

三维全扫描荧光法探讨 长江口邻近陆架有机沉积物来源

朱桂海

(国家海洋局第二海洋研究所)

Jame M. Brooks

(德克萨斯 A&M 大学海洋系, 美国)

提要 近年发展起来的三维全扫描荧光光谱主要由硬件 PE650—40 荧光分光计, PE—3600 数据站和 PE—660 打印画图机和专用“SCANR”软件组成。激发和发射波长分别在 220—600nm 范围内进行全自动、交替、连续地扫描, 以发射/激发波长和荧光强度的三维全扫描荧光光谱图, 以及它们的等高线图来描述测量结果, 用该项新技术研究东海长江口海域表层沉积物中多环芳烃浓度和它们的环数分布特征, 还讨论了具有典型陆源高等植物特征的芘的浓度分布特征, 结果表明沉积物中有机质主要来自长江入海陆源物随远离河口递减, 在东经 123° 以西附近出现最高浓度值。

主题词 三维扫描荧光 东海长江口海域 多环芳烃 芘 有机沉积物来源 陆源高等植物

第一作者简介 朱桂海 男 52 岁 副研究员 海洋有机化学

一 前 言

由于荧光光谱擅长于鉴别含芳烃基团的有机化合物和它们的烷基同系物, 而海洋沉积物中正好含有相当数量的多环芳烃化合物。因此, 它广泛用于海洋沉积物中含芳烃基团的混合物的鉴别, 具有不同组份含量、不同芳烃环数或不同分子结构的芳烃化合物, 将有各不相同的特征发射和激发波长, 即特征荧光“指纹”, 和它们的荧光强度。这是荧光光谱法用作定性、定量鉴别海洋环境中多环芳烃的基本依据。

然而, 固定波长, 即使同步扫描荧光法, 对沉积物中烃类混合物的选择性较差, 缺乏对化合物结构变化的解释能力, 对沉积物中的一些复杂混合物的许多光谱通常难以满意分开。为了克服上述这些缺点, 八十年代初期, Brooks 等人^① 在同步扫描基础上发展了一种三维全扫描荧光法 (Three Dimensional Total Scanning Fluorescence)。它能直接测定海洋沉积物、海水、生油岩和油类萃取物中的混合多环芳烃。该项荧光新术与固定波长荧光相比, 它具有如下优点:

- (1) 能快速获得多重荧光光谱;
- (2) 每个样品荧光数据大大增加;
- (3) 和计算机联用, 信息储存、数据处理和检索资料都十分方便、快速和准确;
- (4) 单个激发光谱能从全扫描荧光光谱中重新索取出来, 并能获得特征发射/激发波长下的荧光强度;

^① Brooks, J.M. and M.C. Kennicutt; 1984, Three Dimensional Total Scanning Fluorescence, Technical Report No. 1 Department of Oceanography, Texas A&M University.

(5) 荧光数据点阵能永久地储存在磁盘上, 藉助三维转换器能以谱图、数据列表形式显示或打印复制。

因此, 三维全扫描荧光光谱是一个具有很强生命力的和很有用的“指纹”工具。几年来, 已在 Brooks 实验室得到有成效的应用。

二 荧光扫描测定系统

荧光测量系统由硬件和软件两部份组成。硬件部份包括: 带有 RS—232C 信息传递接口的 Perkin—Elmer (PE) 650—40UV 荧光光度计, 具有 64K 储存器和双磁盘的 PE—3600 数据站和 PE—660 型打印画图机等, 软件除荧光光度计本身带有的基本软件外(如 TERM 程序), 主要有 Brooks 等人发展成的专用“SCANR”软件组件。按照它的程序指令, 操作 PE—3600 数据站上的键盘, 控制看荧光光度计进行自动地荧光扫描测定。

