

文章编号: 1007 4619 (2005) 04 0387 06

# 长江下游湖泊水体中有色可溶性物质的生物光学模式

杨顶田<sup>1</sup>, 陈伟民<sup>2</sup>, 曹文熙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 江苏 南京 210008)

**摘 要:** 通过 2001 年 7 月至 2002 年 12 月对长江下游的太湖、巢湖、龙感湖水体中有色可溶性物质的光吸收及荧光特性的研究发现:在对 S 值进行测定时,所测得的 S 值为  $0.0046 \text{ nm}^{-1}$  ( $SD = 0.0015$ ,  $n = 284$ ),与文献中的  $0.014 \text{ nm}^{-1}$  相差较大,可能是由于高浓度的 DOC 受到激发后在蓝光波段释放较强荧光的缘故;荧光强度与水体中 DOC 含量之间的关系较难确定,DOC 与 350nm 光吸收 ( $a(350\text{nm})$ ) 之间呈现较强的线性关系,其相关值达到 0.673 ( $n = 284$ );荧光强度与  $a(350\text{nm})$  之间线性关系相对较弱,其相关值为 0.497 ( $n = 214$ );从上面的结果可以看出,用荧光的方法直接测定 DOC 含量的可信度相对较低,而直接利用光吸收测定的可信度较高。

**关键词:** 有色可溶性物质;光吸收;荧光

**中图分类号:** TP79      **文献标识码:** A

## 1 引 言

自 20 世纪 60 年代以来,利用水体中不同物质发出特殊的荧光来检测水体中不同色素<sup>[1-3]</sup>以及有色可溶性物质<sup>[4-9]</sup>;近年来,荧光又被用来检测水体中与蛋白质结合的酪氨酸和苯丙氨酸含量<sup>[10,11]</sup>,利用沿岸水体有色可溶性物质的荧光还可以用来检测海水交换强度和周期<sup>[12]</sup>等。与其他方法相比,荧光法能够减少样品前处理中很多费时、费事步骤,其检测精度也相对较高<sup>[9]</sup>。有色可溶性物质对水体中光谱的长波光谱吸收很少,但对偏紫光谱吸收较多,并且在 500nm 以下随着波长的减小而呈现指数形式增长<sup>[13]</sup>,因而对保护水体生态系统免受紫外线的伤害起到相当重要的作用,但由于其在蓝光光谱对光吸收与叶绿素的吸收峰有重叠,因此,这一特性影响到水生植物的光合作用,同时也增加了用遥感方法检测到水体中叶绿素 a 含量以及初级生产力的误差<sup>[14,15]</sup>。

在国外,对有色可溶性物质有着广泛的研究<sup>[4-13]</sup>。在国内,对有色可溶性物质荧光的研究较少,主要集中在海洋中<sup>[16-18]</sup>,对湖泊中有色可溶性物

质荧光的研究目前未见报道。由于水域环境与海洋不同,对湖泊水体中地区性有色可溶性物质荧光的研究具有相当重要的意义。本文主要研究长江下游的太湖、巢湖以及龙感湖水体中有色可溶性物质的光吸收及荧光参数,以期得出适合于本地区的有色可溶性物质的生物光学模式,为提高遥感监测湖泊水体中有色可溶性物质的精确性提供有用的资料。

## 2 材料与方法

采样的时间、地点、样品数以及采样方法见表 1。

表 1 采样的时间、地点、样品数以及采样方法

Table 1 The time, place, quantity and methods of sampling

| 采样时间                | 地点      | 样品数 | 采样方法    |
|---------------------|---------|-----|---------|
| 2001 年 7 月 20—23 日  | 太湖站栈桥   | 56  | 分层采样    |
| 2002 年 3 月—11 月     | 太湖站栈桥   | 48  | 分层采样    |
| 2002 年 9 月 25 日     | 东太湖     | 15  | 表层水样    |
| 2002 年 10 月 3 日     | 北太湖,东太湖 | 24  | 表层水样    |
| 2002 年 10 月 6 日     | 北太湖,东太湖 | 14  | 分层采样    |
| 2002 年 10 月 8 日     | 太湖全湖    | 76  | 表层、分层水样 |
| 2002 年 11 月 15 日    | 太湖全湖    | 20  | 表层水样    |
| 2002 年 10 月 11—13 日 | 巢湖、龙感湖  | 21  | 分层采样    |
| 2002 年 12 月 15 日    | 北太湖     | 10  | 表层水样    |

