

胶州湾赤潮暴发水体中溶解有机物质荧光特征

季乃云^{1,2}, 赵卫红¹, 王江涛³, 崔鑫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) 技术研究了胶州湾 2004-02 赤潮暴发期间水体中溶解有机物质类蛋白和类腐殖质荧光特性, 探讨了各种荧光性质与浮游植物增殖、溶解有机碳、盐度、溶解氧和 pH 的关系, 并对切向超滤前后类蛋白和类腐殖质荧光的变化进行了初步评估。结果表明, 赤潮过程中溶解有机物质类蛋白荧光较强而类腐殖质荧光较弱, 并且高和低激发波长类蛋白荧光同源; 类蛋白和类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 的对应关系与浮游植物的增殖阶段有关, 但整体趋势上却是随着浮游植物量的增大而增强, 并且浮游植物量越大, 新生成的有机物质占的比例也越大; 类蛋白荧光以及类蛋白和类腐殖质荧光强度之比与溶解有机碳具有较好的正相关性, 表明赤潮过程中溶解有机物质主要由新生成的物质组成; 盐度、溶解氧和 pH 对类蛋白和类腐殖质荧光的影响很小; 切向超滤前后类蛋白和类腐殖质荧光峰的位置基本一致, 切向超滤前后荧光平衡差于溶解有机碳平衡, 在切向超滤的评价上, 荧光只能作为溶解有机碳平衡的一个补充。

关键词: 溶解有机物质; 激发-发射矩阵光谱; 类蛋白荧光; 类腐殖质荧光; 切向超滤

中图分类号: X55; X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0257-06

Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter During Algal Bloom in Jiaozhou Bay

JI Nai-yun^{1,2}, ZHAO Wei-hong¹, WANG Jiang-tao³, CUI Xin³, MIAO Hui¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. The 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 (EEMS) was employed to characterize the dissolved organic matter (DOM) in algal bloom seawater of Jiaozhou Bay in February, 2004. The relationships of DOM fluorescence characteristics with phytoplankton multiplication, dissolved organic carbon (DOC), salinity, dissolved oxygen and pH were discussed. In addition, the protein-like and humic-like fluorescence changes before and after cross-flow ultrafiltration (CFF) were primarily evaluated. The results show that the intensities of high and low-excitation protein-like fluorescence, which have the same sources, are stronger than that of humic-like during algal bloom. Both correlations between protein-like fluorescence intensities and chlorophyll-a and between humic-like fluorescence intensities and chlorophyll-a are relevant to the phytoplankton multiplication. As a whole, the fluorescence intensities of protein-like and humic-like increase with chlorophyll-a increasing. Furthermore the ratios of new to old DOM increase with phytoplankton biomass increasing. Good positive correlations between protein-like fluorescence intensities and DOC and between the ratios of protein-like to humic-like fluorescence intensities and DOC suggest that the DOC is mainly composed of newly produced matter during algal bloom. Some inorganic factors, such as salinity, dissolved oxygen and pH, have little effects on protein-like and humic-like fluorescence. Before and after the CFF experiments, the positions of protein-like and humic-like fluorescence peaks have little alteration, the balance of fluorescence intensity is not so good as organic carbon mass balance as a whole. Fluorescence balance should be used only as a supplementary technique for evaluating contaminations or loss by organic carbon mass balance.

Key words: dissolved organic matter; excitation-emission matrix spectra; protein-like fluorescence; humic-like fluorescence; cross-flow ultrafiltration

海洋溶解有机物是海洋中最大的有机碳贮库, 在海洋生态系统中发挥着重要作用, 但迄今为止对其组成和结构了解甚微, 构成海洋溶解有机物的单个化合物的浓度一般都在 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级上, 对这些化合物的分离、鉴定和检测均有相当的困难。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], 类腐殖质荧光一直为海洋溶解有机物荧光性质的研

究焦点, 后来 Traganza 对海洋溶解有机物类蛋白荧光做了首次报道^[2]。从已有的研究报道来看, 海洋溶解有机物荧光主要可分为类蛋白和类腐殖质荧光

收稿日期: 2005-01-22; 修订日期: 2005-03-25

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计划(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(1970~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为海洋环境化学, E-mail: jinaiyun@qingdaonews.com