海洋沉积物(包括海水、悬浮颗粒, 生油岩和原油等)的正己烷萃取液直接放入比色液槽内, 在荧光光度计上作荧光全扫描测定。在发射/激发波长同为 200—600nm 范围内, 狭缝为 10nm 时, 在中等扫描速度(在 60—450nm/分范围内), 30 分钟内就可完成一次全扫描。发射波长和激发波长, 激发单色汁由“SCANR”软件程序所选定的扫描波长范围从短向长波方向连续扫描; 然后又在重新选定的发射波长下, 激发单色汁又是从波长较短向较长方向作第二次扫描; 如此交替递增扫描, 反复多次, 直至发射波长亦完成了从 200nm 至 600nm 范围的全扫描, 获得了完整的发射/激发光谱。两种波长的递增率, 根据测定对象, 通过“SCANR”程序来调节。所获得的荧光数据列阵将永久地储存在 5.25 微型磁盘上, 日后可任意和方便地将这些储存的列阵资料藉助三维转换器变成包括发射波长、激发波长和荧光强度三维全扫描荧光光谱图和荧光强度等高线图, 它们可以直接显示荧光屏上或在 PE—650 型打印画图机上复印出来。

三 沉积样品和有机碳含量测定

用重力岩心取样法, 收集了东海长江口邻近海域(北纬 30° 06′ 至 31° 15′ 和东经 122° 30′ 至 124° 30′) 9 个站位的岩心样(图 1), 割取每个岩心样顶部 10 厘米表层沉积物随机带到美国德克萨斯 A&M 大学后, 继续存放在低温暗室内直至分析。

称取约 0.5 克磨细的干沉积样, 用 3N 盐酸处理, 除去全部无机碳酸盐, 在温度维持在 50℃ 的恒温箱内干燥 48 小时后, 用 LECO 型高频碳分析器高温燃烧生成 CO₂, 并用红外线吸收法测定并计算沉积物中总有机碳含量。

四 类脂物抽提和荧光扫描测定

称取 25 克磨细的干沉积物, 先用 UV 纯的正己烷作溶剂进行索氏萃取 12 小时, 后换上蒸馏过的二氯甲烷作溶剂再萃取 12 小时, 所得的沉积物萃取液, 在旋转蒸发器上, 分别控制在 50℃ 和 40℃ 内, 缓慢旋转浓缩至大约为 3—4 毫升, 经浓缩的萃取液转移至一个容积为 7 毫升的小玻璃瓶内, 再用干燥 N₂ 气流吹干全部溶剂。并在 Cahn 电子天平上直接称量可萃取类脂物重量并计算其浓度。随后用 7 毫升正己烷重新溶解上述所得的已干类脂物。最后在 PE—650—40UV 荧光光度计上进行荧光扫描测定多环芳烃及其环数分布。

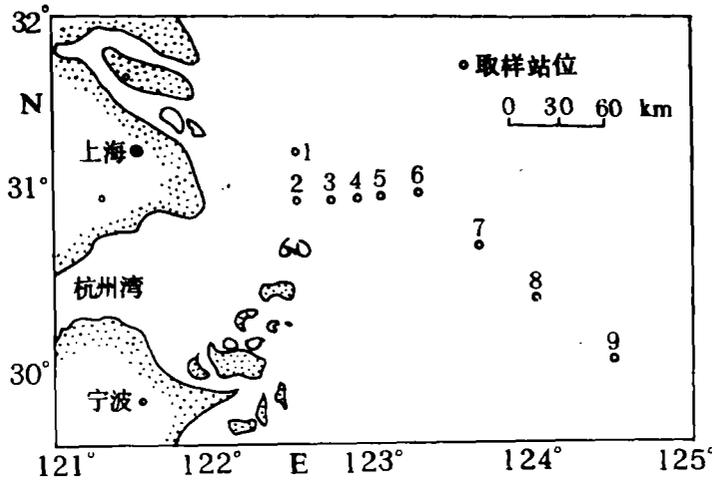


图 1 长江口及其邻近陆架沉积物取样站位图
 Fig.1 Sampling stations of sediments in Changjiang estuary and adjacent continental shelf

五 结果和讨论

不同来源、不同沉积环境或不同取样站位的沉积物中含有各不相同的芳烃组份。它们将在各不相同的发射/激发波长下产生各自的特征荧光“指纹”,若干种典型的纯芳烃化合物的最大荧光强度值与它们的特征发射/激发波长的关系如图 2 所示。

