

獐子岛附近海域溶解有机物的荧光特征

周楠^{1,2}, 赵卫红^{1*}, 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, 山东 青岛 266071
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 利用平行因子分析(PARAFAC)模型对三维荧光光谱(EEMs)进行解析,研究了獐子岛附近海域不同季节荧光溶解有机物(DOM)荧光的组成特点及分布变化。调查水域在不同季节的DOM荧光组成基本一致,包含类腐殖质荧光组分C1(265/440 nm), C2(410~450/520~550nm)和类蛋白荧光组分C3(230, 280/330 nm),且三者有很好的相关性,表明它们有着相同的来源或彼此间存在某种关系。各组分在不同季节不同水层的分布在獐子岛周围海域荧光强度相对较大的共同点。通过对各组分与叶绿素a和盐度变化的关系研究发现,调查海区OM受现场浮游植物和人类生产活动的共同作用。分析结果有效的证明了EEMs与PARAFAC相结合对DOM荧光进行分析鉴别的可行性。

关键词 溶解有机物; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 獐子岛

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-1007-05

引言

作为海洋最大的溶解有机碳贮藏库,海洋溶解有机物(DOM)却因形成、输送和转化的复杂性而被了解甚微^[1]。三维荧光光谱(EEMs)为水体DOM的分析提供了有效的手段^[2],通过光学性质的改变来指示其化学组成的变化。传统的三维荧光光谱图的识别方法为峰检法(peak picking),由于人为的观察存在工作量大、随意性较大等缺点,现在逐渐被多变量分析的方法所取代。平行因子分析(PARAFAC)作为一种重要的多变量分析方法^[3,4],能够准确估计混合物中实际荧光组分,将其与EEMs相结合用于DOM的解析,已成为新的发展趋势^[5-8]。

1 实验部分

1.1 样品采集与预处理

调查海域在北黄海獐子岛附近,样品的采集分为三个航次,时间分别是2007年12月19—26日、2008年3月30—21日、2008年5月14—15日,站位如图1所示。分别取待测站位的表层、中层和底层海水250 mL,依次编号,经(450 °C, 4 h)灼烧过的Φ(直径)为25 mm的Whatman GF/F膜过

滤,滤液分装在(450 °C, 2 h)灼烧过的棕色瓶中冷冻保存。

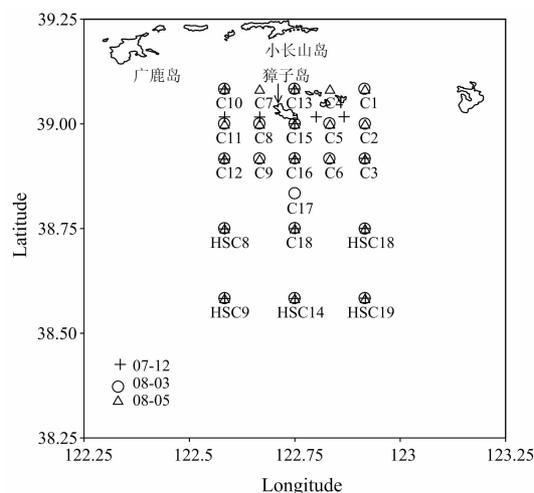


Fig. 1 Sampling locations

1.2 光谱测定

荧光光谱用HITACHI F-4500型荧光分光光度计测定,参数的设定参见文献[9]。以Milli-Q超纯水作为空白以校正水的拉曼散射。

收稿日期: 2011-09-14, 修订日期: 2011-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(40976047)和国家高技术研究发展(863计划)项目(2006AA09Z180)资助

作者简介: 周楠, 1987年生, 中国科学院海洋研究所硕士研究生 e-mail: summer_znn@126.com

* 通讯联系人 e-mail: whzhao@ms.qdio.ac.cn

2 结果与讨论

2.1 PARAFAC 模型因子数的选择

将得到的三维荧光光谱数据, 扣除 Milli-Q 水空白荧光光谱以消除拉曼散射的影响, 并将数据控制在 $E_x + 10 < E_m < 2E_x - 20$, 其他范围内的数据置零, 消除瑞利散射的影响。然后将已去除散射效应后的荧光数据进行最大值归一化处理, 可以消除荧光光强的影响。分别将三个航次处理好的三维荧光光谱数据按照样品编号、发射波长、激发波长的顺序组合成三维数据矩阵, 应用 Matlab7.0 进行 PARAFAC 模型模拟^[10]。

