

大沽河—胶州湾段溶解有机物类腐殖质荧光特征变化

季乃云^{1,2}, 赵卫红¹, 王江涛³, 苗辉¹

(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, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003)

摘要: 利用荧光激发-发射矩阵光谱(excitation-emission matrix spectroscopy, EEMS) 技术研究了溶解有机物类腐殖质荧光特征从大沽河到胶州湾的变化及其与盐度、pH、叶绿素 a、溶解有机碳、化学需氧量和碳水化合物化合物的关系。结果表明, 大沽河溶解有机物类腐殖质荧光强度较大, 胶州湾溶解有机物类腐殖质荧光强度较小, 大沽河是胶州湾类腐殖质荧光物质的重要来源。类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 含量的相关性较差, 说明浮游植物并不是大沽河类腐殖质荧光物质的主要来源。类腐殖质荧光强度与溶解有机碳、化学需氧量和碳水化合物化合物的相关性较好, 说明类腐殖质荧光物质是水体溶解有机物的重要组成部分, 其分布情况一定程度地反映了水体中有机物的分布。

关键词: 溶解有机物; 类腐殖质荧光; 大沽河; 胶州湾

中图分类号: X55; X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1073-05

Change of Humic-Like Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter from Dagu River to Jiaozhou Bay

Ji Naiyun^{1,2}, Zhao Weihong¹, Wang Jiangtao³, Miao Hui¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy was employed to characterize the change of humic-like fluorescence from Dagu River to Jiaozhou Bay. The relationships of humic-like fluorescence characteristics with salinity, pH, chlorophyll a, dissolved organic carbon, chemical oxygen demand and carbohydrate were discussed. The results show that humic-like fluorescence intensities are high in Dagu River but low in Jiaozhou Bay. The input of Dagu River is important origin of humic-like fluorescent dissolved organic matter of Jiaozhou Bay. High humic-like fluorescence intensity and high chlorophyll a are not coexist always, which suggests that humic-like fluorescent dissolved organic matter doesn't mainly come from phytoplankton. Good relationships of humic-like fluorescence intensity with dissolved organic carbon, chemical organic demand and carbohydrate suggest that humic-like fluorescent matter is the main component of dissolved organic matter. The distribution of humic-like fluorescence reflects the distribution of dissolved organic matter to some extents.

Key words: dissolved organic matter; humic-like fluorescence; Dagu River; Jiaozhou Bay

荧光分析法以其高灵敏度和低检测限早就被应用于海洋溶解有机物的研究, 从 Kalle 的先驱性工作以来^[1], 类腐殖质荧光一直是海洋溶解有机物荧光性质的研究焦点之一。类腐殖质荧光物质在生物学上属于惰性物质, 在海洋中具有良好的保守性, 其荧光性质极其稳定, 因而被认为是海洋中最佳示踪物质而用于研究在河口水体的混合过程、水质示踪和总有机碳指示等^[2]。在河口区, 江河径流的输入是类腐殖质荧光物质的一个重要来源, 类腐殖质荧光与盐度呈负相关^[3~5], 而关于周边河流对胶州湾类腐殖质荧光物质输入作用的研究较少。大沽河发源于招远阜山, 由北向南流经莱西、平度、即墨、胶州和城阳, 至码头村入海, 是流入胶州湾最大的河流。本研究利用荧光激发-发射矩阵光谱技术研究了

溶解有机物类腐殖质荧光特征从大沽河到胶州湾的变化及其与相关环境因子的关系。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

样品分别采集于大沽河和胶州湾, 其中大沽河仁兆 H1、北村 H2、大麻湾 H3、南庄 H4 和码头村 H5 站的样品采集于 2004-09-09, 胶州湾 H6 和 H7 站样品采集于 2004-09-16, 采样站位如图 1 所示。

收稿日期: 2005-06-27; 修订日期: 2005-08-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA639790); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB409703); 国家自然科学基金项目(40106013); 山东省自然科学基金项目(Q99E11); 青岛市自然科学基金项目(04-2-JZ-88)

作者简介: 季乃云(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为海洋化学, E-mail: jinaiyun@qingdaonews.com