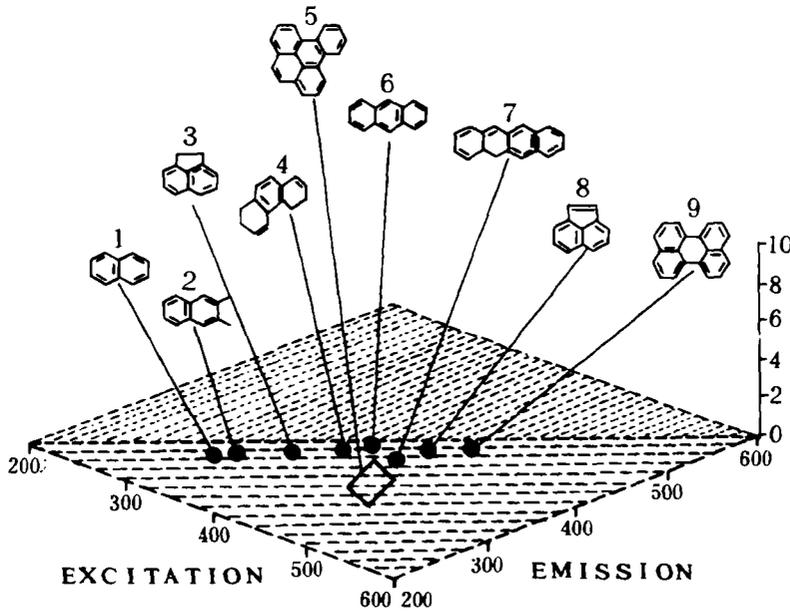
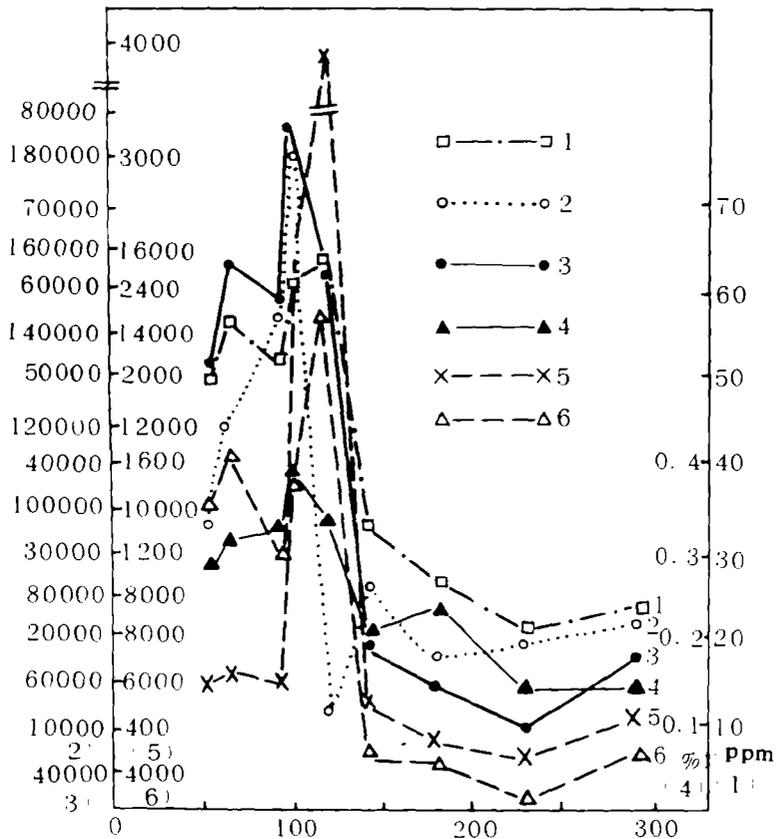


图 2 若干典型芳烃化合物在三维全扫描荧光光谱图中的位置示意图①

Fig.2 The Location of spectral maxima of a number of representative aromatic compounds in three dimensional total fluorescence

① Brooks, Jame M. 1984. Three Dimensional total Scanning Fluorescence Technical Report No.1. Department of Oceanography Texas A&M univesty

用三维全扫描荧光法测定了东海长江口及其邻近海域的九个站位的表层沉积物中的正己烷和二氯甲烷萃取物中的多环芳烃和它们的环数分布特征。结果表明多环芳烃总浓度(荧光强度)和所测得主要组份的浓度,大体上从河口向海逐渐递减;而东经 123° 以西各站位的芳烃平均浓度(五个站位的平均荧光强度为 1545421)显著高于东经 123° 以东各站位的平均荧光强度(61817),前者比后者高出 2.5 倍;其中又以 123° E 以西附近二个站位(站位 4 和 5)具有最大浓度量值(图 3, 表 1)。



