

# 后赤潮过程中现场水样的三维荧光光谱特征分析\*

吴永森<sup>1</sup> 吴绍渊<sup>2</sup> 李赞<sup>3</sup> 李瑞香<sup>1</sup> 殷月芬<sup>1</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266061; 2. 中国海洋大学海洋环境学院  
青岛 266100; 3. 中国海洋大学生命科学学院 青岛 266003)

**提要** 对发生在青岛近岸水域的后赤潮过程中赤潮藻密度、藻种进行鉴别的同时,对现场水样的三维荧光光谱进行了测量,获得了一套三维特征荧光数据。分析结果表明,1)当海水中生物密度达到或接近赤潮密度时,Ex 最高峰值波长位于 245 nm, Em 最高峰值波长在 445 nm, 激发转折波长在 260 nm, 荧光转折波长在 245 nm; 2)在非赤潮区, Ex 最高峰值波长要低于赤潮区的峰值波长, 约在 235 nm, Em 最高峰值波长要稍高于赤潮区的荧光峰值波长, 激发转折波长和荧光转折波长也稍高于赤潮区的值; 3)当激发波长小于或等于 260 nm 时, 荧光波长大于激发波长的数值占总量的 84.78%; 大于 260 nm, 荧光波长大于激发波长的数值占总量的 15.22%; 4)当激发波长为 410 nm, 荧光波长等于激发波长; 5)中肋骨条藻密度随特征荧光强度(Ex/Em)比值高度变化满足指数关系。

**关键词** 后赤潮过程, 赤潮藻, 三维荧光光谱  
**中图分类号** P731

近年来, 三维荧光光谱[Three-dimensional fluorescence spectrum (TDFS and 3DFS), or Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence(3DMF)]技术迅速发展并在诸多领域得到了广泛的应用, 研究发现, 该技术可以用于水中污染物的含量多组分同步测量, 以建立多组分分析和浓度反演的数学模型(李宏斌等, 2006); 利用 370 nm 的激发波长在 450 nm 与 500 nm 处的荧光发射光谱强度比值, 可以研究和表征腐殖质的来源(McKnight *et al*, 2001); 研究 DOM 与重金属离子的相互作用, 认为相对于传统的荧光光谱, 三维荧光光谱可以对多组分复杂体系(如腐殖质)中荧光光谱(激发/发射, Ex/Em)重叠的对象进行光谱识别和表征(傅平青等, 2004); 测量富营养化水体中 13 种浮游植物的活体三维荧光光谱和激发荧光光谱, 并利用光谱相似性原则, 分析获得了光合色素组成与各光谱组三维荧光光谱特征的关系(王志刚等, 2008)。在湖水监测中, 王志刚等比较研究了科学岛、巢湖和太湖不同来源水样的三维荧光光谱、COD 值和 DOC 值发现, 用三维荧光光谱法测得的科学岛水样溶解有机物(DOM)浓度、类蛋白荧光强度

(Ipro-like)、类腐殖质荧光强度(Ihum-like)均与 COD 值线性相关( $r$  分别为 0.82172, 0.84651 和 0.83689), 而三维荧光光谱法测得的巢湖和太湖水样的 DOM 浓度、Ipro-like 和 Ihum-like 则与 COD 值无明显线性关系(王志刚等 2007)。在海水黄色物质监测中使用荧光技术也取得了一些很好的结果(夏达英等, 1999; 张绪琴等, 2002; Ferrari *et al*, 1998; Green *et al*, 1994; Højerslev *et al*, 1996; Stedmon *et al*, 2000, 2003)。

基于对污水中腐殖酸类、蛋白质类、表面活性剂类、植物油类等有机物三维荧光特性研究结果, 提出了表征污水中有机物种类、组成和含量的三维特征荧光参数, 认为用特征荧光强度(Ex/Em)可以表征污水中某一类溶解性有机物含量, 与传统有机物综合指标相比, 三维特征荧光参数信息丰富、测定迅速、灵敏度高, 能方便地实现对水质的实时在线监测。

浮游植物种类和数量的监测是海洋科学研究中一项例行的基础性工作(张才学等 2009; 杨品红等, 2010), 随着全球, 特别是我国近海赤潮频发, 迫切需要一种能直接、快速进行浮游植物种类和数量分析的方法。三维荧光光谱能给出整个激发、发射波长范围