首先用一分为二法判定 2~6 组分中的有效组分数, 其中三组分、五组分有效, 然后计算有效组分数模型的中心连续系数, 确定了三因子模型是合适的。最后得到了这三个组分最大激发、发射波长的位置以及荧光相对强度。

2.2 PARAFAC 模型组分

三个航次的 PARAFAC 模型均得到三种荧光组分, 且呈现很强的相似性, 三种荧光组分的位置基本一致, 强度稍有差异, 说明调查海域 DOM 在不同季节的组成差异不大, 含量有所不同。组分 C1(265/440 nm) 和 C2(410-450/520~550 nm) 属于类腐殖质荧光组分, C3(230, 280/330 nm) 属于类蛋白荧光, 表 1 表示了三种组分与传统荧光峰的比较^[11-14]。

C1 与传统的紫外区类腐殖质 A 峰位置一致; C2 峰形平坦, 荧光最大值所对应的位置较宽, 与 D/E 峰相关, 可能来源于土壤富里酸; C3 与类色氨酸荧光 S/T 峰位置一致, 说明 C3 应为类色氨酸荧光基团。

Table 1 Spectral characteristics of Ex and Em maxima of 3 components identified by PARAFAC modeling compared to fluorescence peaks identified in earlier work

组分	本研究 Ex/Em(nm)	荧光峰	文献报道		参考文献
			荧光类型	Ex/Em(nm)	
C1	265/440	A	紫外区腐殖质	260/380~460	[11]
C2	410~450/520~550	D	土壤富里酸	390/509	[12]
		E		455/521	
		S	230/325~350	[13]	
C3	230, 280/330	T	类色氨酸	270/325~350	[13]
				270~280/320~350	[14]

为了考察三组分之间的关系, 分别对不同季节的 C1 和 C2、C1 和 C3 进行相关性分析(表 2), 结果表明彼此都显著正相关, 说明它们有着相同的来源或彼此间存在某种关系。

Table 2 Relationship between the fluorescence intensities of C1 and C2, C1 and C3

时间	C2/C1		C3/C1	
	R^2	p	R^2	p
2007.12	0.884	<0.001	0.836	<0.001
2008.3	0.892	<0.001	0.885	<0.001
2008.5	0.710	<0.001	0.451	<0.001

2.3 各组分的分布特点

组分 C1 和 C3 分别代表典型的类腐殖质荧光和类蛋白荧光, 因此对这两组分在不同水层的相对荧光强度分布特点进行了分析。如图 2 和图 3 所示, C1 和 C3 组分在 2007.12 和 2008.3 航次的分布基本一致, 也与之前的相关性分析相呼应。两组分在 2007.12 表层和中层的分布很相似, 在东北部靠近獐子岛和中心的区域荧光强度较大, 南部较小, 可能是由于海水的垂直混合使表中层呈现相同的分布特点。在底层, 同样的是在靠近獐子岛的部分荧光强度相对较大, 不同的是中部荧光强度较小, 而南部较大。

2008.3 航次, C1 和 C3 在三个水层的分布呈现一样的规律, 都是在獐子岛附近和西北部荧光强度较大, 中东部和南部较小, 经过整个冬季的海水垂直混合使 DOM 在不同水层的分布比较均匀。C1 和 C3 在 2008.5 的分布有一些差异, 但它们分别在三个水层的特点仍然是一致的, C1 在北部荧光强度相对较大, 西中部荧光值较小, 而且有一个明显的慢慢向东部推进的趋势, 只是在底层的南部出现的一个相对较强的荧光。C3 均在围绕着獐子岛的周边地区荧光强度较大, 调查海域的西南部出现了荧光较小值。