2 大类^[3~10]. 近年来, 有关类蛋白和类腐殖质荧光与浮游植物增殖的关系已有一些报道: Mopper 和 Schultz 研究表明高生产的表层海水相对深层海水溶解有机物类蛋白荧光强度较大^[7], De Souza Sierra 等指出赤潮水体中溶解有机物具有较强的类蛋白荧光^[11], Mayer 等虽发现溶解有机物高的类蛋白荧光对应着高的叶绿素 a 含量, 却也发现有时类蛋白荧光和叶绿素 a 呈负相关^[8]. Coble 等报道高的叶绿素 a 含量对应高的类腐殖质荧光^[6], 但 Chen 和 Bada 指出类腐殖质荧光与水体的生产无关^[12]. 可见, 有关类蛋白和类腐殖质荧光与浮游植物活动关系的说法很不一致.

2004-02-09~2004-02-10 正逢胶州湾东部大面积柔弱根管藻 (*Rhizosolenia delicatula*) 赤潮, 本文重点研究了此次赤潮暴发水体中溶解有机物质类蛋白和类腐殖质荧光与浮游植物增殖及溶解有机碳的关系, 并对类蛋白和类腐殖质荧光与赤潮暴发水体中盐度、溶解氧和 pH 的关系略作探讨, 另外还对切向超滤前后类蛋白和类腐殖质荧光的变化进行了评估.

1 材料与方法

1.1 样品采集和处理

海水样品在 2004-02-09~2004-02-10 连续 2d 用聚乙烯塑料桶采集于胶州湾的 C3 站、A5 站和 Y1 站的表层 (图 1). 当天带回实验室后, 分别通过 450℃ 预灼烧 4h 的 GF/F 膜过滤和 Pall Filtron 公司的 UltraslabTM 切向超滤系统将样品分成预滤液 (< 0.7μm)、超滤液 (< 1 000) 和截留液. 取 50mL 样品于 450℃ 预灼烧 4h 的 60mL 玻璃瓶中, 4℃ 避光保存, 留做荧光光谱的测定, 另取 50mL 样品于玻璃瓶中, 加入饱和 HgCl₂, 4℃ 避光保存, 留做溶解有机碳的测定.

样品切向超滤分离之前, 超滤系统用 3 次水、0.1mol/L NaOH 溶液和 0.1mol/L HCl 溶液反复清洗, 最后再用 3 次水冲洗干净. 为了避免样品之间的交叉污染, 样品和样品之间也要进行以上步骤的清洗过程. 超滤前, 再用 500mL 待分离样品预洗系统^[13].

1.2 荧光光谱测定

荧光光谱用 HITACHI F-4500 型荧光分光光度计测定, 仪器光源为 150W 氙灯, 光电倍增管电压 700V, 激发 (E_x) 和发射 (E_m) 单色器均为衍射光栅. 波长误差 ± 2 nm, 灵敏度为 S/N = 100 (S 为水在 E_x = 350nm 的拉曼峰信号). 激发和发射狭缝宽度分

别为 5nm 和 10nm, 扫描波长范围均为 200~500nm, 间隔 5nm, 扫描速度 12 000nm/min. 以 Pall 超纯水作为空白以校正水的拉曼散射.

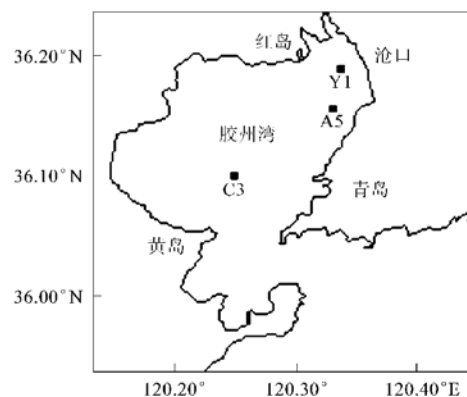


图 1 采样站

Fig. 1 Sampling stations

1.3 其它参数测定

溶解有机碳用高温燃烧法测定, 所用仪器为 TOC-V 型总有机碳分析仪 (日本岛津); 叶绿素 a 按海洋监测规范的分光光度法测定; 盐度、溶解氧和 pH 也均按海洋监测规范测定^[14].