收稿日期: 2003-06-13; 修订日期: 2003-10-15  
 (Received: 2003-06-13; Accepted: 2003-10-15) © 2005 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基金项目: 中国科学院南海海洋研究所博士启动基金 (SJ200404), 中国博士后基金, 国家自然科学基金 (40076012) 联合资助。

作者简介: 杨顶田 (1969—), 男, 博士, 助研。主要从事水体生物光学的研究。

分层采样主要在中国科学院南京地理与湖泊研究所太湖生态系统站栈桥,按从水面向下 0 cm, 20 cm, 50 cm, 100 cm, 150 cm 分层;东太湖采样的经纬度为北纬 30° 01' 57", 东经 120° 26' 10", 按从底部向上为 0 cm, 3 cm, 5 cm, 10 cm, 20 cm, 50 cm, 70 cm, 80 cm, 89 cm, 95 cm, 100 cm 深度分层;在巢湖和龙感湖是依据水体的深度按水层的上、中、下分层。

DOC对光吸收的测定是将湖水用 Whatman 公司的 GF/F 0 45 $\mu$ m 滤纸过滤,放在紫外分光光度计(岛津公司, 5403 PC型紫外分光光度计)下进行检测。光栅宽度选择在 1.5 nm。

荧光的检测是将湖水用 Whatman 公司的 GF/F 0 45 $\mu$ m 滤纸过滤,滤液放在荧光分光光度计(岛津公司, 5301 PC型荧光分光光度计)下进行检测,激发波长、发射波长的选择根据扫描的结果而定。荧光分光光度计的激发光栅宽度选择 1.5 nm,发射光栅宽度也选择 1.5 nm。在检测过程中,数据有一定的漂移,漂移值大约在 0.01。

可溶性 DOC 浓度的测定是将湖水用 Whatman 公司的 GF/F 0 45 $\mu$ m 滤纸过滤后用 1020 型 TOC 仪(O. I 分析仪器公司,范围 0.5—500 mg/L,精确度 3% RSD)直接进行检测。

## 3 实验结果分析

### 3.1 荧光激发波长与发射波长的选择

有色可溶性物质在激发波长 220—550 nm 范围内,以 1 nm 间隔得到荧光光谱,最大荧光强度的波长出现 430—450 nm。对于荧光的激发波长,在不同的文献中有不同的选择,张绪琴等<sup>[17]</sup>认为黄色物质的最佳激发波长是 330 nm,以黄色物质在 430 nm 波长的发射荧光相对强度描述黄海水体中黄色物质分布。Breves<sup>[9]</sup>选择 341 nm 作为激发波长,430 nm 作为发射波长。有的采用全波谱三维数据统计方法对样品进行处理,来检测不同分级的 DOC。本文通过对样品的扫描,从图 1 可以看出,荧光的发射在 360—370 nm, 380—400 nm, 430—450 nm 之间均有一个峰,但只有 430—450 nm 之间的吸收峰能够将有色可溶性物质不同的量显示出来,参照文献中波长的选择,本文选择 341 nm 作为激发波长,430 nm 作为检测波长。

### 3.2 DOC 与荧光强度之间的关系

DOC 的成分较为复杂,粗略地可以分为亲脂性

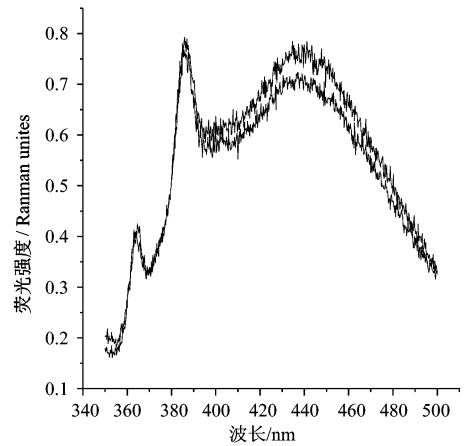


图 1 荧光发射波长的检测

Fig 1 The choice of emission wavelength

和亲水性,而且还可以再分。由于 DOC 的成分较多,内部所含的基团变化较大,从文献看,DOC 的含量与荧光强度之间的关系较难成立<sup>[9]</sup>,本文的研究也证实了这一点。从图 2 看,在荧光强度小于 0.8 Raman units 时,荧光强度随着 DOC 的增加而减少,在荧光强度大于 0.8 Raman units 时,荧光强度随着 DOC 的增加而增加。

