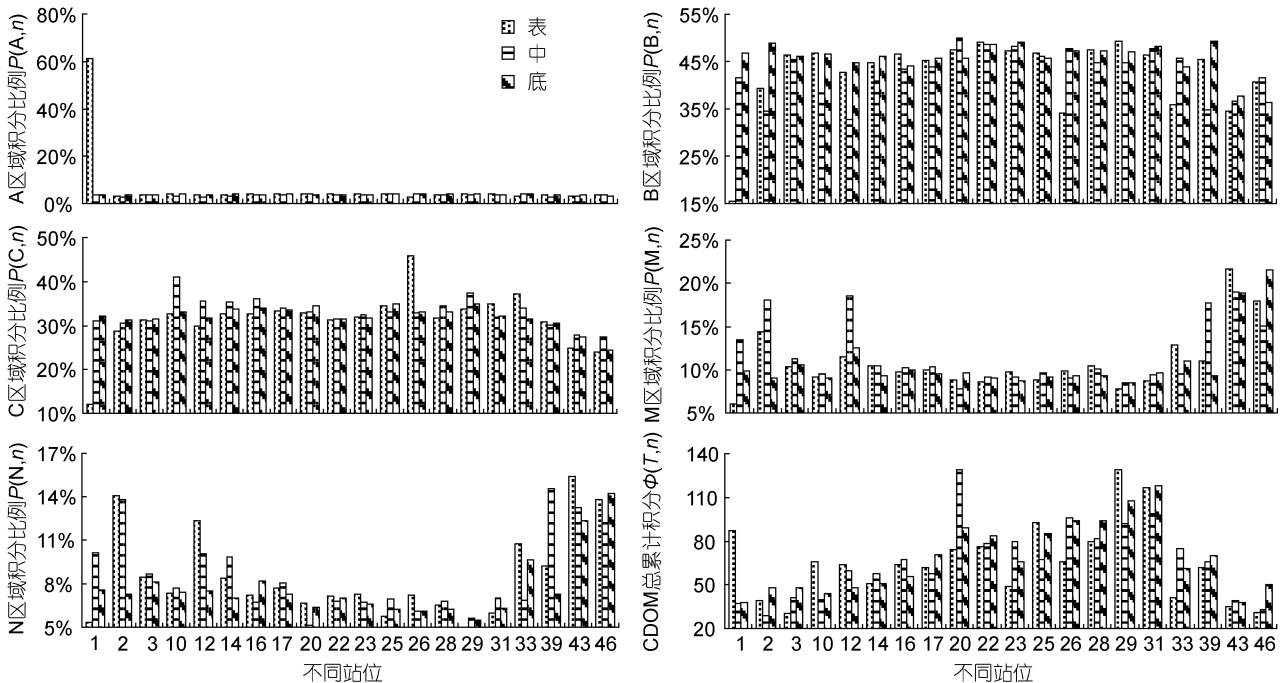


图 7 不同站位各组分荧光区域积分比例和 CDOM 的总累计积分值的垂直分布

Fig.7 The vertical distribution of regional integration proportion in fluorophores fluorescence and total cumulative integral value with CDOM in different stations

表 3 CDOM 各组分与总积分值、叶绿素浓度的相关分析
Tab.3 Regression between regional integration proportion of individual component, total cumulative integral value and chl *a* concentration

参数	决定系数 R^2	样品数
$P_{B,n}$ vs $\Phi_{T,n}$	0.84	18(10#, 19#, 23#, 25#, 28#, 29#)
$P_{M,n}$ vs $P_{N,n}$	0.86	72(所有站位)
$P_{C,n}$ vs $\Phi_{T,n}$	0.79	12(14#, 16#, 17#, 43#)
$P_{C,n}$ vs $C_{chl a}$	0.65	19(表层)
$P_{C,n}$ vs $C_{chl a}$	0.62	20(中层)
$P_{C,n}$ vs $C_{chl a}$	0.59	20(底层)

层水体 CDOM 受光漂白影响严重(Hernes *et al*, 2003; 郭卫东等, 2008)。小分子量的海源腐殖质以及类蛋白质, 由于微生物活动、细菌呼吸作用等容易降解导致表层可见区海源类腐殖质 C、类蛋白质 M 和 N 相对含量减小(Cammack *et al*, 2004; Fellman *et al*, 2009)。中层光线相对较弱, 温度适宜, 生物活动旺盛, 导致中层海源类腐殖质 C、类蛋白质 M 和 N 的相对含量增大(Chen *et al*, 2004; 韩宇超等, 2009)。而底层由于微生物降解和底层再悬浮作用, 导致底层海源类腐殖质和类蛋白的相对含量处于表层和中层之间。

然而个别站位的荧光组分构成有所不同, 1#表层的紫外区类腐殖质 A 荧光区域积分比例异常高; 1#、2#、39#底层陆源类腐殖质 B 荧光区域积分比例较高, 这可能与从黄河北部到渤海海峡流出流(鲁北沿岸流)的出现有关, 这股流在渤海海峡处越发变强, 方向由西北变为东向, 从而改善了渤海中部与黄海之间水体的交换(梁书秀等, 2006; 徐江玲等, 2007; Wei *et al*, 2001), 改变了以上站位荧光组分的相对含量。43#表层、46#底层类蛋白质 M 和 N 的荧光区域积分比例较高可能与生物现场生产作用有关。20#中层陆源类腐殖质 B 荧光区域积分比例异常, 可能跟辽东湾的逆时针环流有关, 在渤海海峡西北口, 进入渤海海峡北部的支流沿辽东湾东岸北上, 与辽东湾沿岸流相接, 沿该湾西岸南下, 水体发生变化(梁书秀等, 2006; 孙湘平, 2006), 而且表层可能发生光漂白作用, 这两种因素共同导致此站位陆源类腐殖质 B 中层荧光区域积分比例偏高。26#中层陆源类腐殖质 B 荧光区域积分比例较高, 主要是光漂白作用引起的; 表层类蛋白质 M 和 N 的荧光区域积分比例很高, 可能与渤海湾的环流有关, 黄海暖流余脉在北黄海北部转向西伸时, 通过渤海海峡北部进入渤海, 但是在渤海西岸受阻, 分成南北两支, 南支沿渤海西岸折南进入渤海湾, 在

渤海南部与沿岸流构成左旋环流(梁书秀等, 2006; 徐江玲等, 2007; Wei *et al*, 2001), 水体发生变化, 荧光组分比例分布相应改变。

3 结论

本文通过对渤海水体 CDOM 样品进行荧光光谱测量和分析, 得到了该典型海区 CDOM 的 FEEMs, 观察到了类腐殖质荧光峰 A、B、C 以及类蛋白荧光峰 M、N。并对其进行区域积分, 得到 CDOM 总累计积分值(可作为海域 CDOM 浓度的一个良好指标)和各荧光组分的区域积分比例。受陆源输入、微生物降解、细菌分解、光化学反应和底层再悬浮的影响, 从水平分布看, 沿海为 CDOM 高值区及陆源类腐殖质荧光区域积分的高值区, 外海为海源类腐殖质和类蛋白质荧光区域积分的高值区。反映出沿海 CDOM 以渤海湾、辽东湾、莱州湾和黄河入口为主的陆源输入特性; 外海 CDOM 以生物活动为主的海源输入特性增强。从垂直分布来看, 表层为陆源类腐殖质荧光区域积分的高值区; 中层为海源类腐殖质和类蛋白质荧光区域积分高值区。个别站位组分构成出现异常与渤海的余环流有关, 还有待继续深入探讨。

参 考 文 献

- 王志刚, 刘文清, 李宏斌等, 2006. 三维荧光光谱分析法分析巢湖 CDOM 的空间分布及其来源. 环境科学学报, 26(2): 275—279
- 王翔, 杨红, 孔德星等, 2010. 长江口外海水中有色溶解有机物(CDOM)的光吸收特性. 台湾海峡, 29(4): 518—524
- 孔德星, 杨红, 吴建辉, 2008. 长江口海域黄色物质光吸收特性. 海洋环境科学, 27(6): 629—646
- 朱伟健, 沈芳, 洪官林, 2010. 长江口及邻近海域有色溶解有机物(CDOM)的光学特性. 环境科学, 31(10): 2292—2298
- 任保卫, 赵卫红, 王江涛, 2007. 胶州湾围隔实验中溶解有机物三维荧光特征. 环境科学, 28(4): 712—718
- 孙湘平, 2006. 中国近海区域海洋. 北京: 海洋出版社, 98—100
- 徐江玲, 吴德星, 林霄沛等, 2007. 夏季渤海中部环流结构研究. 中国海洋大学学报, 37(增刊): 10—14
- 郭卫东, 夏恩琴, 韩宇超等, 2005. 九龙江口 CDOM 的荧光特性研究. 海洋与湖沼, 36(4): 349—357
- 郭卫东, 程远月, 2008. 天然日光辐照下河口区 CDOM 的光化学降解. 环境科学, 29(6): 7—12
- 黄长春, 李云梅, 王桥等, 2010. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征. 湖泊科学, 22(3): 375—382
- 梁书秀, 孙昭晨, Nakatsuji K 等, 2006. 渤海典型余环流及其

- 影响因素研究. 大连理工大学学报, 46(1): 103—110
- 韩宇超, 郭卫东, 2008. 河口区有色溶解有机物(CDOM)三维荧光光谱的影响因素. 环境科学学报, 28(8): 1646—1653
- 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. 环境科学学报, 29(3): 641—647
- 程远月, 郭卫东, 2009. 厦门湾有色溶解有机物光漂白的三维荧光光谱研究. 光谱学与光谱分析, 29(4): 990—993
- 程远月, 郭卫东, 胡明辉, 2008. 近岸沉积物再悬浮期间所释放溶解有机物的荧光特征. 地球化学, 37(1): 51—58
- 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌等, 2005. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究. 光谱学与光谱分析, 25(12): 2024—2028
- 魏皓, 田恬, 周峰等, 2002. 渤海水交换的数值研究水质模型对半交换时间的模拟. 青岛海洋大学学报, 32(4): 519—525
- Baker A, 2002. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent. *Environmental Science & Technology*, 36: 1377—1382
- Cammack W K L, Kalff J, Prairie Y T *et al*, 2004. Fluorescent DOM in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography*, 49: 2034—2045
- Chen R F, Bissett B, Coble P *et al*, 2004. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Marine Chemistry*, 89: 257—272
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer A *et al*, 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 37: 5701—5710
- Coble P G, 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51: 325—346
- Coble P G, 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical Reviews*, 107: 402—418
- Fellman J B, Hood E, Spencer R G M, 2011. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *American Society of Limnology and Oceanography*, 55(6): 2452—2462
- Fellman J B, Hood E, Hood D V *et al*, 2009. Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate watersheds. *Biogeochemistry*, 95: 277—293
- Green S A, Blough N V, 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 39: 1903—1916
- Guo W D, Yang L Y, Hong H S *et al*, 2011. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis. *Marine Chemistry*, 124: 125—133
- Hernes 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. *Journal of Geophysical Research*, 108 (C9): 3291
- Hong H S, Wu J Y, Shang S L *et al*, 2005. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl estuary. *Marine Chemistry*, 97: 78—89
- Jiang F H, Lee F S C, Wang X R *et al*, 2008. The application of Excitation/Emission Matrix Spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China. *Marine Chemistry*, 110: 109—119
- Kowalczyk P, Durako M J, Young H *et al*, 2009. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability. *Marine Chemistry*, 113: 182—196
- Kowalczyk P, Stoń-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. *Marine Chemistry*, 96: 273—292
- Mopper K, Zhou X, Kieber R J *et al*, 1991. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353: 60—62
- Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D *et al*, 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 108: 40—58
- Richard G, Zeppa, Wade M *et al*, 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: Correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Marine Chemistry*, 89: 15—36.
- Siegel D A, Maritorena S, Nelson N B *et al*, 2002. Global distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials. *Journal of Geophysical Research*, 107: 3228
- Thomas R, Yu Z G, Zhang J *et al*, 2004. Phase-transfer of nitrogen species within the water column of the Bohai Sea. *Journal of Marine Systems*, 44: 213—232.
- Wei H, Wu J P, Pohlmann T, 2001. A simulation on the seasonal variation of the circulation and transport in the Bohai Sea. *Journal of Oceanography of Huanghai & Bohai Seas*, 19(2): 1—9

THE FLUORESCENCE EXCITATION EMISSION MATRIX SPECTROSCOPY OF CHROMOPHORIC DISSOLVED ORGANIC MATTER IN THE BOHAI SEA

YAN Li-Hong¹, SU Rong-Guo¹, DUAN Ya-Li¹, SONG Zhi-Jie², WANG Xiu-Lin¹

(1. *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China*; 2. *College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China*)

Abstract Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectra (FEEMs) is often used to characterize the composition and properties of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in water. We adopted Fluorescence Regional Integration (FRI) to study 23 samples of different layers of the Bohai Sea, collected in September 2010, to characterize the horizontal and vertical distributions of CDOM in the Bohai Sea and the impact factors. The result indicate that the CDOM contained humics-like (A, B, C), tryptophan-like (M), and tyrosine-like (N) matters. The total cumulative integral value (Φ_T) of CDOM and FRI of each fluorophore (Φ_i) are good indices to characterize the distributions, and are better than traditional point fluorescence method in performance. The Φ_T of CDOM decreased gradually from coastal to coast. The FRI of ultra-violet region humics-like (A) had no obvious change. FRI of visible region terrigenous humics-like (B) decreased gradually, suggesting that terrigenous inputs was the primary source of CDOM in the coastal; FRIs of visible region autochthonous humics-like (C), protein-like fluorophores (M and N) and chl *a* concentration increased, indicating obvious contribution of biological activity within the area. The Φ_T and FRI of terrigenous humics-like (B) are greater in the surface layer than those in the middle layer and bottom layer, and the Φ_T and FRI of the autochthonous humics-like (C) and protein-like fluorophores (M and N) are greater in the middle layer than those in the surface and bottom ones, suggesting that the vertical distribution of CDOM in the areas were controlled by CDOM photochemistry, sediment resuspension, and biological activity.

Key words Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM); Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectra (FEEMs); fluorophore; fluorescence regional integration; Bohai Sea