1.可提取类脂物 2.正己烷萃取物 3.总类脂物荧光强度 4.有机碳含量 5.北的荧光强度 6.二氯甲烷萃取物

图 3 沉积物中多环芳烃浓度、有机质含量与离岸距离关系

Fig.3 Relationship between concentration of polynuclear aromatic hydrocarbon and extractable lipids, organic carbon content in sediment and distance from estuary

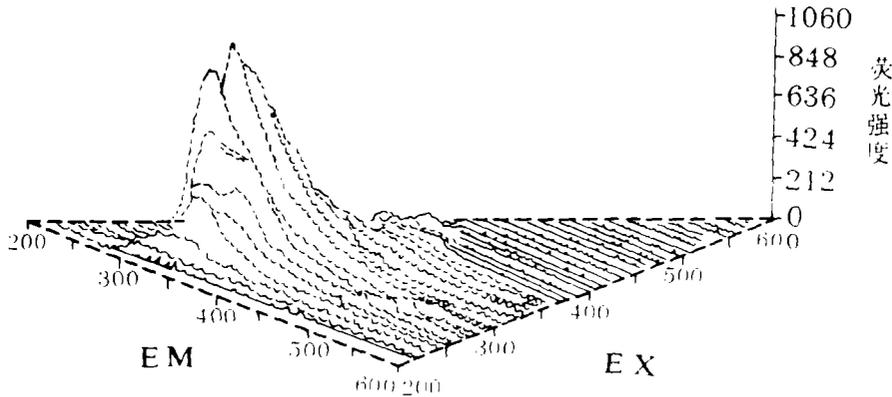
荧光扫描的结果表明,每个样品都获得了激发波长小于 370nm 的芳烃化合物的累加荧光强度 (T_{II}) 和全扫描总荧光强度 (T_I)。众所周知,激发波长小于 370nm 芳烃化合物是含 2—4 个环的芳烃混合物,它们在总芳烃混合物中的相对含量为“ T_{II} / T_I ”比值。测试表明,“ T_{II} / T_I ”比值,近河口三个站位大于 80% (对于正己烷萃取物大于 95%),大部份站位的“ T_{II} / T_I ”比值在 60% 以上。除站位 4 和 5 外,比值随离岸距离增远而变小(表 1)。这表明含 2—4 个环的非茈型芳烃化合

表1 沉积物中多环芳烃浓度 (荧光强度)
Table 1 Concentration (fluorescence intensity) of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment

站 位	正 己 烷 作 溶 剂			二 氯 甲 烷 作 溶 剂			两 种 溶 剂 总 强 度			T _{II} / T _I (%)	
	总荧光强度 (T _I)	T _I / T _{II} (%)	主成份荧光强度 (nm)	Em. / Ex. (nm)	总荧光强度 (T _{II})	T _{II} / T _I (%)	主成份荧光强度 (nm)	Em. / Ex. (nm)	T _I + T _{II}		
1	33637	96.5	665	320 / 280	99521	77.8	694	440 / 310	133158	10725	82.8
2	42398	94.0	789	330 / 290	112969	76.2	788	420 / 310	153367	126450	82.4
3	58536	95.5	1060	330 / 290	87639	74.0	622	420 / 310	146275	120765	82.6
4	76857	87.3	2040	330 / 290	107763	34.2	278	330 / 310	184670	93975	50.0
5	10840	19.4	476	440 / 410	142554	30.7	—	330 / 310	153383	45851	29.9
6	25896	80.8	421	340 / 310	41135	69.9	252	410 / 310	67031	49681	74.1
7	18692	86.7	251	340 / 290	41028	74.1	273	420 / 310	59720	46647	78.1
8	19542	84.5	152	330 / 290	29464	67.3	139	420 / 310	49005	36350	74.2
9	22695	87.8	464	340 / 290	41563	68.9	231	420 / 310	61758	38535	62.0