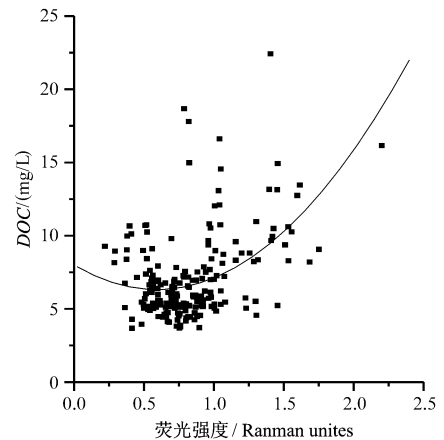


图 2 DOC 含量与荧光强度之间的关系

Fig 2 The relationship between DOC content and fluorescence intensity

### 3.3 S 值的测定

根据有色可溶性物质对 500 nm 以下光谱吸收呈现指数级衰减的关系(图 3),Bricaud 等<sup>[13]</sup>在 1981 年提出如下的公式:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) e^{S(\lambda_0 - \lambda)} \quad (1)$$

在公式中  $a(\lambda)$  是指波长在  $\lambda$  nm 的吸收系数,  $\lambda$  是波长,  $\lambda_0$  是参照波长,  $S$  是决定曲线形状的物理

量。测得的结果见图 3。

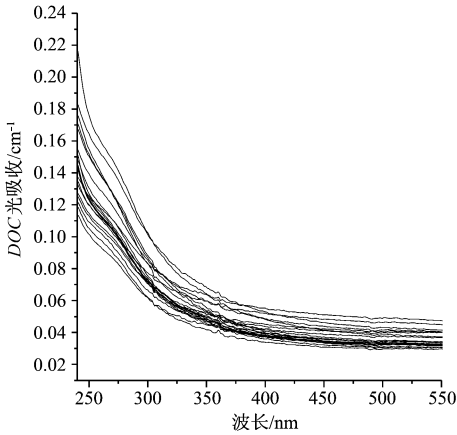


图 3 DOC 的光吸收曲线

Fig 3 Light absorbance of DOC

根据公式 (1), 将公式 (1) 两边取对数并调整为:

$$S = [\ln(a_\lambda) - \ln(a_0)] / (\lambda_0 - \lambda) \quad (2)$$

本文选择  $\lambda_0$  为 440nm,  $\lambda$  为 350 nm, 经过对 284 组数据进行计算发现,  $S$  平均值在 0.0046, 最大值在 0.0081  $\text{nm}^{-1}$ , 最小值在 0.0004  $\text{nm}^{-1}$ , 其标准差 (SD) 在 0.0015。从这个数据看, 与文献中的结果 0.014  $\text{nm}^{-1}$  相差较远。有的文献中认为, 在 DOC 含量较高的水体中, 其  $S$  值较海水中大<sup>[9]</sup>, 但从本文得出的结果来看, 要小的多。因而在长江下游湖泊中这个关系应调整为:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) e^{0.0046(\lambda_0 - \lambda)} \quad (3)$$

从图 4 看出, 有色可溶性物质对 350nm 与 440nm 波长光谱的吸收值之间的关系较好, 相关值达到 0.782, 从这两组数据中计算出的  $S$  值应该是可靠的。但对于不同来源的样品, 其  $S$  值的变化范围较大, 图 5 的结果也可以证实这一点。以  $S = 0.0046$  来计算  $a(350)$  的值与实际检测值之间具有较好的吻合性 (图 6)。

### 3.4 荧光强度与 $a(350)$ 之间的关系

有色可溶性物质在紫外光的激发下能够产生荧光, 一般实验用激发波长在 330—350nm 之间, 而检测荧光波峰在 430—450nm 之间。一类海水中荧光的产量与 350nm 处的光吸收之间有着如下的关系<sup>[9]</sup>:

$$a_g(350) = \frac{F(341/430)}{k + F(341/430)} \quad (4)$$

在公式中  $a_g(350)$  是指在 350nm 处的光吸收,

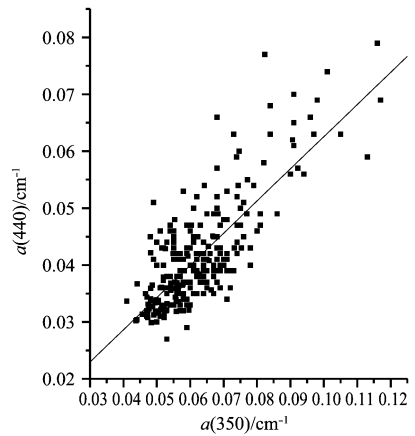


图 4 350nm、440nm 光谱吸收之间的相关性

Fig 4 The relationship between absorbance of 350nm and 440nm

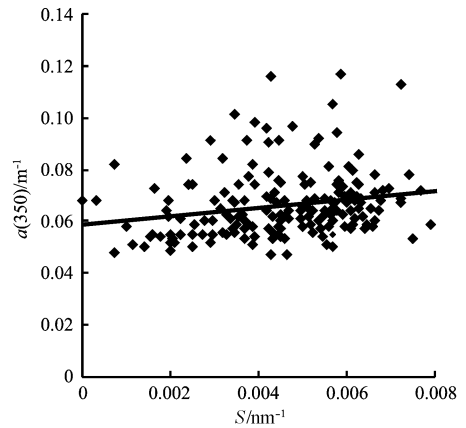


图 5 a(350) 与 S 之间的关系

Fig 5 The relationship between a(350) and S

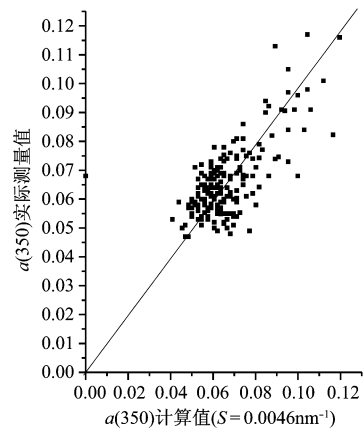


图 6 a(350) 计算值与实际测量值的拟合

Fig 6 Validation of a(350) value

$F(341/430)$  是经过 341nm 激发而产生的 430nm 的荧光。v, k 是常数分别为 0.19  $\text{nm}^{-1}$ , 2.33  $\text{Ran an units} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。

对于荧光强度与  $a(350)$  之间的关系,有的认为是线性关系<sup>[19-21]</sup>,有的<sup>[9]</sup>认为这主要与可溶性有机碳(DOC)的含量有关:在 DOC 含量较低条件下,荧光强度与  $a(350)$  之间呈现米氏动力学的米氏方程关系(公式(4));在 DOC 含量高的条件,荧光强度与  $a(350)$  之间呈现线性增长关系。由于这些作者所运用的测定方法不同,他们得出的公式也各不相同。从本实验看出,荧光强度与  $a(350)$  之间呈现线性关系,但相关性不太强,相关值仅为 0.498(图 7)。进行线性回归得到相关公式为:

$$F(341/430) = 12.392 a(350) + 0.0064$$

$$(SD = 0.2645, n = 214, P < 0.0001) \quad (5)$$

这里需要提到的是,荧光分光光度计的激发与发射光栅均选定为 1.5nm。

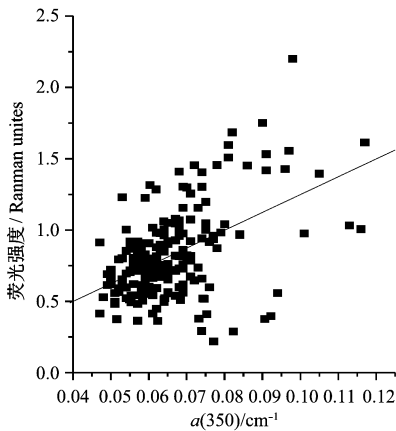


图 7  $a(350)$  与荧光强度之间的关系

Fig 7 The relationship between  $a(350)$  and fluorescence intensity

### 3.5 DOC 含量与 $a(350)$ 之间的关系

在太湖中以梅梁湾水体中的 DOC 含量最高,最高可以达到 22.425mg/L,东太湖水体中 DOC 的含量较少,一般在 2—5mg/L。按平均值比较,太湖水体中 DOC 含量最高,巢湖次之,龙感湖最小。

从 DOC 与  $a(350)$  之间的关系来看,随着 DOC 的增加, $a(350)$  值也增加。它们之间的相关值可以达到 0.673。从图 8 看出,有一些样品的 DOC 含量较高,但其吸收值却不是很高,对这些样品分析后发现,这些样品主要是分层采样时的下层水样。可能是底泥中一些大分子量的可溶性有机质,在风浪以及许多其他物理因素的影响,又重新进入了水体的缘故。