虽然 C1 和 C3 在不同季节各水层的分布不尽相同, 但都呈现在獐子岛附近海域荧光强度相对较大这一特点。獐子岛渔业发达, 有规模庞大的水产养殖和加工基地, 人类的生产活动很可能对沿海海水 DOM 的分布产生一定影响。

2.4 各组分季节分布变化

三组分的荧光相对强度平均值在三个航次的差异并不大(图 4), 特别是 12 月份与 5 月份基本维持在一个水平, 而 3 月份的类蛋白组分 C3 相对强度稍大, 类腐殖质组分 C1 和 C2 要小一些。类蛋白和类腐殖质荧光分别代表新的和老的溶解有机物^[13], 由于 3 月份正值春季初始, 浮游植物开始大量繁殖, 新生成的物质质量相对较大, 表明浮游植物的生产对荧光物质的产生有一定贡献。

2.5 各组分荧光与叶绿素 a 和盐度变化的关系

现场浮游植物的活动与海洋 DOM 的产生有密切的关系, 对各航次三组分相对荧光强度与叶绿素 a 的浓度进行了相关性分析, 发现 2007.12 航次中层和 2008.3 航次表层水体中组分 C1 与 C3 均与叶绿素 a 存在一定的正相关关系, 相关系数 $R_{C1/chl-a/2007.12} = 0.800$, $p = 0.001$; $R_{C3/chl-a/2007.12} = 0.754$, $p = 0.003$; $R_{C1/chl-a/2008.3} = 0.736$, $p = 0.003$; $R_{C3/chl-a/2008.3} = 0.7135$, $p = 0.003$ 。表明浮游植物的活动对荧光 DOM 的产生是有一定影响的。2008.5 航次的各组分与叶绿素 a 的浓度没有明显的相关性关系。

浮游植物与 DOM 的关系密切又复杂, 目前的研究说法不一。Mayer 等发现类蛋白与叶绿素 a 的相关性区域性不同, 有正相关, 也有负相关^[15]; Coble 等报道叶绿素 a 含量高时类腐殖质荧光也较高^[14], 但 Chen 和 Bada 认为类腐殖质荧光与水体的生产无关^[16]。本实验室以往的工作也涉及到藻类生长过程所产生的 DOM 的研究, 发现不同的藻种在不同生长时期产生的光谱特征是不同的^[17, 18]。五月正值浮游植物繁殖旺盛的时期, 虽然与叶绿素 a 没有明显的相关性, 可能与藻类处于不同的生长期有关, 但对 DOM 的分布