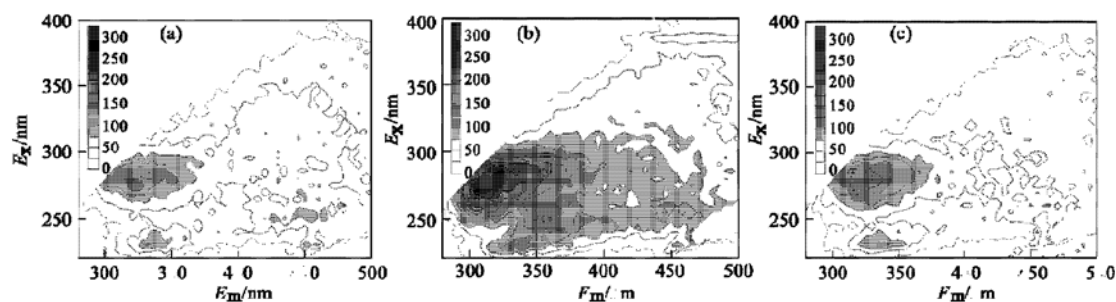
2 结果与讨论

2.1 溶解有机物荧光光谱

图 2 为 2004-02-09 A5 站和 2004-02-10 A5、Y1 站溶解有机物的荧光光谱等值线图, 在激发和发射最大波长 $E_x/E_m = 275\text{nm}/320\sim 330\text{nm}$ 和 $E_x/E_m = 230\text{nm}/330\sim 340\text{nm}$ 附近出现 2 个较强的荧光峰, 其分别为类蛋白荧光峰中的高激发波长和低激发波长处的类色氨酸荧光峰^[3~10]. 类腐殖质荧光峰比较平坦, 具体的峰位置很难辨认, 本文主要参考 $E_x/E_m = 330\text{nm}/425\sim 435\text{nm}$ 位置附近的类腐殖质荧光^[15].

海洋溶解有机物类蛋白荧光分为高和低激发波长 2 个部分, 它们一般来源于水体中的同种类蛋白荧光物质^[7,8,10], Determann 等发现浮游植物体的高和低激发波长类蛋白荧光峰存在一定的相关性 ($R = 0.81$)^[16]. 本实验中高和低激发波长类色氨酸荧光强度 (FI_T 和 FI_S) 呈很好的线性正相关 (如图 3 所示), 相关系数 $R = 0.9806$, 表明这 2 个荧光峰是同源的, 来源于水体中的类色氨酸荧光物质.

2.2 类蛋白和类腐殖质荧光强度与浮游植物增殖的关系



(a) 2004-02-09 A5 站 (b) 2004-02-10 A5 站 (c) 2004-02-10 Y1 站

图 2 海洋溶解有机物荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of marine dissolved organic matter

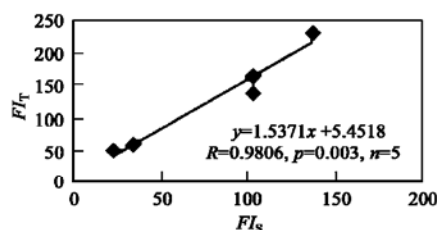


图 3 高和低激发波长处类蛋白荧光强度的相关性

Fig. 3 Correlation of protein-like fluorescence intensity between high excitation and low excitation

2004-02-09 在 A5 站所在的胶州湾东部发现大

面积柔弱根管藻 (*Rhizosolenia delicatula*) 赤潮, 其叶绿素 a 含量可达 $26.044 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而湾中心的 C3 站叶绿素 a 含量较低, 仅为 $3.158 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 2004-02-10 赤潮进一步向湾北部和中心蔓延, 位于 A5 站北部的 Y1 站的叶绿素 a 含量高达 $44.328 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时湾中心 C3 站叶绿素 a 含量也略有增加, 赤潮开始形成; 而 A5 站叶绿素 a 含量却降低到了 $22.940 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 赤潮在逐渐衰退.

整体上看, 图 4 显示出类蛋白和类腐殖质荧光强度 (FIC) 与叶绿素 a (Chla) 之间存在着一定的正相关关系, 尤其以类蛋白荧光较好 [如图 4(a), (b)]

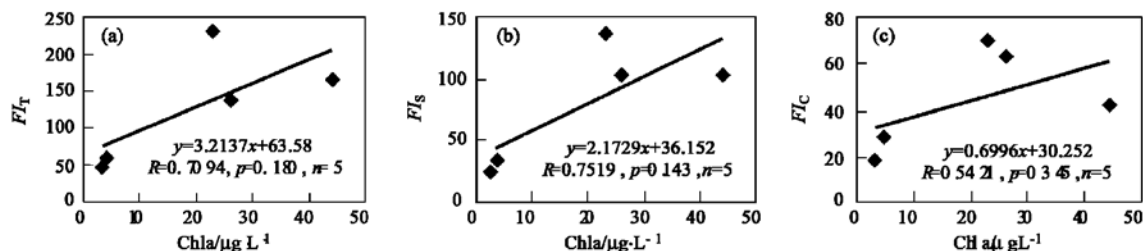


图 4 类蛋白和类腐殖质荧光强度与叶绿素 a 的相关性

Fig. 4 Correlation between protein-like and humic-like fluorescence intensity and chlorophyll a

所示], 相关系数 R 分别达 0.709 4 和 0.751 9.

