

厦门港国际船舶压舱水交换的 CDOM 示踪研究

李超, 张延颇, 郭卫东*, 祝跃, 徐静, 邓荀

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005

摘要 通过对 2007 年 10 月—2008 年 4 月经停厦门港的不同航线 9 条国际船舶 29 个压舱水中有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光光谱和吸收光谱分析,探讨了利用 CDOM 光谱参数检验进出我国港口的国际船舶是否进行了远洋压舱水交换(BWE)国际公约规定的可行性。利用平行因子分析(PARAFAC)对三维荧光光谱进行解谱,共鉴别出压舱水 CDOM 具有 2 个类腐殖质及 2 个类蛋白质荧光组分,其中长波类腐殖质组分 C2(250, 345/458 nm)可作为判断压舱水是否进行 BWE 的合适指标。压载舱中各荧光组分垂直分布基本均匀。利用 C2 组分结合吸收光谱斜率比值 S_R 、盐度等指标,对上述船舶是否进行 BWE 作出了准确判断。研究表明,3 类指标的综合应用将能更有效地对国际船舶是否进行 BWE 进行可靠的检验,对今后在厦门港乃至国内其他港口开展压舱水水源的快速检测提供了技术支撑。

关键词 远洋压舱水交换; 有色溶解有机物; 荧光; 吸收; 验证

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2541-05

引言

压舱水是船舶安全航行的必备条件。但众多资料也表明,压舱水还是外来海洋生物入侵的重要载体^[1,2]。每天有超过 7 000 种海洋生物被全球各类船舶通过压舱水携带^[3],压舱水异地排放引起的海藻、水母、贝类等的入侵已造成严重损失事件频繁发生^[4,5]。尤其是压舱水可携带数量巨大的硅藻、甲藻等微型藻类^[2,6],其中有不少是赤潮种类,压舱水的转运被认为是造成全球赤潮蔓延的重要原因之一。由船舶压舱水造成的海洋生物入侵,已被全球环境基金会确认为海洋面临的四大威胁之一。

控制压舱水危害最有效且实用的方法是国际海事组织建议的远洋压舱水交换(ballast water exchange, BWE)^[7],即船舶应在距离陆地 200 海里和水深 200 m 以上海域进行压舱水更换,其依据是河口沿海中的水生生物一般无法在深海环境中生存,反之亦然,且深海水域几乎没有导致人类疾病的病原体。因此建立一种快速、可靠的 BWE 验证方法就成为控制压舱水排放危害的关键技术手段,其中有色溶解有机物(CDOM)的荧光检测技术具有较明显的优势^[8,9],因为开阔大洋与陆源及近海 DOM 荧光组分与含量有明显的差异,且

该技术可实现现场快速检测^[10,11]。

中国是世界十大海洋运输国之一,每年大约有 100 个国家与地区的 36 000 艘船只进出我国海域,面临很大的由压舱水引起的生物入侵危害问题,开展进入我国港口的国际船舶压舱水是否进行 BWE 交换的快速检测技术研究具有重要的理论和实际意义。本文对经停厦门港的 9 条国际船舶压舱水中天然存在的有色溶解有机物进行了三维荧光光谱和吸收光谱分析,在分析其光谱组成特征的基础上,结合盐度等其他指标,对这些船舶是否进行 BWE 做出了有效判断,为今后在厦门港乃至国内其他港口开展压舱水水源的快速检测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

2007 年 10 月—2008 年 4 月使用压舱水专用采样器(专利号 200510075601.X)分 5 次采集了停靠厦门港的 9 条国际船舶不同压载舱共 29 个压舱水样(表 1),每次都同步采集厦门港海水样做对照。样品带回实验室后,取部分分样先测定盐度,其余样品用孔径 0.2 μm 的 Millipore 聚碳酸酯滤膜进行过滤,滤液立即进行光谱分析。

收稿日期: 2009-12-10, 修订日期: 2010-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40306018, 40776041, 40676046), 新世纪优秀人才支持计划项目和国家科技支撑项目(2006BAC11B04), 国家(863 计划)项目(2007AA091744)和国家海洋局青年海洋科学基金项目(2009103)资助