物的相对含量,在大多数站位的沉积物中占大部份,并随着离岸而减少。Brooks 等人研究指出:非茈型芳烃组份(激发波长 $< 370\text{nm}$)的荧光强度越强,表示沉积物中外迁而来的石油烃的数量也越多。因此从所得的“ T_{II} / T_I 比值和它的变化趋势看,可认为沉积物中的多环芳烃主要从外迁而来。又根据所测得的总荧光强度、有机质丰度和可提取类脂物浓度都是从河口向海逐渐减少的总趋势;结合笔者用气相色谱法所测得的正己烷总含量也是从河口向海逐渐降低^①以及沉积物的有机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 值)从河口向海逐渐递增的趋势。进而可认为沉积物中的有机质主要来自长江入海陆源物(包括沿江两岸工厂废油排放)。并随远离河口向海而递减,其中大部份沉积在东经 123° 以西附近。这和其他海洋地质学家对该区域沉积物来源所得的研究结果完全相吻合。

荧光扫描结果,得到了站位 3 表层沉积物的三维全扫描荧光光谱图(图 4),另外二个近河口站位(1 和 2)显示出相类似于图 4 的荧光图。而且它们都十分类似于 Brooks 在墨西哥湾南德克萨斯海岸沉积物所测得的结果。从图 3 和表 1 可知,它们的主要组份的特征发射/激发波长是 $320 / 280\text{nm}$,它们的主要组份的特征发射和激发波长是 $320 / 280\text{nm}$,这是现代海洋沉积物具有二环芳烃结构的典型三维全扫描荧光光谱图。



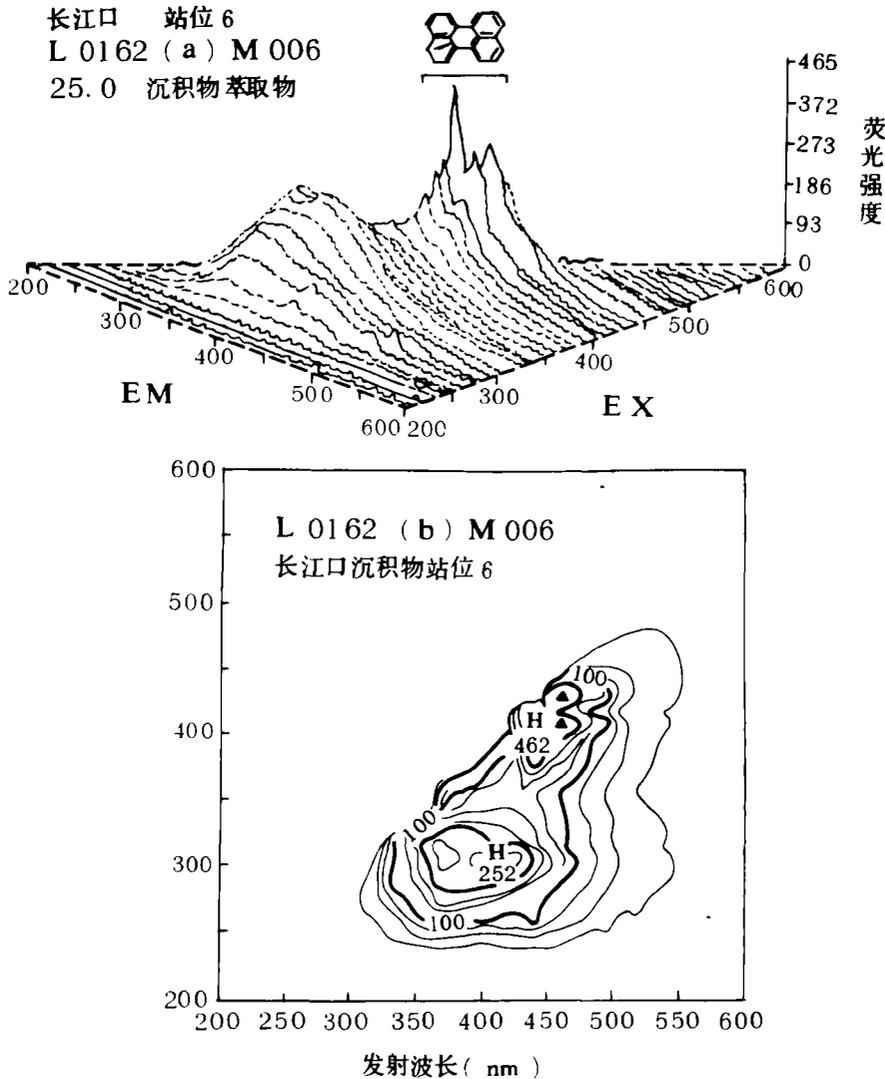
长江口海域站位 3 L0149 H003
25.0 克沉积物萃取物
在 EM/EX 为 $320 / 290\text{nm}$ 下时的荧光强度为 1060
总荧光强度为 $58536.8 < 370\text{nm}$ (EX) 下的荧光强度为 55895.3