类蛋白、类腐殖质荧光强度和叶绿素 a 含量之间虽然存在一定的正相关关系, 但如图 4 所示, 高的类蛋白和类腐殖质荧光有时不对应着高的叶绿素 a 含量. 2004-02-09 和 2004-02-10 叶绿素 a 含量较高的 A5 站都比叶绿素 a 含量较低的 C3 具有更高的类蛋白和类腐殖质荧光强度, 而 2004-02-10 Y1 比 A5 站叶绿素 a 含量高得多, 但其类蛋白和类腐殖质荧光强度却比 A5 站低. 同一站位前后 2d 的对比同样也存在高的类蛋白和类腐殖质荧光与高的叶绿素 a 含量不一定对应的情况, 这很可能与赤潮过程中

浮游植物所处的增殖阶段不同有关. Petersen 在培养球等鞭金藻时发现, 衰老和死亡细胞的破碎降解是溶解有机物类蛋白荧光的一个重要来源^[17]. Rochelle-Newall 和 Fisher 通过对中肋骨条藻和微小原甲藻等几种海洋微藻培养过程中溶解有机物类腐殖质荧光变化的研究表明, 类腐殖质荧光在微藻进入稳定生长期后才开始逐渐增大, 其主要是来源于浮游植物释放的有机物质经由细菌进一步降解后的产物^[18]. 这就表明, 某个海域虽然具有相对高的浮游植物生物量, 如果此时正处于浮游植物的指数生长期, 溶解有机物类蛋白和类腐殖质荧光可能会较

低;相反,如果正是浮游植物衰亡期,叶绿素 a 含量不一定很高,但可能会具有较高的类蛋白和类腐殖质荧光。

另外, Mopper 和 Schultz 指出类蛋白荧光和类腐殖质荧光分别代表新和老溶解有机物^[7]。高和低激发波长处的类蛋白荧光与类腐殖质荧光强度的比值与叶绿素 a 的关系如图 5(a) 和(b) 所示,其比值与叶绿素 a 含量具有较好的线性正相关, R 分别为 0.7497 和 0.9482, 浮游植物量越大,新生成的物质也就越大,表明这些物质来源于浮游植物的生产。

2.3 类蛋白和类腐殖质荧光强度与溶解有机碳的关系

很多研究者致力于探讨荧光与溶解有机碳的相关性,试图通过荧光来反演溶解有机碳(DOC)的含量^[19],甚至用类蛋白和类腐殖质荧光来分别指示新和老的 DOC^[7]。Ferrari 研究表明,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,相关系数大于 0.5^[20]。在本实验中,类蛋白荧光与 DOC 的相关性较好,见图 6(a) 和(b),而类腐殖质荧光与 DOC 的相关性较差,见图 6(c);此外,类蛋白和类腐殖质荧光强度之比与 DOC 也存在较好的正相关性,如图 7(a), (b) 所示, R 分别为 0.9351 和

0.9122, 即随着 DOC 含量的增加,类蛋白和类腐殖质荧光强度之比增大,新生成的物质所占的比例越大,这都表明赤潮过程中溶解有机物主要是由新生

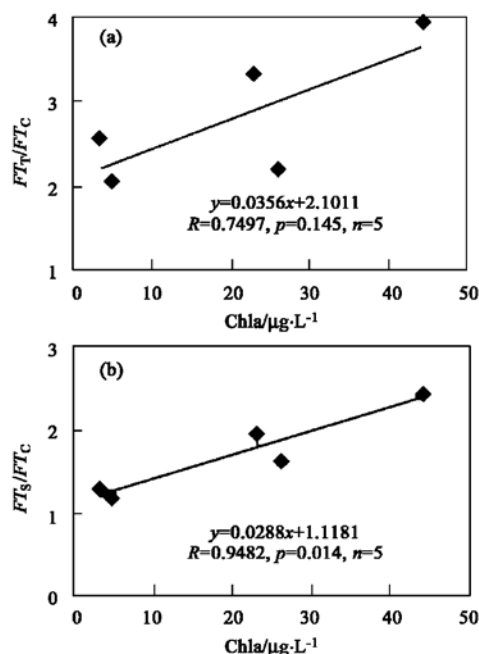


图 5 类蛋白和类腐殖质荧光强度之比与叶绿素 a 的相关性

Fig. 5 Correlation between the ratio of protein like to humic-like fluorescence intensity and chlorophyll-a