作者简介: 李超, 1970 年生, 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室副教授 e-mail: lichao@xmu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wdguo@xmu.edu.cn

1.2 压舱水 DOM 的光谱分析

1.2.1 三维荧光光谱(EEMs)分析

采用 Cary Eclipse 荧光光度计(美国瓦里安公司)进行 EEMs 分析。激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压 800 V, 激发和发色单色仪的狭缝宽度分别为 10 和 5 nm, 激发波长

(Ex) 范围从 220~ 450 nm, 步长 5 nm; 发射波长(Em)范围从 230~ 600 nm, 步长 2 nm, 扫描速度 $1\ 920\ \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描光谱进行仪器自动校正, 以 Milli-Q 水作为空白, 荧光强度以 QSU 单位表示^[13]。

Table 1 Sampling of ballast water from international vessels anchored in Xiamen Port

采样日期	船舶名称	采样情况*	报告交换地点
2007-10-21	BANGKOK	1S	不详
	YOSSA BHUM	1P, 1S	
	SANTAKI	1, 2, 3, 4	
2007-11-4	PETROHUE	2S, 4S, 4SLS	近岸
		3S	印度洋
	SARA	2P, 3P, 4S	近岸
2008-1-21	STRUSS	4P, 4P(5m), 4S, 4S(5.8m)	近岸
		5S, 5S(9.9m)	东海
	KMTC	5S, 5S(1.5m), 5S(6.9m)	南海
2008-1-22	GULF BRIDGE	2P, 3P, 3S	近岸
2008-4-25	YOKOHAMA	2P, 2S, 3P	印度洋

* P: 左舷舱, S: 右舷舱, 未注明深度均为水剖面混合样

1.2.2 EEMs 的平行因子分析(PARAFAC)

利用 MATLAB 软件, 采用最新的 PARAFAC 手段对 29 个压舱水及 4 个厦门港海水 DOM 的三维荧光光谱构成的数据库进行模拟^[13], 以识别压舱水 DOM 的荧光组分特征。利用将数据库随机等分为 2 个子数据库的折半分析(split-half analysis)来验证分析结果的可靠性, 即如果选择的荧光组分数是合理的, 则 2 个子数据库将得到一致的模拟结果。

1.2.3 吸收光谱分析

采用天美 UV-2300 紫外-可见分光光度计进行吸收光谱测定, 详见文献[14]。本文选取波长 355 nm 处的吸收系数 A_{355} 表示其相对浓度, 同时计算光谱斜率系数比值 S_R , 后者反映了 DOM 平均分子量的相对大小, 陆源 DOM 的 S_R 值较小而远洋 DOM 的 S_R 值较大^[15]。

2 结果与讨论

2.1 压舱水 DOM 的荧光组分特征

根据 PARAFAC 模型, 识别出压舱水 DOM 中有 4 个荧光组分(图 1), 包括 2 个类腐殖质(humic-like)及 2 个类蛋白质(protein-like)组分, 所有组分都具有单一的发射峰及 2 个激发峰。这些组分的光谱特征与文献中利用 PARAFAC 鉴别的荧光组分相似^[7, 8, 12, 16], 各组分的最大激发/发射波长、性质描述及与文献中压舱水 DOM 荧光组分的比较见表 2。

组分 C1(245, 300/386 nm)和 C2(250, 345/458 nm)属于典型的类腐殖质荧光组分, C1 反映了短波类腐殖质的荧光性质, 两个荧光峰分别对应于传统的 A 峰(245/386 nm)与“海洋来源”的 M 峰(300/386 nm); C2 则代表了长波类腐殖质的荧光性质, 两个荧光峰分别对应传统的 A 峰(250/458 nm)及“陆地来源”的 C 峰(345/458 nm)。