图 4 长江口表层沉积物正己烷萃取物的三维全扫描荧光光谱图

Fig. 4 Three dimensional total scanning fluorescence presentation of surface sediment extracted by n-hexance from Changjiang.

图 5a 和 5b 分别为站位 6 表层沉积物含茈的三维全扫描荧光光谱图和荧光强度等高线图,也是现代沉积物典型的三维荧光光谱图。它们的二个特征发射/激发波长分别为 $410 / 310\text{nm}$ 和 $440 / 410\text{nm}$,它们的强度分别为 462 和 252。后者是茈的特征发射和激发波长。尤其是用二氯甲烷作萃取剂时,几乎所有站位沉积物中都能检测到茈,其浓度大体上也是近岸高,向海逐渐降低,其中又以站位 4 和 5 具有最大荧光强度(图 3)。同样是东经 123° 以西各站位的平均荧光强度(1678)显著高于 123°E 以东各站位的平均荧光强度(371)。众所周知,茈是典型的陆源高等植物

①朱桂海 1985,毛细管色谱法探讨东海长江口现代海洋沉积物来源 第五次全国色谱学术报告会文集



在 EM / EX = 440nm 下的最高荧光强度为 462.

总荧光强度为 41135.2 小于 370nm (EX) 下荧光强度为 28758.1

图 5 长江口站位 6 表层沉积物含芘三维全扫描荧光谱图(a)和荧光强度等高线图(b)

Fig.5 Three dimensional total Scanning fluorescence pattern (a) and contour presentation of surface sediment containing perylene from Changjiang estuary at station, (b)

特征有机物之一, 沉积物中芘的含量也能反映陆源有机质的相对量值。因此从各站位沉积物中芘浓度随离岸的变化趋势这一事实, 进而证实了笔者前面所证述的见解。

测定结果表明, 沉积物中有机碳含量(0.39—0.13%)和正己烷和二氯甲烷可提取类脂物浓度(63—20ppm), 大体上亦是随离岸距离而减少。东经 123° 以西各站位的平均浓度, 分别为 0.33% 和 57ppm, 同样, 显著高于东经 123° 以东各站位的平均值(分别为 0.18% 和 26ppm) (图 3)

一个有趣的问题是,对所测得这些参数,即用不同萃取溶剂时的芳烃混合物的总荧光强度,菲浓度,可提取类脂物浓度,和有机碳含量等等,为什么在东经 123° 以西附近的两个站位(4 和 5)都具有最高浓度量值? 和各参数值为什么有如图 3 所呈现的如此相吻合的变化趋势? 这可能是由于:

(1) 在东经 123° 以西附近,有一股自南向东北方向拐的台湾暖流,由于它的阻挡作用,逼使长江冲淡水拐向东南偏近岸移动。

(2) 在东经 123° 以西附近和北纬 30° 45′—31° 的范围内有一个封闭形的逆时针旋涡中心,这有利于来自长江径流的陆源入海物质下沉在该区域范围。

(3) 在站位 4 和 5 区域是一个高速沉积区(4.5 厘米/年),有利于陆源入海物质的快速下沉和像()这类化合物的保存。

鉴于以上这些可能起作用的诸动力因素,致使大部份长江入海陆源物质(包括从江河来的废油排放)随着悬浮颗粒的下沉而进入此区域的海底沉积物中。

林澄清, 哇良仁同志提供沉积物样品和有关地质资料, 谨此致谢。

收稿日期 1986年10月11日

参考文献

- (1) 朱桂海, Brooks J.M., 1986, 东海海洋, 4 卷 2 期, 53—59 页
- (2) Brooks, J.M. et al; 1983, Application of total scanning Fluorescence to exploration geochemistry 15th Annual Offshore Technology Conference OTC 4624 Houston, Texas
- (3) Jin Qingming and Sui, L. R. 1983, The recent sedimentation of the East China Sea shelf. Proceeding of International Symposium on SSCS. Ocean Press, Beijing, p.497—510
- (4) Yuan Yaochu and Su, J.L. 1983, A two-Layered model of the continental shelf circulation in the East China Sea. *ibid.* p. 364—374, Ocean Press, Beijing
- (5) You Kunyuan et al; 1983, Recent Sedimentation rate in the vicinity of Changjiang estuary and adjacent continental shelf. Ocean Press, Beijing

STUDYING ON SOURCE OF ORGANIC SEDIMENT IN THE CHANGJIANG ESTUARY AND ADJACENT CONTINENTAL SHELF BY THREE DIMENSIONAL TOTAL SCANNING FLUORESCENCE

Zhu Guihai

(State Oceanic Administration, Second Institute of Oceanography)

J. M. Brooks

(Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, U.S.A.)

Abstract

Fluorescence spectroscopy is a useful technique for the characterisation of hydrocarbons mixture in the marine environment and particularly useful for the detection and measurement of organic compounds with one to four or more aromatic ring. However, by using fixed wavelength and synchronous scanning fluorescence, spectra of complex mixture can not be satisfactory resolved. A newly developed three dimensional total scanning

fluorescence by Brooks and Kennicutt can overcome these disadvantages above mention, and it can combine with computer to process all datum acquired rapidly and accurately.

This paper is to demonstrate polynuclear aromatic hydrocarbons in surface sediments which were semi-quantitatively determined by three dimensional total scanning fluorescence for nine stations on a transect of the Changjiang estuary and adjacent continental shelf ($30^{\circ} 16'$ to $31^{\circ} 30'$ N and $123^{\circ} 30'$ to $124^{\circ} 30'$ E). These samples were taken from the top 10cm section of each core. The percent content of total organic carbons (0.39 to 0.13%) and extractable lipids (63 to 20ppm) were also determined. Both of which decreased dramatically for these stations within the east of 123° E.

The fluorescence measurement was conducted on a perkin—Elmer (PE) 650—40UV spectrofluorometer controlled by PE—3600 data station with special "SCANR" program by Brooks. Both the hexane and methylene dichloride sediment extracts were scanned directly, after concentration by Rotovaporation, within a 200 to 600nm for both emission and excitation wavelength to acquire a three dimensional total scanning fluorescence spectrum of emission wavelength, excitation wavelength and intensity, and contour presentations, the fluorescence results acquired were very similar to those of recent marine sediments from other continental shelf areas.

Perylene was detected in sediment for all stations. Become well known, perylene is one of characteristic organic compounds of typical terrigenous higher plant. Therefore, it might be thought that organic matter presented in sediment came from river load. Both concentration of total aromatic hydrocarbons and perylene decreased generally with distance from shore. Their average fluorescence intensity (154542 and 1678 respectively) for the first five stations of the west of 123° E were markedly higher more than for the second four stations at the east of 123° E (62216 for PAHs and 371 for perylene respectively).

By comparing three dimensional total scanning fluorescence presentation of authentic standards, it showed that fluorescence results acquired for less than 370nm of excitation wavelength belonged to non—perylene aromatic mixture with two to four rings. The non—perylene fluorescence integrated intensity was found to be more than 80 percent for both hexane and methylene dichloride extracts for the first three stations at nearshore, and more than 60% for most of stations. And decreased generally with distance offshore. The more intense the non—perylene fluorescence the greater the amount of migrated hydrocarbons in the sediment samples. On the basis of the fact that the non—perylene aromatic hydrocarbons concentration is higher at near Changjiang mouth and lower seaward. It is most likely that the migrated hydrocarbons in sediments primarily came from Changjiang river loads. Most of them were first deposited into seabottom.

By comprehension studying these data acquired and their variance trends in amount for hydrocarbons, it might be thought that organic matter in sediment mainly comes from Changjiang river terrigenous suspended matter and also decreased with distance from river mouth. Most of them were deposited to the west of 123° E in Changjiang estuary. It is in agreement those of other methods by authors of this paper and of other marine geologists for the same study area.