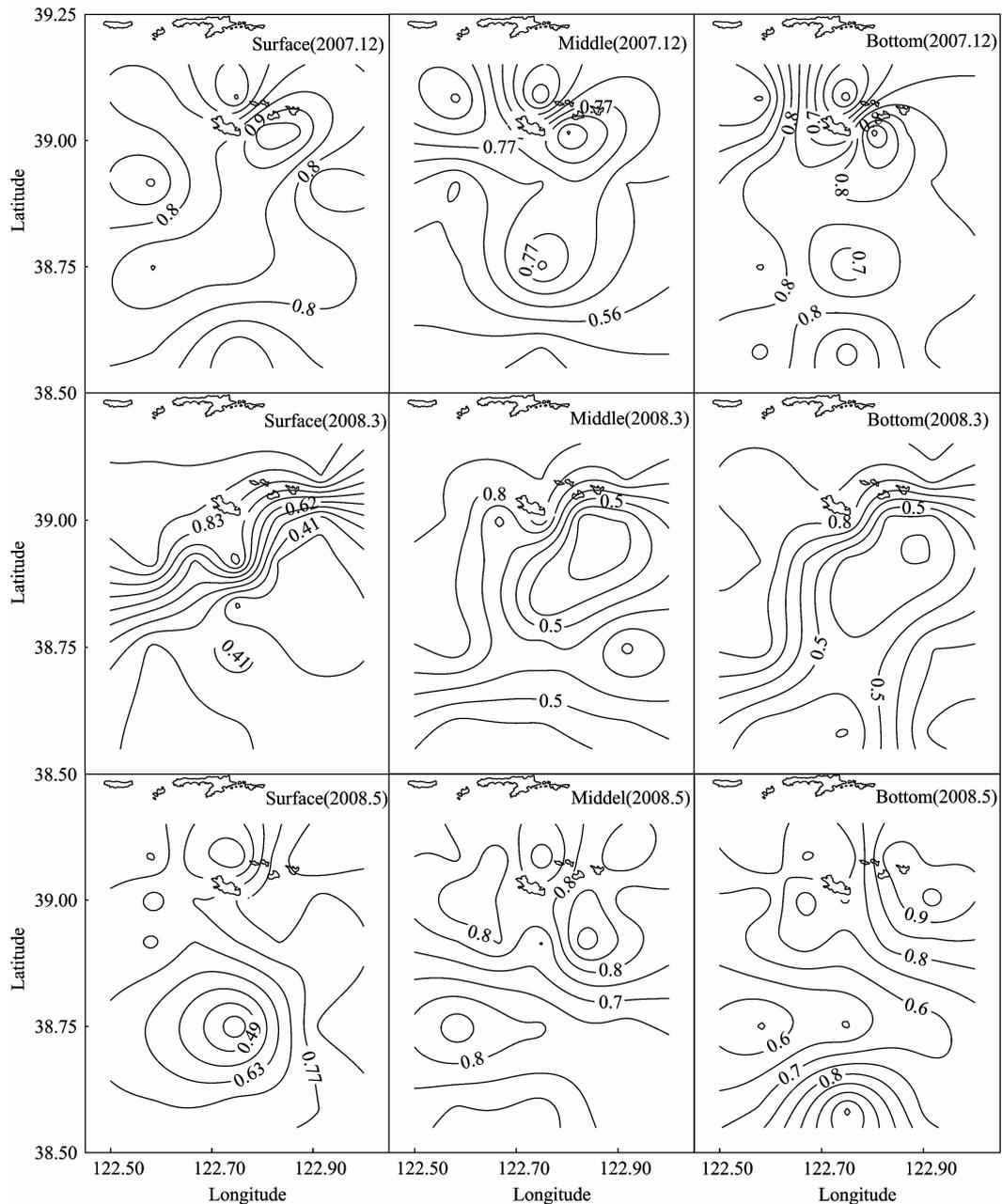


Fig. 2 Distribution of UV-humic-like fluorescence (C1) in different water layers

是有一定影响的。

另外, 外源输入也是海洋 DOM 的重要来源之一, 因此对三组分相对荧光强度与盐度的关系进行了考察。2008.3 表层水体中 C1 和 C3 均与盐度有一定的负相关关系, $R_{C1/S} = -0.856$, $p < 0.001$, $R_{C3/S} = -0.824$, $p < 0.001$ 。2008.5 航次表层和中层的 C1 组分与盐度呈现显著的负相关, 相关性系数 $R_{\text{surface}} = -0.731$, $p = 0.001$, $R_{\text{middle}} = -0.800$, $p < 0.001$, 证实了獐子岛水产养殖区的人类生产活动对调查海区 DOM 的分布有重要贡献。

3 结论

(1) PARAFAC 模型模拟得到了獐子岛附近海域 DOM

的三组分, 包括了典型的类蛋白和类腐殖质荧光物质。

(2) 三组分相对荧光强度彼此相关。在不同水层的分布不尽相同, 但都显示獐子岛附近荧光强度相对较大的特点, 且 2008.3 表层水体中 C1 和 C3 组分、2008.5 航次表层和中层的 C1 组分均与盐度显著负相关, 证实了人类生产活动对 DOM 的影响。

(3) 2007.12 航次中层和 2008.3 航次表层水体中 C1 与 C3 均与叶绿素 a 存在正相关关系, 2008.5 虽与叶绿素 a 没有显著的相关关系, 可能是与微藻所处的生殖阶段有关, 表明现场浮游植物对荧光物质的产生有一定贡献。