\* 国家自然科学基金资助项目, 60578060 号。吴永森, 研究员, E-mail: yswu@sina.com

收稿日期: 2010-09-14, 收修改稿日期: 2011-09-10

内的全部荧光指纹信息, 并通过提取三维荧光光谱的特征, 应用化学计量学方法可以直接进行多组分混合物的定性、定量分析, 因而, 已经成为可供选择的新型研究和检测手段之一。

赤潮过程可以粗略地分为 3 个不同阶段(或过程), 即赤潮形成前—赤潮形成初期阶段; 赤潮形成到衰亡阶段和赤潮衰亡到完全消失阶段。依据先后出现的时间, 可以分别称为“前期、中期和后期”, 各时间段对应的过程可分别被称为前赤潮过程、中赤潮过程和后赤潮过程。文中, 针对后赤潮过程中的赤潮生物学及其三维荧光特征光谱在赤潮水中的表现等问题进行研究, 以揭示在该过程中三维荧光特征变化, 为赤潮的快速定量检测提供基础研究参考。

### 1 赤潮过程

本次赤潮过程发生在青岛前海-小麦岛一线, 于 2007 年 8 月 10 前后在青岛外海被发现, 随后, 由外海被推至小麦岛以外海域, 进而被推至胶州湾口外、小麦岛-团岛一线, 随着奥运场区和前海一线杀灭赤潮措施的实施, 赤潮密度和形成的片区明显减小, 海上成片状的非连续片区明显增多, 但在气温、风力和日照的交替变化中, 赤潮区也出现明显的分-合、合-分状态, 且在潮流、海上风力的作用下, 向胶州湾内推进, 于 2007 年 8 月 20 日后海上赤潮消失, 过程结束。

### 2 现场取样与实验测量

#### 2.1 现场取样地点

本次现场取样共设三个断面, 即团岛、中远码头和小青岛断面, 每个断面设取样点 4 个, GPS 定位。详细各参数见表 1。

本次赤潮过程基本上在 2007 年 8 月 20 日结束。20 日, 海上已观测不到明显的赤潮片区, 但在 19 日, 海上存在有较为明显的赤潮片状区域。现场取样是在 2007 年 8 月 19 日进行, 所以, 为后赤潮期, 故称为后赤潮过程。正是由于赤潮的大面积成片出现的现象减小, 为获得“多样性”浓度的分布数据提供了机遇。

#### 2.2 现场取样、测量和测量仪器参数设定

现场取样时段的水文气象参数如下:

取样时间: 2007 年 8 月 19 日 11:00—12:00; 现场(海上)风向: 南风; 海浪: 2—3 级; 云状: 条状或絮状卷云; 水温: 25.8℃。

现场水样每点取 5L, 测量前样品预处理按国家

表 1 现场实验取样点位置与有关的参数  
Tab.1 Table 1 Sampling locations and times

| 站号 | 纬度        | 经度         | 采样时间(h:min:s) |
|----|-----------|------------|---------------|
| 1  | 36°02'49" | 120°16'53" | 11:17:41      |
| 2  | 36°02'41" | 120°16'52" | 11:21:27      |
| 3  | 36°02'35" | 120°16'52" | 11:22:39      |
| 4  | 36°02'27" | 120°16'52" | 11:24:46      |
| 5  | 36°03'07" | 120°17'33" | 11:34:58      |
| 6  | 36°03'08" | 120°17'35" | 11:37:59      |
| 7  | 36°02'53" | 120°17'43" | 11:41:09      |
| 8  | 36°02'42" | 120°17'52" | 11:45:00      |
| 9  | 36°03'15" | 120°18'45" | 11:51:49      |
| 10 | 36°03'20" | 120°18'45" | 11:54:27      |
| 11 | 36°03'26" | 120°18'49" | 11:56:33      |
| 12 | 36°03'32" | 120°18'55" | 11:59:22      |

海洋局颁布的《海洋监测规范》进行。测量在国家海洋局第一海洋研究所海洋生态实验室进行。

测量仪器参数设定: 3-D Scan 荧光光谱用 F-4500 FL Spectrophotometer 测量, 测量中激发波长选在 230.0—590.0 nm, 波长间隔 5.0 nm, 而荧光发射波长在 240.0—600.0 nm, 波长间隔 5.0 nm, 以速度 12000 nm/min 对样品进行扫描测量。