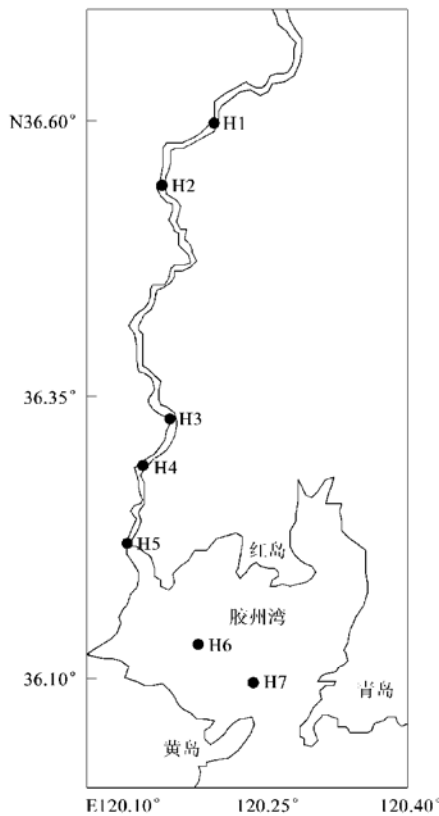


图 1 采样站
Fig. 1 Sampling stations

1.2 样品的处理、保存和测定

实验中测定的指标和用于各个指标测定的样品的处理、保存和测定方法如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 荧光激发-发射矩阵光谱

大沽河和胶州湾中溶解有机物荧光激发-发射矩阵光谱如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 河流的 H1~ H5 站高激发波长处的类腐殖质荧光峰(C 峰) 较强, 其中心位置大约在激发和发射波长 $E_x/E_m = 330\text{nm}/430\text{nm}$ 附近, 其他类腐殖质荧光峰(A、M 峰) 和类蛋白荧光峰都比较弱, 峰形极不明显, 海洋的 H7 站甚至高激发波长处的类腐殖质荧光峰(C 峰) 也变的比较平坦, 不易辨认. 因此, 本文主要讨论高激发波长处的类腐殖质荧光, 其荧光强度为 $E_x/E_m = 330\text{nm}/(425\sim 435)\text{nm}$ 位置的强度值.

2.2 类腐殖质荧光强度的变化及其与盐度和 pH 的关系

从大沽河的 H1 站到胶州湾的 H7 站, 类腐殖质荧光强度(FI_C) 的变化如图 3 所示, 总体变化趋势为从 H1 到 H5 站类腐殖质荧光强度增加, 而从 H5 到 H7 站类腐殖质荧光强度降低, 即在河流中类腐殖质荧光强度逐渐增大, 而从河流到海洋类腐殖质

表 1 样品的处理、保存和测定

Table 1 Preparing, saving and measuring of samples

测定指标	GF/F 膜过滤	样品保存	测定
荧光激发-发射矩阵光谱	是	450℃灼烧 4h 的玻璃瓶, 4℃避光保存.	HITACHI F-4500 型荧光分光光度计 ^[6]
叶绿素 a	是	- 20℃避光保存	海洋监测规范 ^[7] 的分光光度法
溶解有机碳	是	450℃灼烧 4h 的玻璃瓶, 加入 HgCl ₂ , 4℃避光保存.	岛津 TOC-5000A 总有机碳分析仪, 高温燃烧法, 样品酸化将 CO ₂ 吹出后直接测定
碳水化合物	是	酸泡并清洗干净的聚乙烯塑料瓶, - 20℃避光保存.	721 分光光度计, TPTZ 法 ^[8]
化学需氧量	否	立即测定	高锰酸钾法
盐度	否	立即测定	ATAGO 手动折光盐度计
pH	否	立即测定	海洋监测规范 ^[7]

荧光强度降低.

大沽河的 H1 到 H5 站为河流淡水, 类腐殖质荧光强度的增强可能是水体中有机物质逐渐腐殖化或土壤中腐殖质不断溶解到河水中的结果. 河流输入是类腐殖质荧光物质的重要来源^[3~ 5], 由图 4 可见, 从大沽河到胶州湾, 随着盐度(S) 的增加类腐殖质荧光强度降低, 而由于盐度变化而引起的离子强度的改变对类腐殖质荧光强度几乎没有影响^[9], 这进一步表明大沽河对胶州湾类腐殖质荧光物质的输入

作用.