在对 DOC 含量与  $a(350)$  之间进行线性回归后,得出的公式如下:

$$DOC = 157.65a(350) - 3.6226$$

$$(SD = 2.374, n = 213, P < 0.0001) \quad (6)$$

从公式(5),(6)也可以推算出 DOC 与荧光之间的关系为:

$$DOC = 12.732F(341/430) - 3.714 \quad (7)$$

由于荧光强度与  $a(350)$  之间的相关性较小,因此以荧光值推算出的 DOC 的含量的可靠性相对较小。

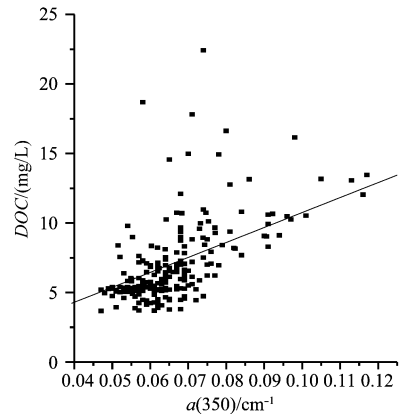


图 8  $a(350)$  与 DOC 之间的相关性

Fig 8 Relationship between  $a(350)$  and DOC

## 4 结 论

由于太湖、巢湖、龙感湖水体中的有色可溶性物质的含量较海洋中要大,得出:

(1)在长江下游的太湖、巢湖、龙感湖水体中的有色可溶性物质的 S 值为 0.0046,与文献中的 0.014 相差较大,可能是由于高浓度的 DOC 受到激发后在蓝光波段释放较强荧光的缘故。由于不同的水质中 S 值相差较大,利用 S 值的平均值来计算不同波长光吸收之间的关系会产生较大的误差。

(2)DOC 与光吸收之间的相关性较强,荧光强度与  $a(350)$  之间也有较好的相关关系,但荧光强度与 DOC 之间的相关性不强。

由于绝大部分为密集型采样,因此所测得的数据较为集中,这是本文的不足之处。在测定过程中荧光强度有一定的漂移,但由于测定样品的数量较大,又加上每次测定样品前用同一比色皿蒸馏水进行校正,因此,不会影响到整体结果的准确性。

致谢 在实验过程,中国科学院南京地理与湖泊研究所的胡春华副研究员,钱树荣工程师给予热情的帮助,在此表示感谢!