(4) 综合发现调查海域 DOM 的分布是受现场浮游植物和陆源输入的共同作用的结果。

(5)分析结果证明了 EEMs 与 PARAFAC 相结合是一种对 DOM 进行时空分布特点分析的有效方法。

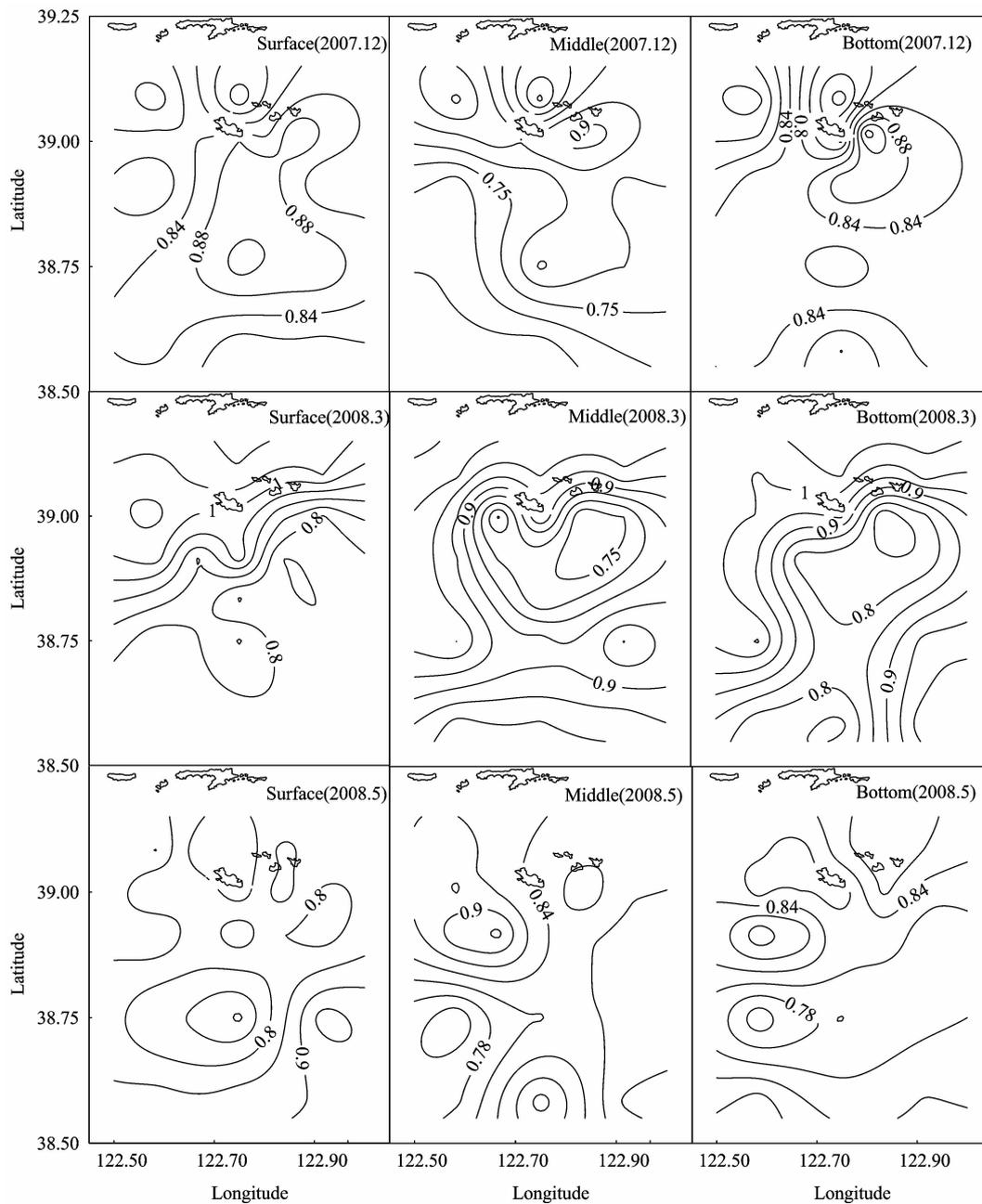


Fig. 3 Distribution of tryptophan-like fluorescence (C3) in different water layers