### 3 初步结果分析

#### 3.1 赤潮主流藻种鉴别与密度计算

对现场取样进行生物藻种鉴定, 在所有被检测的藻种中, 发现中肋骨条藻占相对优势, 检测数据见表 2。

表 2 各测点优势藻种鉴定结果  
Tab.2 Dominant algae species at each station

| 取样点 | 优势藻种             |                 |                |
|-----|------------------|-----------------|----------------|
|     | 中肋骨条藻<br>(ind/L) | 拟菱形藻<br>(ind/L) | 角毛藻<br>(ind/L) |
| 1   | 4216667          | 351667          | 435000         |
| 2   | 2552542          | 103390          | 200000         |
| 3   | 2074576          | 174576          | 64407          |
| 4   | 1240678          | 281356          | 103390         |
| 5   | 1352542          | 388136          | 210169         |
| 6   | 1093220          | 105085          | 416949         |
| 7   | 1683051          | 310169          | 127119         |
| 8   | 1205085          | 145763          | 145763         |
| 9   | 1471186          | 216949          | 18644          |
| 10  | 1780000          | 305000          | 0              |
| 11  | 1253333          | 313333          | 130000         |
| 12  | 1616667          | 303333          | 0              |

### 3.2 现场样品的三维荧光光谱及其分析结果

测量过程中, 获得所有 12 个取样点水样的三维荧光光谱数据。这里仅给出其中 1 号取样点水样的原始三维荧光光谱数据和图形(图 1)。

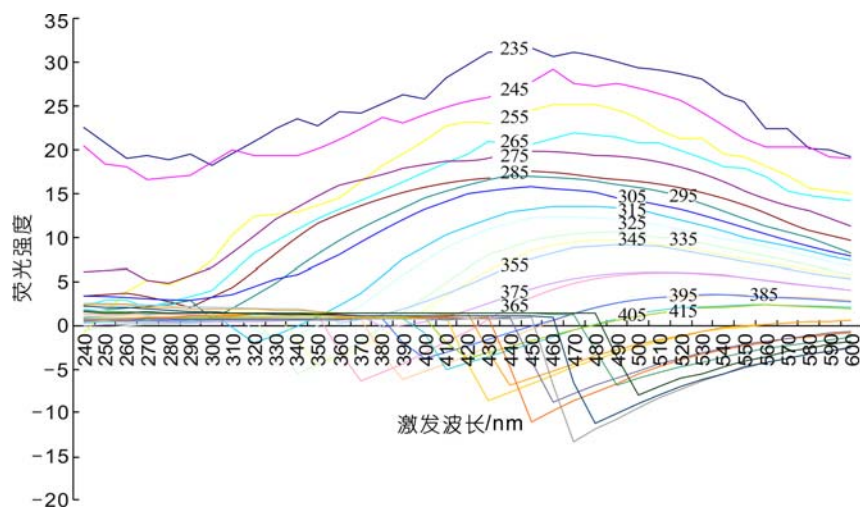


图 1 三维荧光光谱分布特点

Fig.1 Characteristics of a three-dimensional fluorescence spectrum (sample from station No.1)

进一步分析获得一组不同取样点水样的激发波长/荧光波长对荧光强度(比值高度)变化的关系(图 2)。图 2 中纵坐标: 高度, 是某一特定激发波长对应于荧光波长所获得的峰值荧光强度比值。比值是相对于标准纯净水而言, 以下被称为比值高度、峰值高度或高度。其数值由 F-4500 FL Spectrophotometer 测量和自带数据处理软件自动统计给出。

由图 2 中取样点 2—3, 5—12 所给出的数据分析可见, 随着激发波长的增加, 荧光波长也相应增加, 但比值高度是减小的。而当激发波长达到 295nm(4 号取样点), 285nm (5 号取样点), 265nm (6 号取样点), 305nm (7 号取样点), 260nm (8 号取样点), 340nm (9, 11, 12 号取样点)时, 荧光波长要短于激发波长, 比值高度也减小到最小。

对 1—12 号现场取样样品的激发波长与荧光波长的数据进行处理, 得到其拟合方程为:

$$y = 0.4516x + 330.95$$

$$R^2 = 0.0843$$

其中,  $y$  为荧光发射波长(nm);  $x$  为激发波长(nm)。

对 12 个现场取样样品 3D 测量数据获得的 92 对激发波长/荧光波长的峰值波长数据进行统计, 获得平均激发波长为 270.38 nm, 平均荧光波长为 406.36 nm, 峰值高度为 15.07。

在数据处理中, 若将在获得的 92 对激发波长/荧光波长的峰值波长数据中将 19 对激发波长>荧光波长的数据去除, 可获得平均激发波长为 261.23 nm, 平均荧光波长为 444.45 nm, 峰值高度为 18.47。