## 参 考 文 献 (References)

- [1] Kalle K. Über das Verhalten und die Herkunft der in den Gewässern und in der Atmosphäre vorhandenen himmelblauen Fluoreszenz. *Deutsche Hydrographische Zeitung*, 1963, 16: 153—166.
- [2] Yentsch C S, Menzel D W. A Method for the Determination of Phytoplankton Chlorophyll and Phaeophytin by Fluorescence [J]. *Deep Sea Research*, 1963, 10: 221—231.
- [3] Lorenzen C J. A Method for the Continuous Measurement of in vivo Chlorophyll Concentration [J]. *Deep Sea Research*, 1996, 13: 223—227.
- [4] Chen R F, Bada J L. The Fluorescence of Dissolved Organic Matter in Seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1992, 37: 191—221.
- [5] Mopper K, Schultz C A. Fluorescence as a Possible Tool for Studying the Nature and Water Column Distribution of DOC Components [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41: 229—238.
- [6] De Souza Sierra, M M, O F X Donard, M Lamotte, et al. Fluorescence Spectroscopy of Coastal and Marine Waters [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 47: 127—144.
- [7] Kirk J T O. *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*, Cambridge University Press, 2nd ed, Britain, 1994.
- [8] Coble P G. Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation Emission Matrix Spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51: 325—346.
- [9] Breves W, Rainer Reuter. Bio optical Properties of Gelbstoff in the Arabian Sea at the Onset of the Southwest Monsoon. Preprint from Earth and Planetary Science, Proceedings of Indian Academy of Science, 2001.
- [10] Detemmann S. Analyse Biologischer und Biogeochemischer Prozesse in Meer mit Fluoreszenzspektroskopie. Doktorarbeit, Carl von Ossietzky University Oldenburg, 1995.
- [11] Detemmann S, Lobbes J M, Reuter R, et al. UV Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Marine Algae and Bacteria [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 62: 137—156.
- [12] Ferrari G M. Evaluation of the Influence of Yellow Substance Absorption on the Remote Sensing of Water Quality in the Bay Naples: A Case Study [J]. *Int. J. Remote Sensing*, 1992, 13 (12): 2177—2189.
- [13] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by Dissolved Organic Matter (Yellow Substance) in the UV and Visible Domains [J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, 26: 43—53.
- [14] Heman J G. Optical Teledetection of Chlorophyll a in Turbid Inland Water [J]. *Environment Science and Technology*, 1999, 33 (7): 1127—1132.
- [15] Yang D T, Chen W M, Chen Y W, et al. Optical Measurements of Primary Production in Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. *Journal of Lake Science*, 2002, 4: 363—368. [杨顶田, 陈伟民, 陈宇伟等. 太湖梅梁湾水体中初级生产力的光学检测 [J]. *湖泊科学*, 2002, 4: 363—368.]
- [16] Xia D Y, Li B H, Wu Y S, et al. A Preliminary Study on Fluorescence Characteristics of Yellow Substance in Seawater [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1999, 30 (6): 719—725. [夏达英, 李宝华, 吴永森等. 海水黄色物质荧光特性的初步研究 [J]. *海洋与湖沼*, 1999, 30 (6): 719—725.]
- [17] Zhang X Q, Zhang S K, Wu Y S. Progress in Research on Yellow Substance in Sea Water [J]. *Journal of Oceanography of Huanghai and Bohai Seas*, 2000, 18 (4): 89—92. [张绪琴, 张士魁, 吴永森. 海水黄色物质研究进展 [J]. *黄渤海海洋*, 2000, 18 (4): 89—92.]
- [18] Zhang X Q, Wu Y S, Zhang S K, et al. The Distribution on Fluorescence Intensity of Yellow Substance in Jiaozhou Bay [J]. *Journal of Remote Sensing*, 2002, 6 (3): 229—232. [张绪琴, 吴永森, 张士魁等. 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.]
- [19] Hoge F E, Vodacek A, Blough N V. Inherent Optical Properties of the Ocean: Retrieval of the Absorption Coefficient of Chromophoric Dissolved Organic Matter from Fluorescence Measurements [J]. *Limnology and Oceanography*, 1993, 38: 1394—1402.
- [20] Green S A, Blough N V. Optical Absorption and Fluorescence Properties of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Natural Waters [J]. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39: 1903—1916.
- [21] Nieke B, Reuter R, Heuermann R, et al. Light Absorption and Fluorescence Properties of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM), in the St. Lawrence Estuary (Case 2 waters) [J]. *Continental Shelf Research*, 1997, 17: 235—252.

## The Bio Optical Model of Chromatic Dissolved Organic Carbon in Lake Waters at Low Reach of Changjiang River

YANG Ding tian<sup>1</sup>, CHEN Weimin<sup>2</sup>, CAO Wen xi<sup>1</sup>

(1. South China Sea Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;

2. Institute of Nanjing Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract** Dissolved organic carbon is the main component of dissolved carbon in water, and contributes to the control of the chemical states and the residence times of the other elements or materials existing there. Chromatic dissolved organic carbon (CDOC) is the fraction of the dissolved organic carbon (DOC) pool that absorbs light in both the ultra violet and visible ranges. CDOC is of particular interest to remote sensing because it absorbs blue light in the same region of the spectrum as chlorophyll a. The significant absorption of light in the blue wavelengths by CDOC can result in overestimation of chlorophyll a by satellite sensors in open ocean waters. CDOC can also emit fluorescence when being excited by light and fluorescence measurements have been used in oceanography since the early sixties to detect chromophoric constituents of dissolved organic matter. Nowadays these measurements are widely used in water mass analysis as well as for phytoplankton biomass determinations.

The absorbance and fluorescence of chromatic organic carbon in Lake Tai, Lake Chao and Lake Longan at the lower reach of Changjiang River were studied for the period from July 2001 to December 2002. The results show as follows: S value was  $0.0046 \text{ nm}^{-1}$  (SD = 0.0015, n = 284), far less than  $0.014 \text{ nm}^{-1}$  in the literature, maybe due to intense fluorescence emitted by high concentration of DOC when being excited; the relationship between fluorescence intensity and DOC content was uncertain; there was a good linear fitness of DOC content and a (350), relativity value reached 0.673 (n = 284); but there is weak relationship between fluorescence intensity and a (350), relativity value only at 0.497 (n = 214); The results showed that it had higher accuracy of DOC value by using absorbance than that of fluorescence.

**Key words** chromatic organic carbon; light absorbance; fluorescence