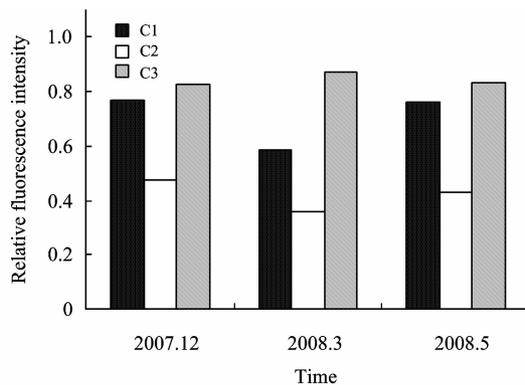


Fig. 4 Relative fluorescence intensity of the 3 components

References

- [1] McKnight D M, Bencala K E, Zellweger G W, et al. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26: 1388.
- [2] LIU Zhi-hong, CAI Ru-xiu(刘志宏, 蔡汝秀). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2000, 16(6): 516.
- [3] Stedmon C A, Markager S, Bro R. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 239.
- [4] Stedmon C A, Markager S. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(5): 1415.
- [5] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. *Marine Chemistry*, 2007, 107: 357.
- [6] Wang Z G, Liu W Q, Zhao N J, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 787.
- [7] Kowalczyk P, Durako M J, Young H, et al. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3-4): 182.
- [8] GUO Wei-dong, HUANG Jian-ping, HONG Hua-sheng, et al(郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2010, 31(6): 1419.
- [9] LÜ Gui-cai, ZHAO Wei-hong, WANG Jiang-tao(吕桂才, 赵卫红, 王江涛). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2010, 38(8): 144.
- [10] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53: 572.
- [11] Coble P G. *Marine Chemistry*, 1996, 51: 325.
- [12] Blough N V, Del V R. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, Elsevier, 2002. 509.
- [13] Mopper K, Schultz C A. *Marine Chemistry*, 1993, 41: 229.
- [14] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. *Deep-Sea Res.*, 1998, 45: 2195.
- [15] Mayer L M, Schik L L, Loder T C. *Marine Chemistry*, 1999, 64: 171.
- [16] Chen R F, Bada J L. *Marine Chemistry*, 1992, 37: 191.
- [17] ZHAO Wei-hong, WANG Jiang-tao, CUI Xin, et al(赵卫红, 王江涛, 崔鑫, 等). *High Technology Letters(高技术通讯)*, 2006, 16(4): 425.
- [18] LÜ Gui-cai, ZHAO Wei-hong, WANG Jiang-tao, et al(吕桂才, 赵卫红, 王江涛, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2011, 31(1): 141.

Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter in the Sea Nearby Zhangzi Island

ZHOU Nan^{1,2}, ZHAO Wei-hong^{1*}, MIAO Hui¹

1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) was parsed, using parallel factor analysis (PARAFAC) to parse the model, to examine the fluorescent components and their distributing variations of dissolved organic matter (DOM) sampled from the nearby sea area of Zhangzi island. The identified components in different seasons were almost similar, including humic-like components C1(265/440 nm), C2(410~450/520~550 nm) and protein-like component C3(230, 280/330 nm), and the good linearity proved that they had the same sources or some relationships. Furthermore, all of the 3 components in different water layers and different seasons showed higher fluorescence intensity around the Zhangzi island. The relationships of the 3 components with chlorophyll-a and salinity were discussed, and the results showed that DOM in the study area depended on phytoplankton and the input from human activities. The results demonstrate the capability of the combination of EEMs and PARAFAC for characterizing fluorescence of DOM.

Keywords Dissolved organic matter; Excitation-emission matrix spectroscopy; Parallel factor analysis (PARAFAC); Zhangzi island

(Received Sep. 14, 2011; accepted Dec. 23, 2011)

* Corresponding author