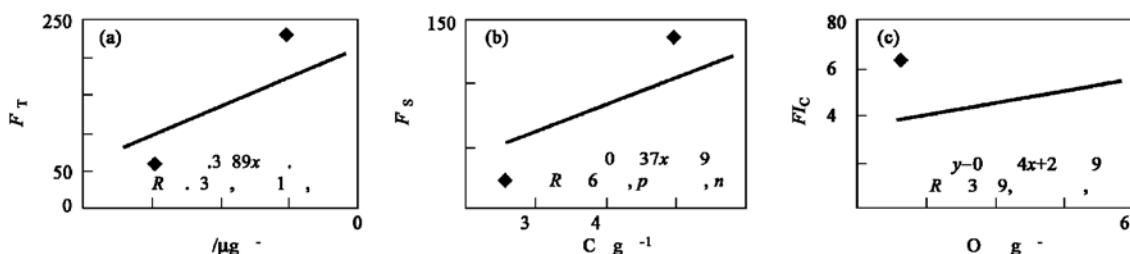


图 6 类蛋白和类腐殖质荧光强度与 DOC 的相关性

Fig. 6 Correlation between protein like and humic-like fluorescence intensity and DOC

成的物质组成。

2.4 类蛋白和类腐殖质荧光与盐度、溶解氧和 pH 的关系

溶解有机物类蛋白和类腐殖质荧光强度与盐度(S)的相关性较差(如图 8 所示),表明河流等外界输入并不是各个站位类蛋白和类腐殖质荧光的主要来源^[8,21]。此外,由于盐度变化而引起的离子强度的改变对类蛋白和类腐殖质荧光强度也几乎没有影响^[8,22]。

氧气(O_2)作为顺磁性物质,会对荧光产生一定的猝灭作用,但 Chen 和 Bada 报道海水中溶解氧浓度的变化对荧光性质并没有影响^[12]。另外,张玉平

等也指出溶解氧对蛋白质荧光基本没有影响^[23]。本实验中 2004-02-10 C3 和 A5 站溶解氧的浓度分别为 7.47mg/L 和 9.29mg/L,但 A5 站的类蛋白和类腐殖质荧光强度均比 C3 站高得多,并没有因为溶解氧浓度的增加而猝灭,这与 Chen 和 Bada 的结论相符合^[12]。

Pate 和 Sorrentino 等研究表明,当 pH2~ pH10, 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^[24],Laane 指出 pH 在 7~ 9 范围内,类腐殖质荧光仅有 16.4% 的增加^[25]。另外,张玉平等也报道牛和人血清白蛋白在 pH 8~ 10 范围内荧光几乎没有

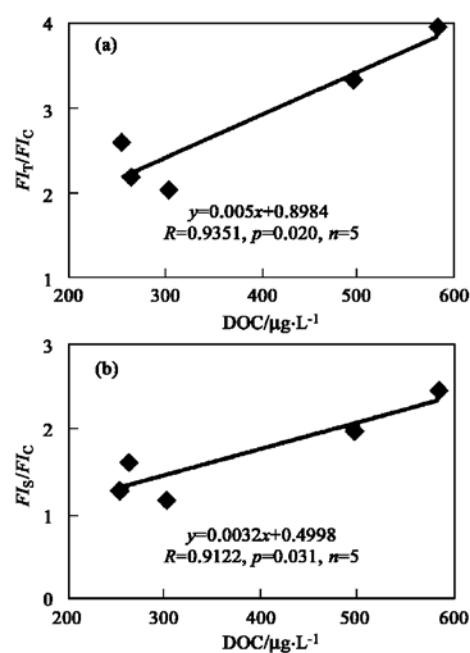


图 7 类蛋白和类腐殖质荧光强度之比与 DOC 的相关性
Fig. 7 Correlation between the ratio of protein like to humic like fluorescence intensity and DOC