### 3.3 三维荧光光谱与赤潮密度的关系

为了分析三维荧光光谱和赤潮密度之间的关系, 对现场 12 个取样点的样品测量数据进行了统计(表 3), 其中, 定义: 激发(Ex)最高峰值波长是指三维荧光光谱中, 激发波长/荧光波长能量最大比值出现所在的激发波长; 激发(Ex)最低波长是指激发波长/荧光波长能量比值最低极值出现所在的激发波长; 荧光(Em)最高峰值波长是指激发波长/荧光波长能量最大比值出现所在的荧光波长; 荧光(Em)最低极值波长是指激发波长/荧光波长能量比值最低极值出现所在的荧光波长; 激发转折波长(nm)是指激发波长/荧光波长能量比值由

最大向最小转折值出现所在的激发波长; 荧光转折波长(nm)是指激发波长/荧光波长能量比值由最大向最小转折值出现所在的荧光波长。根据这一定义, 对所获数据进行了统计, 结果见表 3。

由表 3 可见, 当海水中生物密度达到或接近赤潮密度值时(1 号取样点), Ex 最高峰值波长在 245 nm; Em 最高峰值波长在 445 nm; 而激发转折波长在 260 nm; 荧光转折波长在 245 nm。在非赤潮区, Ex 最高峰值波长要低于赤潮区的峰值波长约在 235 nm; Em 最高峰值波长要稍高于赤潮区的荧光峰值波长; 而激发转折波长和荧光转折波长也都稍高于赤潮区的值。

进一步分析, 给出中肋骨条藻密度随 Ex/Em 比值高度变化, 满足:

$$y = 869105e^{0.0415x}$$

$$R^2 = 0.3156$$

其中,  $y$  为中肋骨条藻密度;  $x$  为 Ex/Em 比值。中肋骨条藻密度随 Ex/Em 比值的增加而增大(图 3)。

对取样点水样荧光测量中所取得的第一个峰值波长处所测得的荧光强度及第一个峰值所围成的面积进行统计, 得到如下结果(图 4), 二者呈线性关系, 满足:

$$y = 118.76x + 2486.2$$

$$R^2 = 0.7874$$

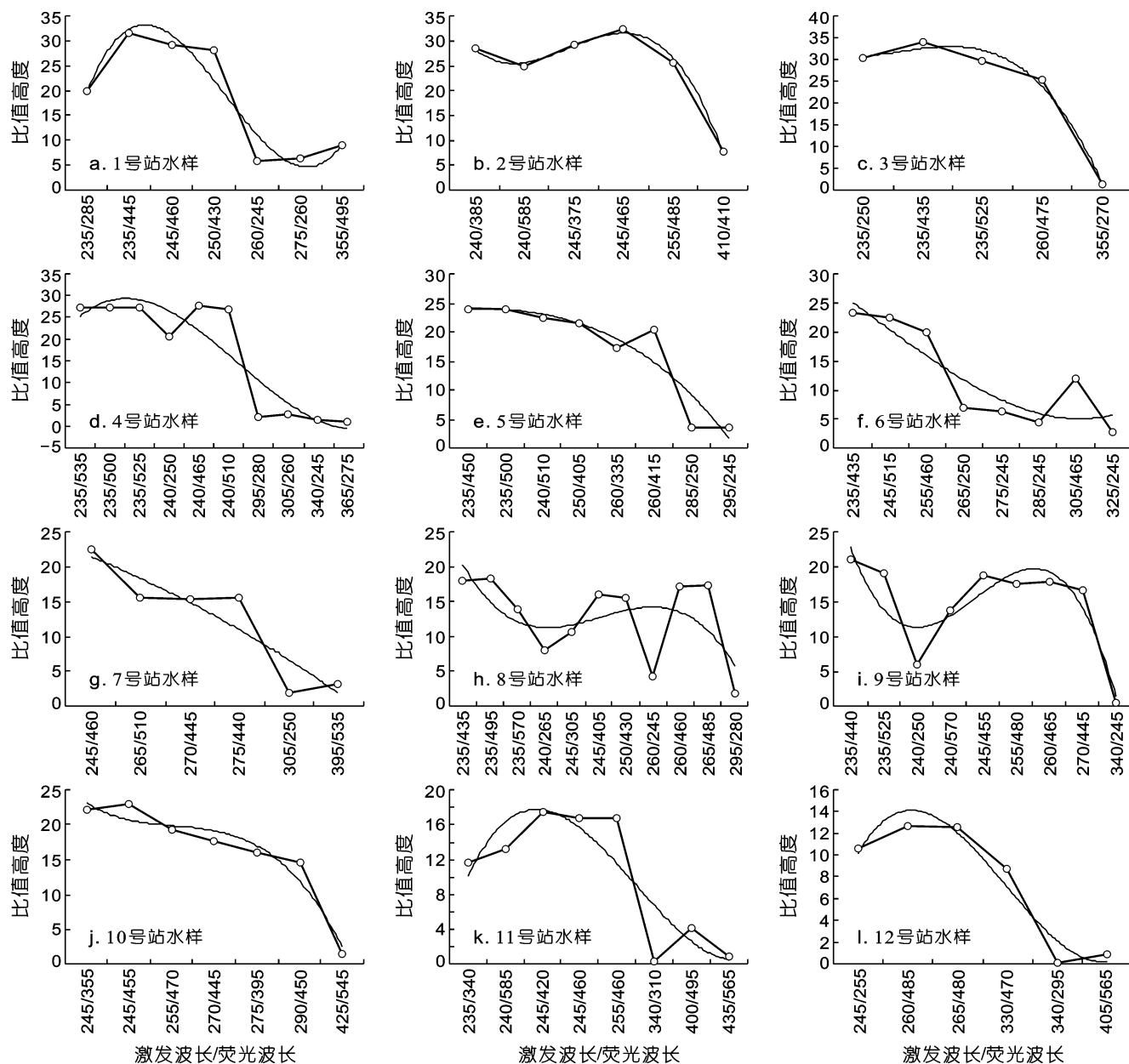


图2 各取样点峰值高度随激发波长/荧光波长的变化  
(带点的折线为原数据连线; 圆滑的曲线为三次项拟合曲线)

Fig.2 Peak height variations with Ex/Em wavelengths from each station

其中,  $y$  为所围面积;  $x$  为峰值高度。

图5 给出中肋骨条藻细胞密度随荧光第一峰值所围成的面积变化, 其关系可以表示为:

$$y = -0.0013x^3 + 31.942x^2 - 254752x + (7 \times 10^7) \\ R^2 = 0.8978$$

其中,  $y$  为中肋骨条藻密度;  $x$  为荧光第一峰值所围成的面积。

分析 Ex/Em 比值与总糖含量间数据, 给出二者存在的关系如图6。尽管相关系数不高, 但从数据分

布上可以看出, 这种趋势是比较明显的, 即总糖含量随着 Ex/Em 比值的增加而降低。

#### 4 讨论

不同的物质含有的生化成分不一, 因而具有不同的荧光特性。常规荧光光谱测量是用一定的激发波长对物质(被测样品)进行扫描, 以确定最佳激发波长, 然后, 用确定的最佳激发波长对被测物质进行激发测量、扫描获得荧光光谱, 因而获得的是特定激发波

表 3 激发与荧光波长特征值与赤潮密度统计  
Tab.3 Characteristic values of the excitation and emission wavelengths as well as the red tide algae densities

| 取样点 | 中肋骨条藻<br>细胞数(Cell/L) | Ex 最高峰值波长<br>(nm) | Ex 最低波长<br>(nm) | Em 最高峰值波长<br>(nm) | Em 最低波长<br>(nm) | 激发转折波长<br>(nm) | 荧光转折波长<br>(nm) |
|-----|----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1   | 4216667              | 245               | 260             | 445               | 245             | 260            | 245            |
| 2   | 2552542              | 245               | 410             | 465               | 410             | 410            | 410            |
| 3   | 2074576              | 235               | 355             | 435               | 270             | 355            | 270            |
| 4   | 1240678              | 240               | 340             | 465               | 245             | 295            | 280            |
| 5   | 1352542              | 235               | 285             | 450               | 250             | 285            | 250            |
| 6   | 1093220              | 235               | 325             | 435               | 245             | 285            | 245            |
| 7   | 1683051              | 245               | 305             | 460               | 250             | 305            | 250            |
| 8   | 1205085              | 235               | 295             | 495               | 280             | 295            | 280            |
| 9   | 1471186              | 235               | 340             | 440               | 245             | 340            | 245            |
| 10  | 1780000              | 245               | 425             | 455               | 545             | 425            | 545            |
| 11  | 1253333              | 245               | 340             | 420               | 310             | 340            | 310            |
| 12  | 1616667              | 260               | 340             | 485               | 295             | 340            | 295            |