组分 C3(220, 275/306 nm)和 C4(235, 290/345 nm)均

具有典型的类蛋白质荧光组分特征, C3 的两个荧光峰 220/306 nm 和 275/306 nm 与酪氨酸单体的荧光峰(220~ 230, 270~ 280/300~ 305 nm)一致, 分别对应于传统的 S 峰和 B 峰, 说明 C3 主要为类酪氨酸基团; 而 C4 的两个荧光峰则与色氨酸单体的荧光峰(220~ 230, 270~ 280/340~ 350 nm)相似, 说明 C4 主要为类色氨酸基团, 其中 235/345 nm 和 290/345 nm 分别对应于传统的 R 峰和 T 峰。

Murphy 等^[9]用 PARAFAC 模型研究了北太平洋和北大西洋 9 条航线 8 条商船共 687 个压舱水样的荧光组分, 共识别出 9 个组分。排除其中人工添加的罗丹明染料及可能混入的 PAH 污染物外, 其余 7 个组分中有 5 个与本研究一致(表 2), 仅多出 1 个类蛋白质(280/328 nm)和 1 个类腐殖质(250, 380/416 nm)组分, 表明不同海域航行的船舶压舱水 DOM 主要荧光组分大致相似, 但也存在一些小的组分差异。

2.2 压舱水中荧光组分含量分布与变化

货舱 STRUSS 的 4P, 4S, 5S 共 3 个舱同时采集了水剖面混合样及底层水样, 而 KMTC 的 5S 舱则是采集了水剖面混合样及中、底层水样。从图 2 可见, 多数压舱水剖面混合样与底层 DOM 各荧光组分的荧光强度基本接近, 仅 STRUSS 的 5S 舱水剖面混合样所有组分都高于底层, 这可能与该舱水深大(10 m)、表底层混合不均匀、表层水含量更高有关。考虑到压舱水的采样有一定难度, 通常情况下可只采集水剖面混合样而不用考虑采集特定层次水样进行 DOM 组分分析。

同一船舶不同压舱舱之间各荧光组分的强度变化则更大一些, GULF BRIDGE 和 PETROHUE 的类蛋白质荧光组分 C3 和 C4 的强度变化很大, 这可能与舱内甲藻、硅藻等藻类及微生物活动及换水时间的差异等有关。多数船舶类腐殖质组分 C1 的变化也较大, 相对而言, 发射波长最长的类腐殖质组分 C2 变化较小, 因此类腐殖质组分 C2 应是比较理想的

Table 2 Positions of the fluorescence maxima of four fluorescent components of ballast DOM

Component in this study	Excitation and emission maxima, Ex / Em (nm)	Description	Corresponding component in earlier ballast study ^[9]
C1	245, 300/ 386	短波类腐殖质	C9: < 240, 422; C2: 315/ 418
C2	250, 345/ 458	长波类腐殖质	C3: 260, 370/ 490
C3	220, 275/ 306	类蛋白质(类酪氨酸)基团	C1: 275/ < 300
C4	235, 290/ 346	类蛋白质(类色氨酸)基团	C7: < 240, 300/ 338

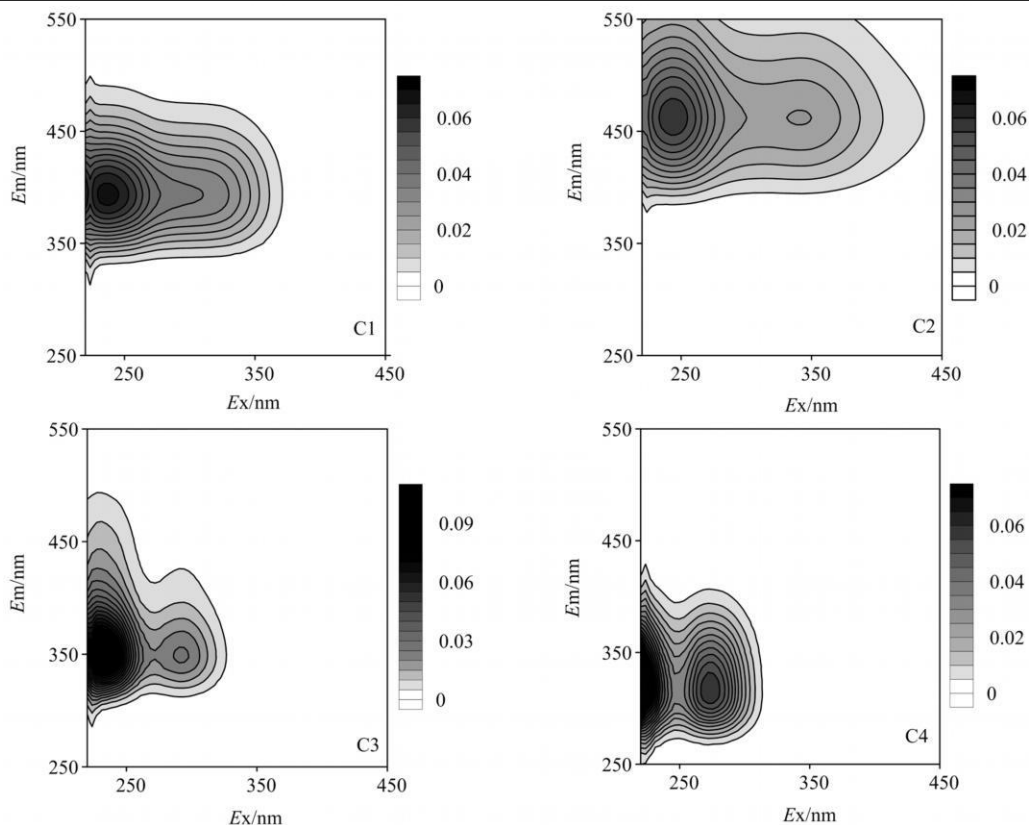


Fig 1 Fluorescent components of ballast DOM found by the PARAFAC model

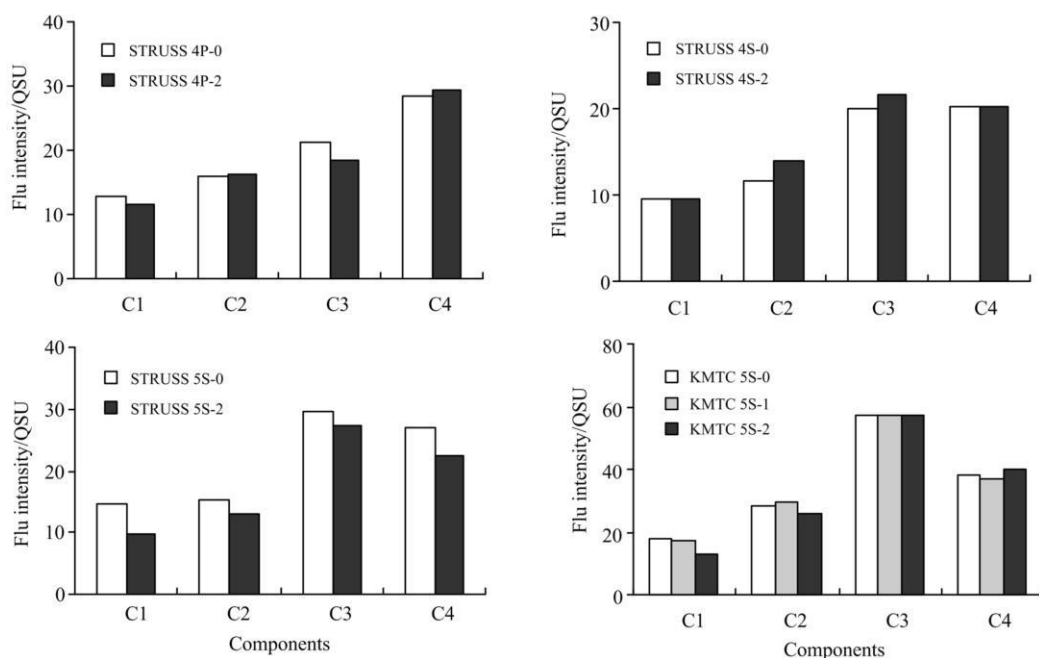


Fig 2 Comparison of fluorescent components of ballast DOM from different depths of the same ballast

用于验证 BWE 的荧光指标, 这与 Murphy 的研究结果^[9] 基本一致。

根据各国际船舶航海日志记录的压舱水交换地点的不同(表 1), 将采集到的压舱水样品分为 5 种类型进行讨论, 即以印度洋(Indian)为代表的大洋海域(YOKOHAMA 与 PETROHUE 两条船分开讨论)、南海(SCS)、东海(ECS)、近岸水域(Coast)及记录不详的其他海域(Others), 在厦门港(Xiamen)采集的水样则作为参照(图 3)。

从图 3 可见, 在印度洋进行 BWE 的 YOKOHAMA 船的压舱水中各个荧光团的峰值均很低, 同时这些水样的吸收系数 A_{355} 很低而光谱斜率系数比值 S_R 很高, 均表现为大洋海水的组成特征, 可以证实该船确实在印度洋进行远洋压舱水交换(BWE)。而 PETROHUE 压舱水的 C1 和 C2 组分含量都很高, 且 A_{355} 高而 S_R 很低, 因此该船在印度洋进行 BWE 的可能性不大, 或者该压舱水中混有大量近岸海水。而南

海、东海及交换地不详的压舱水样无论荧光组分还是吸收参数, 都高于或接近近岸及厦门港的水样, 可推断这些船舶都是在近岸进行压舱水交换而未执行 BWE 的规定。

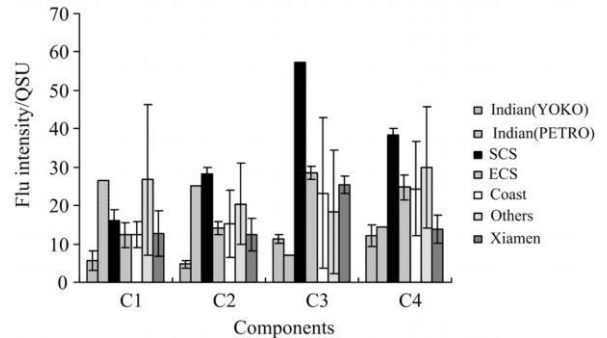


Fig 3 Comparison of fluorescent components of ballast DOM from different exchange sea area

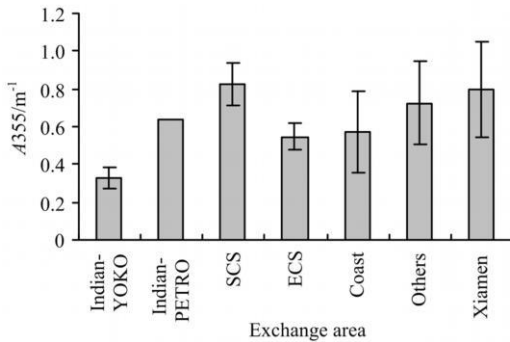


Fig 4 Comparison of absorption coefficient a_{355} and spectral slope ratio S_R from different exchange sea area

2.3 验证 BWE 的综合指标体系

Murphy 等^[9] 提出, $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 320/414 nm 时的荧光强度小于 1.7 QSU 以及 370/496 nm 下的荧光强度小于 0.7 QSU, 可作为区分压舱水的来源是近岸还是远洋的判别依据。YOKOHAMA 船的上述值(320/414: 3.33 ± 0.93 QSU; 370/496 nm: 1.18 ± 0.24 QSU) 均高于 Murphy 等^[9] 提出的指标, 因此该指标的应用有一定局限性。该研究的实验数据主要是在东太平洋和大西洋进行的, 印度洋以及邻近中国的西太平洋海域海水中 DOM 的荧光组成可能与这些海域存在差异, 因此用于验证 BWE 的荧光参考标准也可能不同, 今后应进一步开展邻近中国的西太平洋、印度洋等符合 BWE 要求海域的表层海水 DOM 荧光组分及其季节性变化研究, 优化建立更为可靠的验证进出中国港口的国际船舶是否进行 BWE 的规范体系。

另一方面, DOM 的吸收光谱参数(吸收系数、光谱斜率系数比值 S_R) 也是很好的区分近岸与大洋来源的定性与定量指标。传统上还经常采用计算 300~650 nm 范围内的光谱斜率来区分陆源与海源 DOM, 陆源 DOM 的 $S(300-650)$ 低而远洋样品高。但本研究表明, 该参数并不可靠, YOKOHA-

MA 船的 $S(300-650)$ 甚至比许多近岸样品还要低。此外, 盐度也常被作为判断传播是否进行 BWE 的判别标准, 盐度 < 30 常作为压舱水是近海来源的判别标准^[9]。本研究中, 在印度洋进行 BWE 的 YOKOHAMA 船盐度值(35) 与大洋海水一致, 其他水样的盐度都在 30 以下, 因此盐度判别是有一定准确性的, 但近岸可能出现的高盐度海水也使其有一定局限性。因此, 综合应用 DOM 荧光、吸收参数以及盐度等指标体系, 将会更有效地对国际船舶是否进行 BWE 进行可靠的判断。

3 结论

通过对经停厦门港的不同航线九条国际船舶 29 个压舱水 DOM 的三维荧光光谱分析及 PARAFAC 模型处理, 共鉴别出 2 个类腐殖质及 2 个类蛋白质荧光组分, 其中前者可作为判断压舱水是否进行远洋压舱水交换(BWE) 的合适指标, 结合考虑吸收光谱斜率比值 S_R 、盐度等参数, 对这些船舶是否进行 BWE 作出了判断。上述指标的综合应用将能更有效地对国际船舶是否进行 BWE 进行可靠的验证。

参 考 文 献

- [1] Carlton J T. *Marine Biology Annual Review*, 1985, 23(1): 313.
- [2] Ruiz G M, Rawlings T K, Dobbs F C, et al. *Nature*, 2008, 408: 49.
- [3] David M, Perkovic M. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(4): 313.
- [4] Johnson L E, Carlton J T. *Ecology*, 1996, 77(6): 1686.
- [5] Ricciardi A M, Hugh J R. *Trends in Ecology & Evolution*, 2000, 15(2): 62.
- [6] Hamer J P, McCollin T A, Lucas I A N. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(9): 731.
- [7] Carlton J T. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, 50: 2086.
- [8] Murphy K R, Boehme J, Coble P G, et al. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(7-8): 711.
- [9] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T W, et al. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(7): 2357.
- [10] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1-2): 40.
- [11] Yamashita Y, Tsukasaki A, Nishida N, et al. *Marine Chemistry*, 2007, 106: 498.
- [12] Yamashita Y, Jaff R, Maie N, et al. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53: 1900.
- [13] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6: 572.
- [14] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 357.
- [15] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53: 955.
- [16] Kowalczuk P, Durako M J, Young H, et al. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3-4): 182.

Verification of Ballast Water Exchange for International Ships Anchored in Xiamen Port by CDOM Tracer

LI Chao, ZHANG Yan-po, GUO Wei-dong*, ZHU Yue, XU Jing, DENG Xun

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Fluorescence excitation-emission matrix (EEM) and absorption spectroscopy were applied to study the optical properties of 29 CDOM samples collected from different ballast tanks of nine international route vessels anchored in Xiamen Port between October 2007 and April 2008. The purpose was to examine the feasibility of these spectral properties as a tracer to verify if these vessels follow the mid-ocean ballast water exchange (BWE) regulation. Using parallel factor analysis, four fluorescent components were identified, including two humic-like components (C1: 245, 300/386 nm; C2: 250, 345/458 nm) and two protein-like components (C3: 220, 275/306 nm; C4: 235, 290/345 nm), of which C2 component was the suitable fluorescence verification indicator. The vertical distribution of all fluorescent components in ballast tank was nearly similar indicating that profile-mixing sampling was preferable. Combined use of C2 component, spectral slope ratio (SR) of absorption spectroscopy and salinity may provide reasonable verification if BWE carried out by these nine ships. The results suggested that the combined use of multiple parameters (fluorescence, absorption and salinity) would be much reliable to determine the origin of ballast water, and to provide the technical guarantee for fast examination of ballast water exchange in Chinese ports.

Keywords Ballast water exchange (BWE); Dissolved organic matter; Fluorescence; Absorption; Verification

(Received Dec. 10, 2009; accepted Mar. 20, 2010)

* Corresponding author