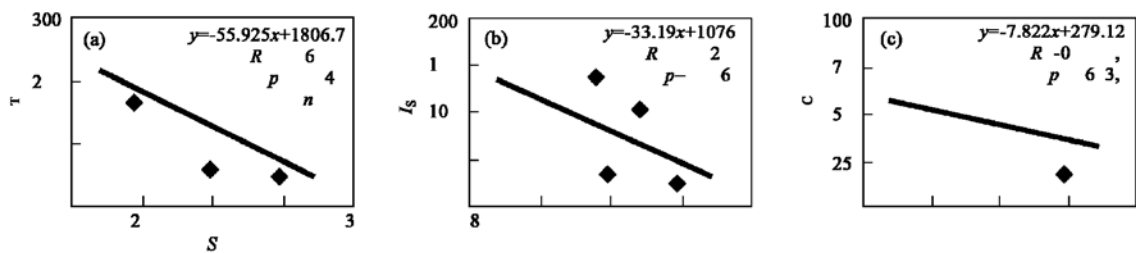


图 8 类蛋白和类腐殖质荧光强度与盐度的相关性
Fig. 8 Correlation between protein like and humic like fluorescence intensity and salinity

表 1 切向超滤前后类蛋白和类腐殖质荧光平衡¹⁾

Table 1 Protein like and humic like fluorescence balance during CFF

时间	站位	cf	B _T / %	B _S / %	B _C / %	R _{OC} / %
2004-02-09	C3	10	88	90	120	86
2004-02-09	A5	10	71	67	86	105
2004-02-10	C3	5	55	63	81	99
2004-02-10	A5	5	39	41	58	70
2004-02-10	Y1	5	84	71	116	79

1) B_T、B_S 和 B_C 分别表示高和低激发波长类蛋白荧光强度和类腐殖质荧光强度的平衡指数, R_{OC} 为溶解有机碳的回收率。

采用荧光平衡指数 (B %) 来表示超滤前后的荧光平衡情况, 其值大于 100% 表示超滤分离过程中样品受到了污染, 反之为损失, 计算公式如下:

$$B\% = \frac{(cf - 1) \times FI_U + FI_R}{cf \times FI_P} \times 100\%$$

其中, cf 为浓缩因子, FI_P、FI_R 和 FI_U 分别表示预

变化^[23]. 2004-02-10 C3、A5 和 Y1 3 个站位 pH 在 8.08~ 8.58 范围内, 变化幅度很小, 但类蛋白和类腐殖质荧光变化却很大, 且不是随 pH 单调变化, 可见 pH 并不是类蛋白和类腐殖质荧光变化的主要影响因素.

总之, 盐度、溶解氧和 pH 这些无机环境因子对类蛋白和类腐殖质荧光强度的影响很小, 另一方面, 类蛋白和类腐殖质荧光峰的位置也没有因为盐度、溶解氧和 pH 的改变而变化.

2.5 切向超滤前后类蛋白和类腐殖质荧光平衡

胶体有机物 (COM) 是溶解有机物中分子量相对较大的部分, 切向超滤 (cross flow ultrafiltration, CFF) 是分离海洋胶体有机物质的一种十分有效的方法. 本实验中, 切向超滤前后, 预滤液、截留液和超滤液的荧光峰位置一致, 只是荧光强度存在差别. 切向超滤前后, 高激发波长 (E_x/E_m = 275nm/320~330nm) 和低激发波长 (E_x/E_m = 230nm/330~340nm) 类蛋白荧光强度和类腐殖质荧光强度 (E_x/E_m = 330nm/425~435nm) 平衡情况如表 1 所示.

滤液、截留液和超滤液的类蛋白或类腐殖质荧光强度.

总体来说, 在切向超滤过程中, 类蛋白比类腐殖质荧光损失大, 其荧光平衡情况都不如溶解有机碳, 类蛋白和类腐殖质荧光物质和溶解有机碳的损失可能与超滤膜的吸附有关, 污染可能来源于超滤系统的清洗不充分^[26]. 另外, 荧光平衡与溶解有机碳回收率的不一致可能与它们各自所指的范围不同有关, 荧光仅来源于溶解有机物的部分具有荧光基团的物质, 荧光平衡也就是溶解有机物中这些荧光物质的平衡情况, 而不像溶解有机碳指示了有机物的总体平衡情况, 因此正如 Mopper 等所建议, 在切向超滤的评价上, 荧光只能作为溶解有机碳平衡的一个补充^[26]. 由于超滤过程中污染和损失较大, 对分离所得胶体有机物的荧光性质没有再进一步讨论.

3 结论

(1) 赤潮过程中溶解有机物类蛋白荧光较强而类腐殖质荧光较弱, 高和低激发波长处的类蛋白荧光同是来源于水体中的类色氨酸荧光物质.

(2) 类蛋白和类腐殖质荧光与叶绿素 a 的对应关系与浮游植物的增殖阶段有关, 但整体趋势上却与浮游植物量呈正相关关系, 并且浮游植物量越大, 新生成的物质占的比例也越大.

(3) 类蛋白荧光以及类蛋白和类腐殖质荧光强度之比与溶解有机碳具有较好的正相关性, 表明赤潮过程中溶解有机物主要由新生成的物质组成.

(4) 盐度、溶解氧和 pH 对类蛋白和类腐殖质荧光峰的位置和强度的影响较小, 荧光可以很好地指示溶解有机物的性质.

(5) 切向超滤前后荧光峰的位置基本一致, 切向超滤前后荧光平衡情况不如溶解有机碳平衡, 在切向超滤的评价上, 荧光只能作为溶解有机碳平衡的一个补充.

致谢: 胶州湾生态站在样品的采集方面给予了大力支持, 中国海洋大学化学化工学院王磊在样品测定方面给予很大帮助, 谨致谢忱.

参考文献:

- [1] Kalle K. Fluoreszenz und Gelbstoff im Bottnischen und Finnischen Meerbusen [J]. Dtsch Hydrogr Z, 1949, **2**: 117~124.
- [2] Traganza E D. Fluorescence excitation and emission spectra of dissolved organic matter in sea water [J]. Bull. Mar. Sci., 1969, **19**: 897~ 904.
- [3] Coble P G, Green S A, Blough N V, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. Nature, 1990, **348**(29): 432~ 435.
- [4] Coble P G, Schultz C A, Mopper K. Fluorescence contouring analysis of DOC Intercalibration Experiment samples: a comparison of techniques [J]. Mar. Chem., 1993, **41**: 173~ 178.
- [5] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Mar. Chem., 1996, **51**: 325~ 346.
- [6] 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. II, 1998, **45**: 2195~ 2223.
- [7] Mopper K, Schultz C A. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components [J]. Mar. Chem., 1993, **41**: 229~ 238.
- [8] Mayer L M, Schik L L, Loder T C. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries [J]. Mar. Chem., 1999, **64**: 171~ 179.
- [9] Parlanti P, Worz K, Geoffroy L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool of estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs [J]. Org. Geochem., 2000, **31**: 1765~ 1781.
- [10] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids [J]. Mar. Chem., 2003, **82**: 255~ 271.
- [11] De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M, *et al.* Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters [J]. Mar. Chem., 1994, **47**: 127~ 144.
- [12] Chen R F, Bada J L. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater [J]. Mar. Chem., 1992, **37**: 191~ 221.
- [13] 赵卫红, 崔鑫, 王江涛. 切向超滤技术分离胶体有机碳性能的研究[J]. 自然科学进展, 2004, **14**(11): 77~ 82.
- [14] 国家海洋局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1991. 690~ 691.
- [15] 张绪琴, 吴永森, 张士槐, 等. 胶州湾海水黄色物质荧光分布初步研究[J]. 遥感学报, 2002, **6**(3): 229~ 232.
- [16] Determann S, Lobbes J M, Reuter R, *et al.* Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria [J]. Mar. Chem., 1998, **62**: 137~ 156.
- [17] Petersen H T. Determination of an *Isochrysis galbana* algal bloom by L-tryptophan fluorescence [J]. Marine Pollution Bulletin, 1989, **20**(9): 447~ 451.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 张玉平, 魏永巨, 李娜, 等. 人血清白蛋白和牛血清白蛋白荧光量子产率的测量[J]. 分析化学, 2004, **32**: 779~ 782.
- [24] 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.
- [25] Laane R W P M. Influence of pH on the fluorescence of dissolved organic matter [J]. Mar. Chem., 1982, **11**: 395~ 401.
- [26] Mopper K, Feng Z, Bentjen S B, *et al.* Effects of cross-flow filtration on the absorption and fluorescence properties of seawater [J]. Mar. Chem., 1996, **55**: 53~ 74.