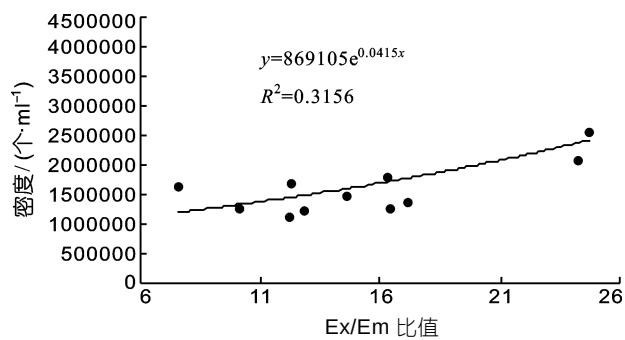


图 3 中肋骨条藻密度随 Ex/Em 比值的变化  
Fig.3 Relationship between the density of *Skeleconema costatum* and the Ex/Em ratio

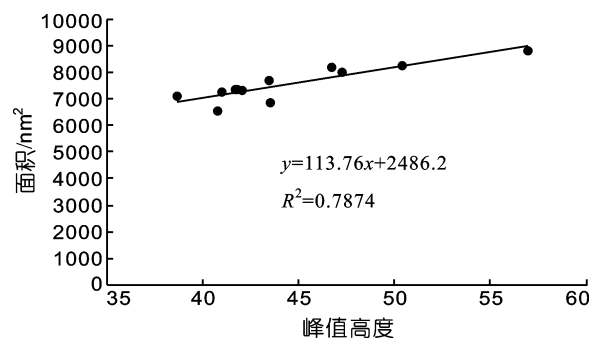


图 4 面积随第一个峰值高度的变化  
Fig.4 Relationship between the area and the height of the first maximum peak

长下的荧光数据。一个样品通常只能获得一个或一组数据,这对监测不同物质极为有用,但是,被测样品中“边界”不明显,内含成分模糊,进一步区分困难,而三维荧光光谱测量则是利用设定一定间隔波长的、

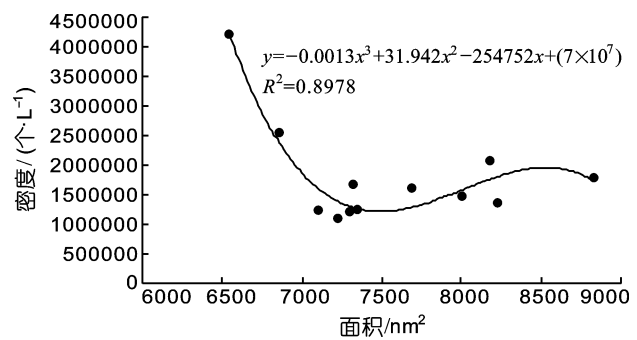


图 5 中肋骨条藻细胞密度随荧光第一峰值面积的变化  
Fig.5 Relationship between the density of *Skeleconema costatum* and the area of the first emission peak

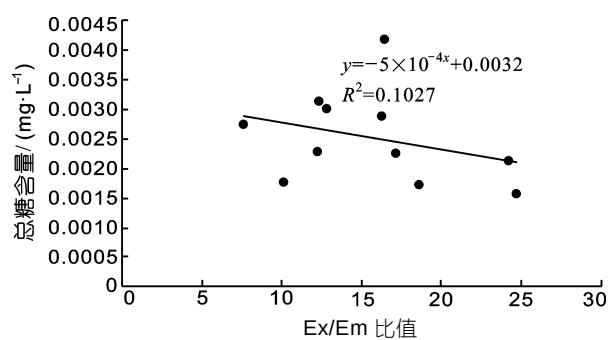


图 6 总糖含量随 Ex/Em 比值的变化  
Fig.6 Relationship between total carbohydrate content and the Ex/Em ratio

连续的激发波长对一个样品进行激发照射,进而,获得一组组对应于不同激发波长下荧光波长所对应的荧光强度数据,且可以由控制测量的计算机软件自动对所获数据进行分析处理,给出被测样品多个激

发波长下对应荧光波长所对应的峰值波长和峰值荧光强度数据及其比值, 为进一步分析提供了更为广泛的分析数据。这样, 可以利用同步的其他检测数据, 如本研究给出水样中的赤潮生物密度等, 对三维光谱数据所给出的各种参量进行同步分析, 给出对应的特征变化。