Pate& Sorrentino 等研究表明, 当 pH 在 2~ 10, 11 时, 类腐殖质荧光随 pH 的增大而增加, 但在天然水 pH 范围(7~ 9) 内, 类腐殖质荧光几乎没有变化^[10], Laane 指出 pH 在 7~ 9 范围内, 类腐殖质荧光仅有 16.4% 的增加^[11]. 如图 5 所示, 大沽河水 pH 值逐渐增大, 而从大沽河 H5 站到胶州湾 H7 站的 pH 逐渐下降, H1~ H7 站的 pH 在 7.33~ 7.97 范围内, 变化幅度很小, 而且不是随 pH 单调变化, 但类

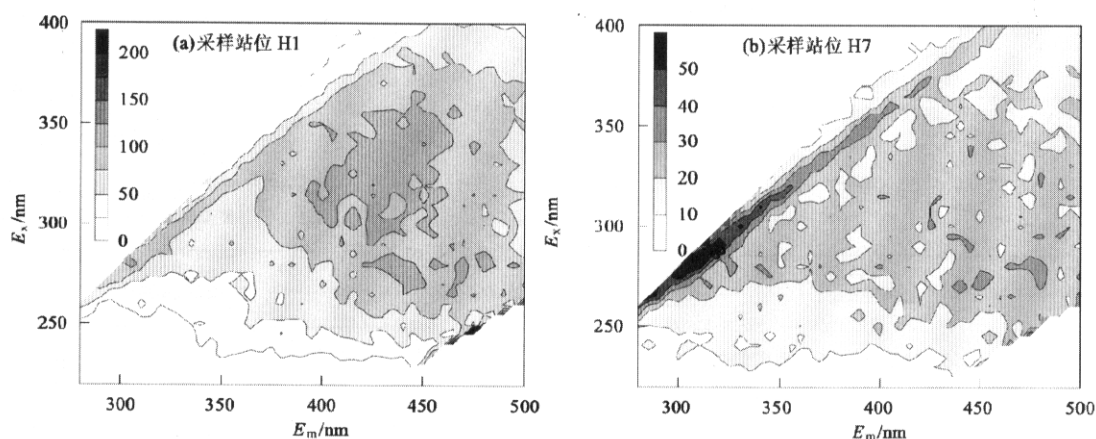


图 2 H1(a) 和 H7(b) 站溶解有机物荧光激发-发射矩阵光谱

Fig. 2 Fluorescence excitation-emission matrix spectra of dissolved organic matter of Stn. H1(a) and H7(b)

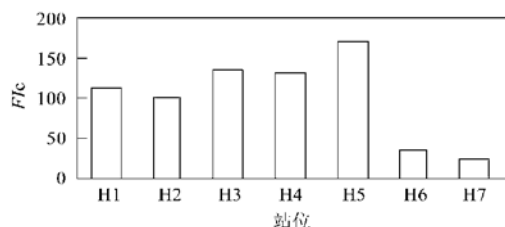


图 3 类腐殖质荧光强度的变化

Fig. 3 Change of humic-like fluorescence intensity

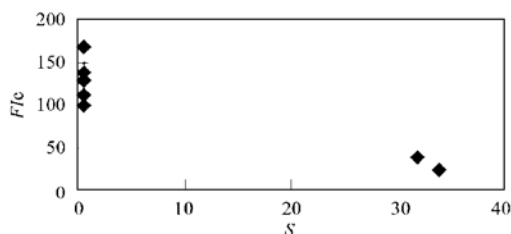


图 4 类腐殖质荧光强度与盐度的关系

Fig. 4 Relationship between humic-like fluorescence intensity and salinity

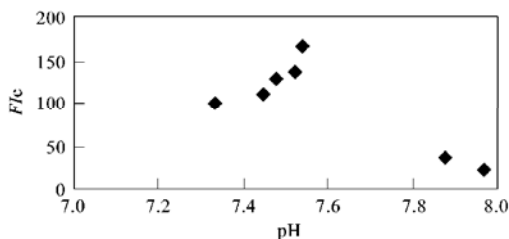


图 5 类腐殖质荧光强度与 pH 的关系

Fig. 5 Relationship between humic-like fluorescence intensity and pH

腐殖质荧光强度变化却很大,可见 pH 并不是类腐殖质荧光强度变化的主要影响因素。

2.3 类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 的关系

大沽河的 H1~H5 站的浮游植物含量较高,叶绿素 a 含量在 $15.335 \sim 63.174 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,胶州湾的 H6 和 H7 站浮游植物含量较低,叶绿素 a 含量小于 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 溶解有机物类腐殖质荧光强度与水体中叶绿素 a 含量的关系如图 6 所示,可见高的类腐殖质荧光强度不一定对应着高的叶绿素 a 含量. 河流中的类腐殖质荧光物质除了其中的浮游植物外^[12], 还有另一个甚至更重要的来源就是土壤腐殖质^[13]. 大沽河主要流经农村地区,土壤、农田堆肥和腐烂植物等中的腐殖质会随雨水和灌溉水等进入河流,使河流中腐殖质的含量增加,从而导致类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 含量的不对应。

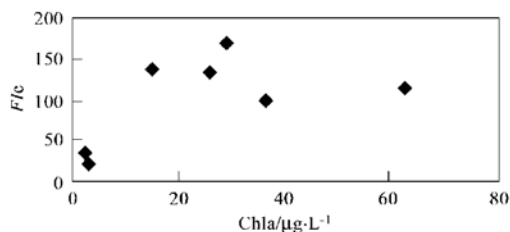


图 6 类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 的关系

Fig. 6 Relationship between humic-like fluorescence intensity and chlorophyll a

2.4 类腐殖质荧光强度与溶解有机碳、化学需氧量和碳水化合物的关系

很多研究者致力于探讨荧光与溶解有机碳含量的相关性,并试图通过荧光来反演溶解有机碳 (DOC) 的含量^[2, 14, 15], Ferrari 的研究表明, Rhône 河流和近岸水体中类腐殖质荧光与 DOC 存在一定的正相关关系,相关系数 R 大于 0.5^[15]. 本实验中类

腐殖质荧光强度与溶解有机碳含量相关性较好,如图7所示.

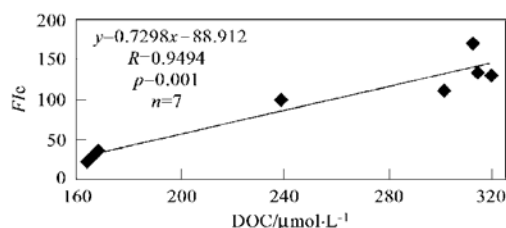


图7 类腐殖质荧光强度与溶解有机碳的相关性

Fig. 7 Relationship between humic-like fluorescence intensity and dissolved organic carbon

化学需氧量(COD)反映了水体受还原性物质污染的程度,基于水体被有机物污染是很普遍的现象,该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一^[16].本实验中类腐殖质荧光强度与化学需氧量的关系如图8所示,相关性较好.

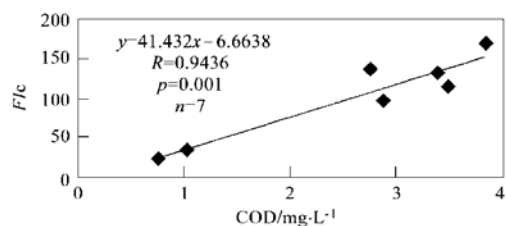


图8 类腐殖质荧光强度与化学需氧量的相关性

Fig. 8 Relationship between humic-like fluorescence intensity and chemical oxygen demand

胶州湾碳水化合物与溶解有机碳含量的变化趋势相一致^[17],碳水化合物是溶解有机物的重要组成部分,在本实验中总碳水化合物(以碳的含量表示)占溶解有机碳含量的13%~20%,碳水化合物是溶解有机物含量的一个重要指标.本实验中类腐殖质荧光强度与总糖(TCHO)、单糖(MCHO)和多糖(PCHO)含量的相关性如图9所示,相关性非常好.

可见,溶解有机物类腐殖质荧光强度与溶解有机碳、化学需氧量和碳水化合物的含量均存在较好的正相关性,表明类腐殖质荧光物质是水体溶解有机物的重要组成部分,其分布情况一定程度地反映了水体中有机物的分布.

3 结论

(1) 大沽河溶解有机物类腐殖质荧光强度较大,胶州湾溶解有机物类腐殖质荧光强度较小,大沽河是胶州湾类腐殖质荧光物质的重要来源.

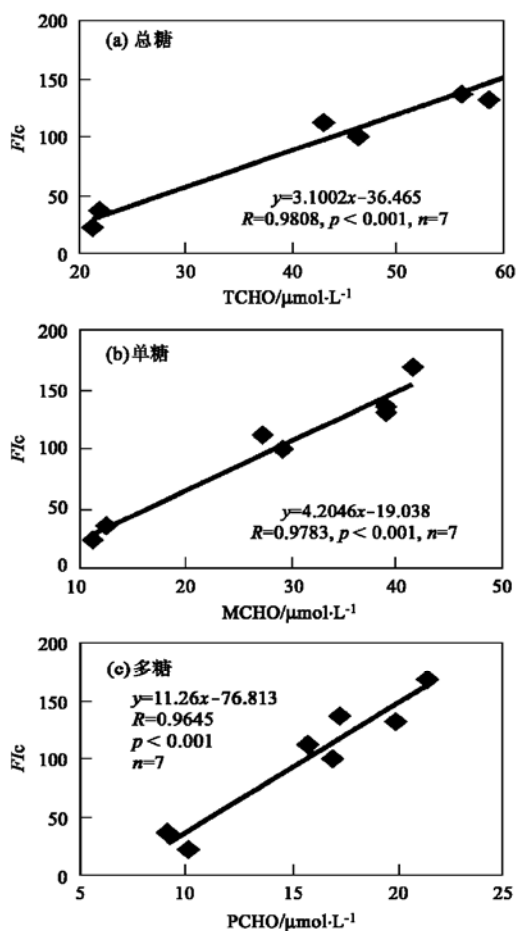


图9 类腐殖质荧光强度与总糖、单糖和多糖的相关性

Fig. 9 Relationship between humic-like fluorescence intensity and total saccharide, monosaccharide and polysaccharide

(2) 高的类腐殖质荧光强度不一定对应着高的叶绿素a含量,说明浮游植物并不是大沽河类腐殖质荧光物质的主要来源.

(3) 类腐殖质荧光强度与溶解有机碳、化学需氧量和碳水化合物的相关性较好,说明类腐殖质荧光物质是水体溶解有机物的重要组成部分,其分布情况一定程度地反映了水体中有机物的分布.

参考文献:

- [1] Kalle K. Fluoreszenz und Gelbstoff im Bottnischen und Finnischen Meerbusen [J]. Dtsch Hydrogr Z, 1949, 2: 117~124.
- [2] 张绪琴, 张士槐, 吴永森, 等. 海水黄色物质研究进展[J]. 黄渤海海洋, 2000, 18(1): 89~92.
- [3] Dorsch J E, Bidleman T F. Natural organics as fluorescence tracers of river-sea mixing [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1982, 15: 701~707.
- [4] Willey J D. The effect of seawater magnesium on natural fluorescence during estuarine mixing, and implications for tracer applications [J]. Mar. Chem., 1984, 15: 19~45.

- [5] Mayer L M, Schik L L, Loder T C. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries [J]. Mar. Chem., 1999, **64**: 171~ 179.
- [6] 季乃云, 赵卫红, 崔鑫, 等. 胶州湾溶解有机物质荧光特征初步探讨[J]. 中国海洋大学学报, 2004, **34**(137): 197~ 203.
- [7] 国家海洋局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1991. 690~ 691.
- [8] Hung C C, Tang D, Warnken K W, *et al.* Distributions of carbohydrates, including uronic acids, in estuarine waters of Galveston Bay[J]. Mar. Chem., 2001, **73**: 305~ 318.
- [9] 夏达英, 李宝华, 吴永森, 等. 海水黄色物质荧光特性初步研究[J]. 海洋与湖沼, 1999, **30**(6): 719~ 725.
- [10] Pate Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers [J]. Water Research, 2002, **36**: 2571~ 2581.
- [11] Laane R W P M. Influence of pH on the fluorescence of dissolved organic matter [J]. Mar. Chem., 1982, **11**: 395~ 401.
- [12] 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]. Mar. Chem., 2002, **77**: 7~ 21.
- [13] 杨洪生, 杨曦, 徐珑, 等. 天然水体中腐殖质的光化学研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2004, **22**(2): 137~ 144.
- [14] Vodacek A, Hoge F E, Swift R N, *et al.* The in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters [J]. Limnol. Oceanogr., 1995, **40**: 411~ 415.
- [15] Ferrari G M. 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) [J]. Mar. Chem., 2000, **70**: 339~ 357.
- [16] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1995. 78~ 82.
- [17] 张正斌, 陈镇东, 刘莲生, 等. 海洋化学原理和应用(中国近海的海洋化学) [M]. 北京: 海洋出版社, 1999. 170.