因此, 可以看出, 三维荧光光谱技术与常规荧光分析的主要区别在于, 能获得多对激发波长和发射波长同时变化的荧光强度信息, 如可以给出等高线图(以激发波长、发射波长为坐标, 画出等荧光强度的曲线)或等角三维投影图(以激发波长、发射波长、荧光强度为坐标的三维图)。前者容易体现与常规荧光光谱和同步光谱的关系, 获得三维荧光光谱可采用逐线合成或同步扫描的方式, 对数据进行人工或计算机处理。

在本次研究中, 由于对同一样品进行连续的激发扫描, 进而获得了一组组规定光谱范围内的连续等间隔谱段的激发、荧光光谱数据。数据分析发现, 在一定波长范围内, 有多组激发波长>荧光波长的数据存在, 这些数据经反复核验、确认, 断定它既不是由于操作不当所致, 又不是仪器本身稳定性的测量误差的问题。如在 1 号取样点样品(赤潮区)激发波长从 230—590 nm, 在 240—600 nm 间获得 7 个峰值和 7 组 Ex/Em 和对应的荧光强度值。这些值由测量仪器自动统计给出, 其他样品测量以此类推。

统计发现, 激发波长小于或等于 260 nm, 荧光波长大于激发波长的数值占总数的 84.78%; 大于 260 nm, 且荧光波长大于激发波长的数值占总数的 15.22%。而当激发波长为 410 nm, 荧光波长等于激发波长, 得到分析结果见图 2b。其中造成本现象存在的物理机制有待进一步研究。

由图 7 可见, 随着激发波长从 260nm 增加到 365nm, Ex/Em 的强度比值也从最高 6.999 减少到 0.088, 服从线性递减趋势。

就上述问题形成的物理机制而言, 通常, 在自然条件下海水中有有机物的存在是肯定的, 正由于有机物的存在, 导致荧光波长要比激发波长长, 这也是荧光可以用于检测有机物的基本原理。也就是说, 当样品中有机物存在时, 用一定波长的光去激发照射, 物体样品就会发出比激发波长长的光, 这便是荧光。但在本现场样品测量中, 使用的是同一测量仪器——F-4500 FL Spectrophotometer, 同一技术人员操作测量。在 12 个现场取样样品 3D 测量中, 获得的

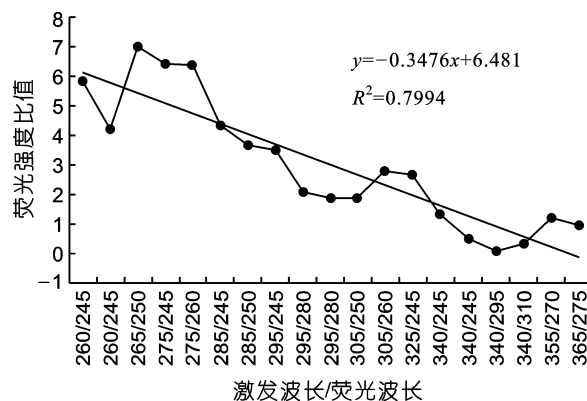


图 7 激发波长大于荧光波长条件下的荧光强度比值变化

Fig.7 Variations of Ex/Em ratio when the excitation wavelengths were higher than the emission wavelengths

92 对激发波长/荧光波长的峰值波长数据中有 19 对数据激发波长>荧光波长的数据。

因此认为, 由于仪器本身, 技术操作在没有任何不当的前提下, 造成这种现象和测量结果存在的原因就是现场海水中有有机物分布的非均匀性所致。这一点可以从荧光测量原理上得到支持和肯定。

## 5 结论

通过现场对三维荧光光谱的测量分析, 可以获得初步结论如下:

(1)中肋骨条藻密度随特征荧光强度比值高度满足指数关系, 中肋骨条藻密度随峰值荧光强度比值的增加而增大。

(2)中肋骨条藻细胞密度随荧光第一峰值所围成的面积, 可以用三次项进行拟合, 相关系数可达  $R^2=0.8978$ 。

(3)当海水中生物密度达到或接近赤潮密度值时, Ex 最高峰值波长在 245 nm; Em 最高峰值波长在 445 nm; 而激发转折波长在 260 nm; 荧光转折波长在 245 nm。在非赤潮区, Ex 最高峰值波长要低于赤潮区的峰值波长, 约在 235 nm; Em 最高峰值波长要稍高于赤潮区的荧光峰值波长; 而激发转折波长和荧光转折波长也都稍高于赤潮区的值。

(4)当激发波长在 260—365 nm 时, 荧光波长在 245—310 nm。总体统计给出, 激发波长小于或等于 260 nm, 荧光波长大于激发波长的数值占总数的 84.78%; 大于 260 nm, 荧光波长大于激发波长的数值占总数的 15.22%, 而当激发波长为 410 nm, 荧光波长等于激发波长。

## 参 考 文 献

- 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌, 2004. 三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用. 环境科学, 25(6): 140—144
- 李宏斌, 刘文清, 张玉钧等, 2006. 三维荧光光谱技术在水监测中的应用. 光学技术, 32(1): 27—30
- 王志刚, 刘文清, 张玉钧等, 2008. 三维荧光光谱法分类测量水体浮游植物浓度. 中国环境科学, 28(2): 136—141
- 王志刚, 刘文清, 张玉钧等, 2007. 不同来源水体有机综合污染指标的三维荧光光谱法与传统方法测量的对比研究. 光谱学与光谱分析, 27(12): 2514—2517
- 夏达英, 李宝华, 吴永森等, 1999. 海水黄色物质荧光特性的初步研究. 海洋与湖沼, 30(6): 719—725
- 张绪琴, 吴永森, 张士魁等, 2002. 胶州湾海水黄色物质荧光分布初步研究. 遥感学报, 6(3): 22—232
- 张才学, 孙省利, 谢伟良等, 2009. 徐闻珊瑚礁区浮游植物的季节变化. 海洋与湖沼, 40(2): 159—165
- 杨品红, 王志陶, 徐黎明, 2010. 能效渔业状态下津市西湖生态因子与浮游植物密度的灰关联模型{GM(I, N)}. 海洋与湖沼, 41(3): 403—409
- Ferrari G M, Dowell M D, 1998. CDOM Absorption Characteristics with Relation to Fluorescence and Salinity in Coastal Areas of the Southern Baltic Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 47: 91—105
- Green S A, Blough N V, 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. Limnology and Oceanography, 39: 1903—1916
- Højerslev N K, Holt N, Aarup T, 1996. Optical measurements in the North Sea-Baltic Sea transition zone. 1. On the origin of the deep water in the Kattegat. Continental Shelf Research, 16: 1329—1343
- McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K et al, 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. Limnol Oceanogr, 46: 38—48
- Stedmon C A, Markager S, Kaas H, 2000. Optical Properties and Signatures of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Danish Coastal Waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 51: 267—278
- Stedmon C A, 2003. Stig Markager, Rasmus Bro, Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. Marine Chemistry, 82: 239—254

### THREE-DIMENSIONAL EXCITATION EMISSION MATRIX ANALYSIS OF IN-SITU SEAWATER SAMPLES DURING THE TERMINATION STAGE OF A RED TIDE EVENT

WU Yong-Sen<sup>1</sup>, WU Shao-Yuan<sup>2</sup>, LI Yun<sup>3</sup>, LI Rui-Xiang<sup>1</sup> YIN Yue-Fen<sup>1</sup>

(1. First Institute of oceanography, Qingdao, 266061; 2. College of Physical and Envirmental Oceanography, Ocean University of China, Qingdao, 266100; 3. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao, 266003)

**Abstract** While processing samples collected from coastal waters of Qingdao for algae cell density and species identification during the termination stage of a red tide event, we obtained a set of three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectra on filtered water samples. The results showed that 1) the wavelength with the highest excitation intensity was 245 nm, and the that with the highest emission intensity was 445 nm. The transitional wavelength for the excitation spectrum was 260 nm, and that for the emission spectrum was 245 nm when cell density in seawater was near or reached the density of typical red tide, 2) in the non-red tide area, the wavelength with the highest excitation intensity (235 nm) was lower than that in the red tide area, whereas the wavelength with the highest emission intensity was slightly higher, and the transitional excitation and emission fluorescent wavelengths in the non-red tide area were both higher than those in the red tide area, 3) when the excitation wavelength was less or equal to 260 nm, 84.78% of emission wavelengths were higher than the exciting wavelengths; and when the excitation wavelength was higher than 260nm, only 15.22% of emission wavelengths were higher than the exciting wavelengths, 4) when the excitation wavelength was 410 nm, the emission wavelength was equal to the excitation wavelength, 5) the density of *Skeletonema costatum* showed significant correlation with the exponential value of the excitation and emission intensity ratio.

**Key words** Termination of red tide process, Density of red tide algae, Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectrum