

渤海和北黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的分布特征和季节变化

刘兆冰^{1,2}, 梁文健^{2,3}, 秦礼萍³, 唐建辉^{2*}

(1. 山东科技大学地球科学与工程学院, 青岛 266590; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003; 3. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026)

摘要: 采集了2016年的4、8、12月和2017年2月渤海和北黄海表、中、底海水样品, 分析了海水中有色溶解有机物 (CDOM) 的紫外-可见光吸收光谱和三维荧光光谱, 探讨了渤海和北黄海水域 CDOM 的分布特征、影响因素和季节变化。结果表明, 不同季节 CDOM 分布相似, 呈近岸高、远海低的分布特征。吸收系数 $a(355)$ 和光谱斜率 $S_{275-295}$ 呈显著负相关, 说明 CDOM 受到陆源输入的显著影响。垂直分布上, 8月, 受强烈的光降解作用影响, 表层 CDOM 含量最低。2月, 底层 CDOM 含量最低, 这可能与受光照影响的初级生产力在水下分布不均匀有关。从2016年4月~2017年2月, CDOM 含量先上升后下降, 12月含量最高, 2月含量最低。CDOM 的季节变化主要受陆源输入和浮游植物生物量的季节变化控制。以光谱斜率 $S_{275-295}$ 表征 CDOM 的平均分子量, 2月由于陆源输入最少, CDOM 平均分子量最小。夏季光降解强烈, 将部分大分子量有机物降解成小分子量有机物, 小分子量有机物增加, 因此, 8月 CDOM 的平均分子量小于4月和12月。

关键词: 有色溶解有机物 (CDOM); 紫外-可见光吸收光谱; 三维荧光光谱 (EEM); 平行因子分析; 分布特征; 季节变化; 渤海和北黄海

中图分类号: X122; X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1198-11 DOI: 10.13227/j.hjx.201805119

Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea

LIU Zhao-bing^{1,2}, LIANG Wen-jian^{2,3}, QIN Li-ping³, TANG Jian-hui^{2*}

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: UV-Vis spectral data and a fluorescence excitation-emission matrix (EEM) was analyzed for the surface, middle, and bottom layer water samples from the Bohai Sea and North Yellow Sea in April, August, and December of 2016 and February of 2017. Distribution characteristics, influencing factors, and seasonal variation of CDOM in the study area were investigated. The results showed that the horizontal distributions of CDOM are similar in different seasons, showing a characteristic of high levels near shore and low levels in the offshore region. Strong correlations were observed between value $a(355)$ and spectral slope $S_{275-295}$, indicating that CDOM is significantly affected by land input. According to the vertical distribution, the CDOM level is the lowest in surface seawater in summer due to strong photo-degradation. In February, controlled by primary productivity, the lowest level of CDOM was found in the bottom seawater. From April 2016 to February 2017, the content of CDOM first increased and then decreased. Its concentration was highest in December. Seasonal variations are mainly controlled by land input and on-site production. According to analysis of the spectral slope $S_{275-295}$, the average molecular weight of CDOM in winter was smallest in February, which was mainly related to the drastic reduction of land-based input at that time. The strong photo-degradation in summer resulted in a small average molecular weight of CDOM.

Key words: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); UV-Vis spectral; excitation-emission matrix (EEM); parallel factor analysis; distribution; seasonal variations; Bohai Sea and North Yellow Sea

有色溶解有机物 (colored dissolved organic matter, CDOM) 是成分和结构相当复杂的混合物^[1,2], 是水体溶解有机质 (DOM) 的重要光学部分^[3,4], 也是碳循环中的重要环节。CDOM 具有光吸收和荧光特性, 能有效吸收对生物体有害的紫外辐射。CDOM 能通过改变水体光场影响浮游植物的光合作用, 进而影响到海洋初级生产力和生态系统结构^[5-7]。CDOM 的生成和迁移转化过程对 C、N、

P 等元素的地球化学循环有重要影响, 同时 CDOM 能作为载体影响重金属和有机污染物的迁移过程。CDOM 也是海洋遥感研究中的重要参数^[8]。因此,

收稿日期: 2018-05-14; 修订日期: 2018-09-12

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA11020401); 国家自然科学基金项目 (41773138)

作者简介: 刘兆冰 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水文地质与工程地质, E-mail: 476117465@qq.com

* 通信作者 E-mail: jhtang@yic.ac.cn

CDOM 的研究在生物地球化学、海洋光化学、海洋环境保护、水色遥感等研究领域都具有重要意义^[6,9,10]。

渤海是典型的半封闭内海,有黄河、海河、辽河等几十余条河流输入。大量的淡水和营养盐等陆源物质被携带入海,同时也带来人类排放的污染物。渤海周围人口密集,人类活动影响强烈,同时渤海海水交换能力弱,海流弱且不稳定,自净能力差^[11,12]。与其临近的北黄海是渤海唯一相连的海域,两者相互影响,关系密切。独特的自然环境造就了渤海及北黄海典型的近岸海域特征,使其具有重要研究意义。

本文根据 2016 年 4 月~2017 年 2 月期间对渤海和北黄海的调查航次采集的海水样品,分析水体中 CDOM 的紫外-可见光吸收光谱特征和三维荧光光谱,讨论 CDOM 的分布特征、影响因素及季节变化,以期为研究不同海区的 CDOM 提供资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

2016 年 4 月 18~25 日搭乘东营“浩海 007”号参加中国科学院烟台海岸带研究所海洋专项渤海春季航次,使用 CTD 采样器(SeaBird 911Plus)采集了渤海和北黄海各站位表、中、底三层海水样品。2016 年 8 月~2017 年 2 月期间,3 个航次均搭乘中国科学院烟台海岸带研究所“创新一”海洋调查船参加海洋专项渤海航次,使用 CTD 采样器采集海水样品,并同时获取海水的温度、盐度和深度等水文数据。不同航次的采样站位大部分相同,所有采样站点如图 1 所示。

样品采集后立即用 0.2 μm 孔径的聚醚砜(PES)膜(PALL®)过滤,滤液于 -20℃ 避光保存,测量前在室温下避光解冻。

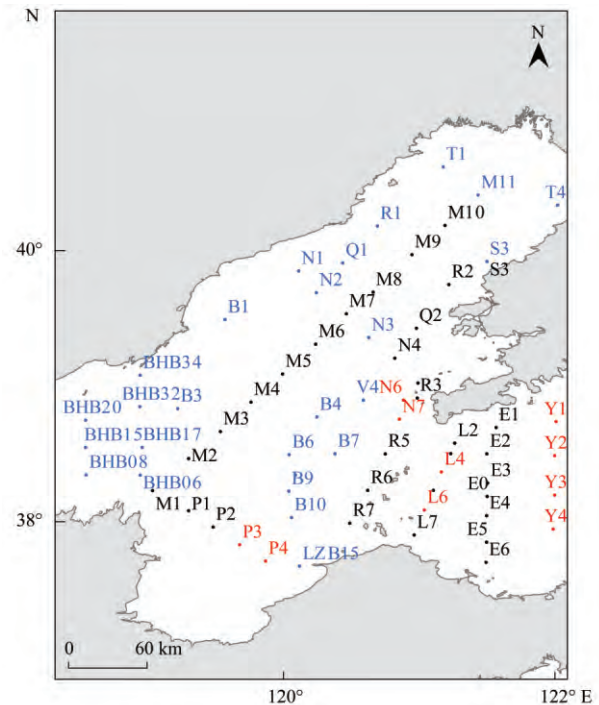
1.2 分析方法

溶解性有机碳(DOC)采用 GE InnovOx Laboratory 总有机碳分析仪进行测定,单位 mg·L⁻¹。具体测定流程根据《海洋监测规范》(GB 17378.4-2007)^[13]进行。

DOM 的吸收光谱的扫描使用日本 Horiba Aqualog 荧光光谱仪(Aqualog-UV-800-C)。吸收光谱的具体扫描步骤:使用 Millipore 一级水作为空白,用光程为 1 cm 的石英比色皿,在 200~800 nm 波长范围内进行吸收扫描,时间间隔为 1 nm,积分时间为 0.1 s。

吸收系数的计算公式为:

$$a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda) / L$$



黑色站位为 4 个航次的共同站位,蓝色为 2016 年 8 月的额外采样站位,红色为 2016 年 12 月和 2017 年 2 月的额外采样站位

图 1 采样站位示意

Fig. 1 Schematic map of the sampling sites

式中, $a(\lambda)$ 表示当波长为 λ 时的吸收系数 (m^{-1}), $A(\lambda)$ 为吸光度, L 为光程路径 (m)^[14]。所有 $A(\lambda)$ 均预先扣除各自 700~750 nm 处吸光值的平均值,以校正由海水和参比的纯水之间折射率差异及水样中细小颗粒物散射引起的基线漂移。本研究使用 355 nm 处的吸收系数 $a(355)$ 来表示有色溶解性有机物的相对含量^[15,16]。吸收系数 $a(355)$ 值越高,CDOM 含量越高。

吸光区间的光谱斜率计算公式为:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[S(\lambda_0 - \lambda)]$$

式中, λ 是测定波长 (nm), λ_0 是参照波长 (nm)。

$S_{275-295}$ 为 275~295 nm 波长段采用非线性拟合获得的光谱斜率, $S_{350-400}$ 为 350~400 nm 波长段获得的光谱斜率,两者都是 DOM 吸收光谱模型中的重要参数,能表征 DOM 组成特征信息,例如分子量大小,光化学反应活性等^[17-19]。 S 越大,CDOM 分子量越大。2016 年 8 月和 2017 年 2 月航次样品 350~400 nm 波段拟合效果不佳 ($R^2 < 0.9$),故两航次样品数据中无 $S_{350-400}$ 。

S_R 为 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 的比值,能指示 CDOM 的相对分子质量:

$$S_R = S_{275-295} / S_{350-400}$$

其中 S_R 值越大,表明 CDOM 平均分子量越大^[17,20]。

荧光光谱用 Horiba Aqualog 三维荧光光谱仪 (Aqualog-UV-800-C) 测定, 以 Milli-Q 水为空白. 荧光光谱仪的光源为 150 W 的氙灯光源, 激发波长范围为 230 ~ 450 nm, 步长为 3 nm, 发射波长使用仪器默认范围, 为 245.33 ~ 827.42 nm, 步长为 4.66 nm, 扫描信号的积分时间为 1 s. 样品摇匀后置于 1 cm 的四通石英比色皿中进行实验.

由于瑞利散射和拉曼散射的存在, 三维荧光光谱中会产生散射峰, 这些散射峰的存在会严重影响光谱特征的表达. 使用仪器自带的实验软件进行内滤校正和去除散射峰后, 导出数据. 在 Matlab R2016a 软件中使用平行因子分析法, 解析出荧光组分. 最终结果通过残差分析和折半验证确定解析组分的可靠性.

通过平行因子分析可以得到每种成分的相对荧光强度 (Scores), 各成分的荧光强度 I_n 按照以下公式进行计算^[21]:

$$I_n = \text{Score}_n \times E_{x_n}(\lambda_{\max}) \times E_{m_n}(\lambda_{\max})$$

式中, Score_n 代表第 n 种成分的相对荧光强度, $E_{x_n}(\lambda_{\max})$ 代表第 n 种成分激发负载最大值, $E_{m_n}(\lambda_{\max})$ 代表第 n 种成分发射负载最大值. 总荧光强度 (TFI) 计算公式如下:

$$\text{TFI} = \sum_1^n I_n$$

荧光强度以 Raman 单位 (RU) 表示, 即激发波长为 350 nm 时水的 Raman 峰的积分强度^[20 22~24].

2 结果与讨论

2.1 不同季节 CDOM 的平面分布特征

如图 2 所示, 不同季节渤海和北黄海海域 CDOM 的平面分布相近, 均呈现近岸高、离岸低的分布特征. 黄河入海口附近海域 CDOM 含量最高, 辽东湾海域也较高. 8 月航次调查范围较广, 显示渤海湾内海水 CDOM 含量也明显高于其它海域. 随着向渤海中部和北黄海延伸, CDOM 含量逐渐减少, 北黄海海域 CDOM 含量最低.

图 3 为 2016 年 12 月冬季表层盐度的分布趋势 (由于 4 个航次 CDOM 在各层的分布模式相似, 限于篇幅, 仅给出图 3 作分析讨论). 总体来说, 不同季节调查海域的吸收系数 $a(355)$ 与盐度呈相反的关系, 显示出明显的负相关关系. 由于渤海沿岸主要受陆源输入的影响, 因此盐度呈现近岸低、离岸高的分布特征. 北黄海海域主要受黄海暖流高盐水的影响, 盐度升高明显. 由此可见, 陆源输入是渤海 CDOM 的主要来源之一, 对 CDOM 平面分布影响显著.

如图 4 所示, 所有月份海水样品的吸收系数

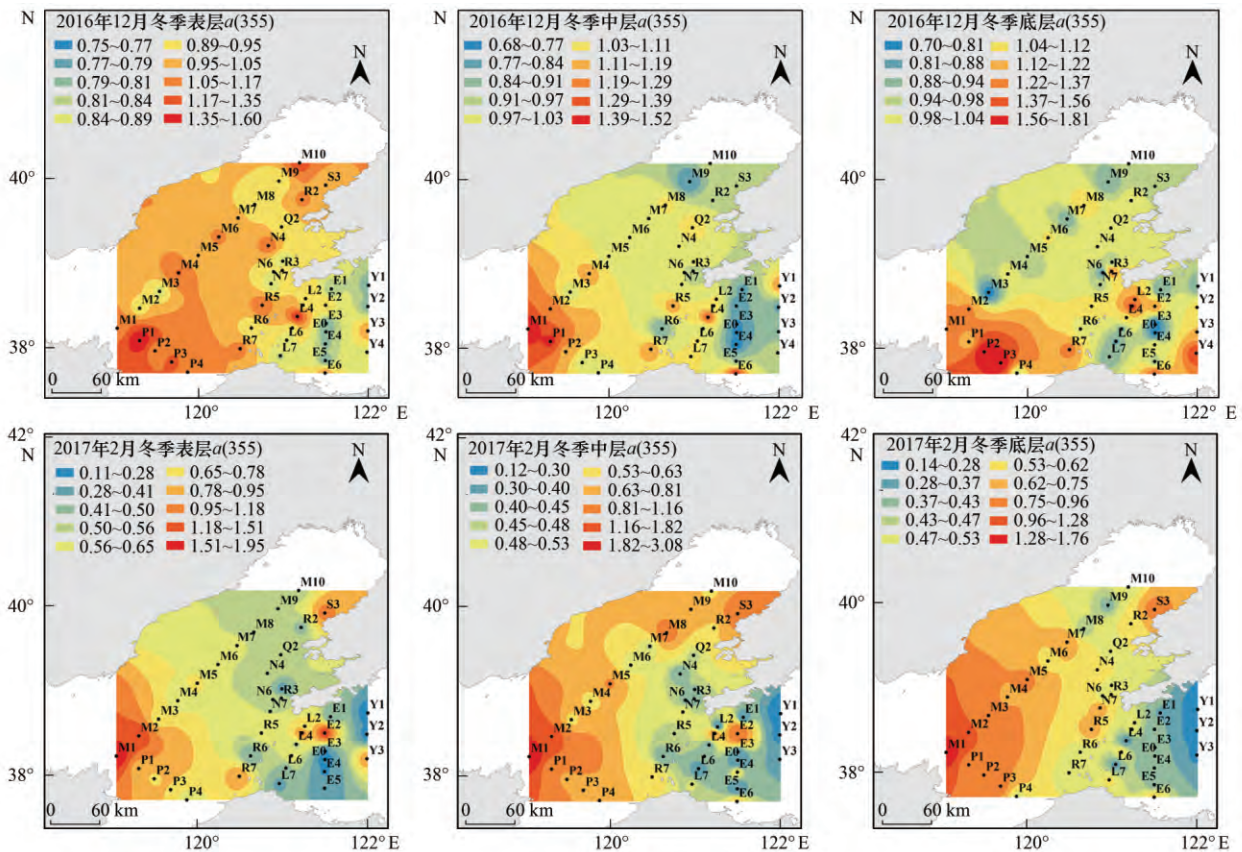
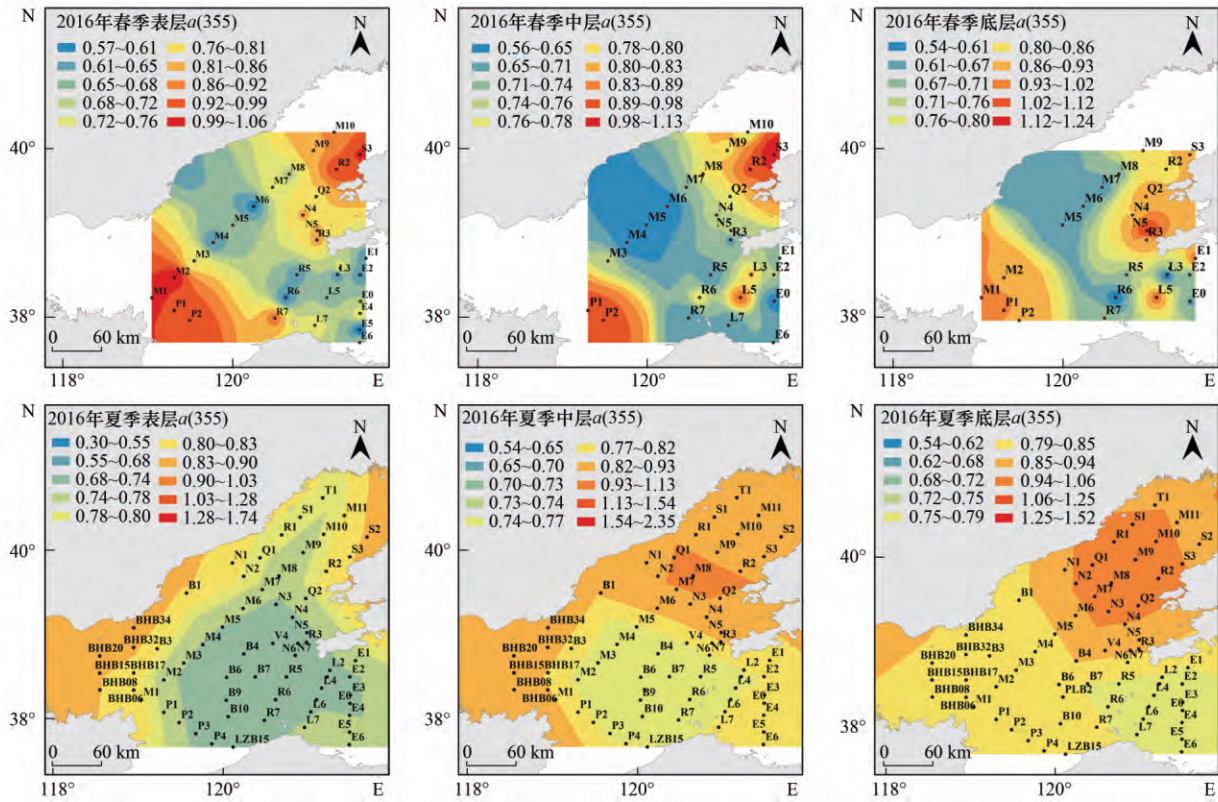


图 2 不同季节 CDOM 的平面分布

Fig. 2 Distribution of CDOM in different seasons



(续) 图 2 不同季节 CDOM 的平面分布

Fig. 2 Distribution of CDOM in different seasons

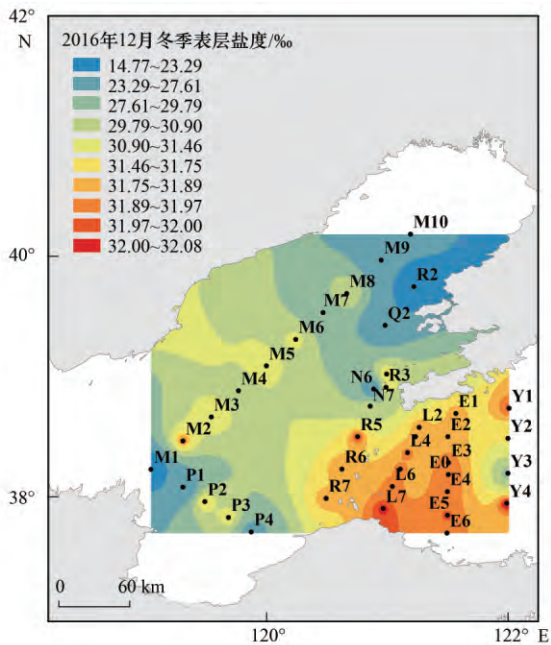


图 3 2016 年 12 月冬季表层的盐度分布

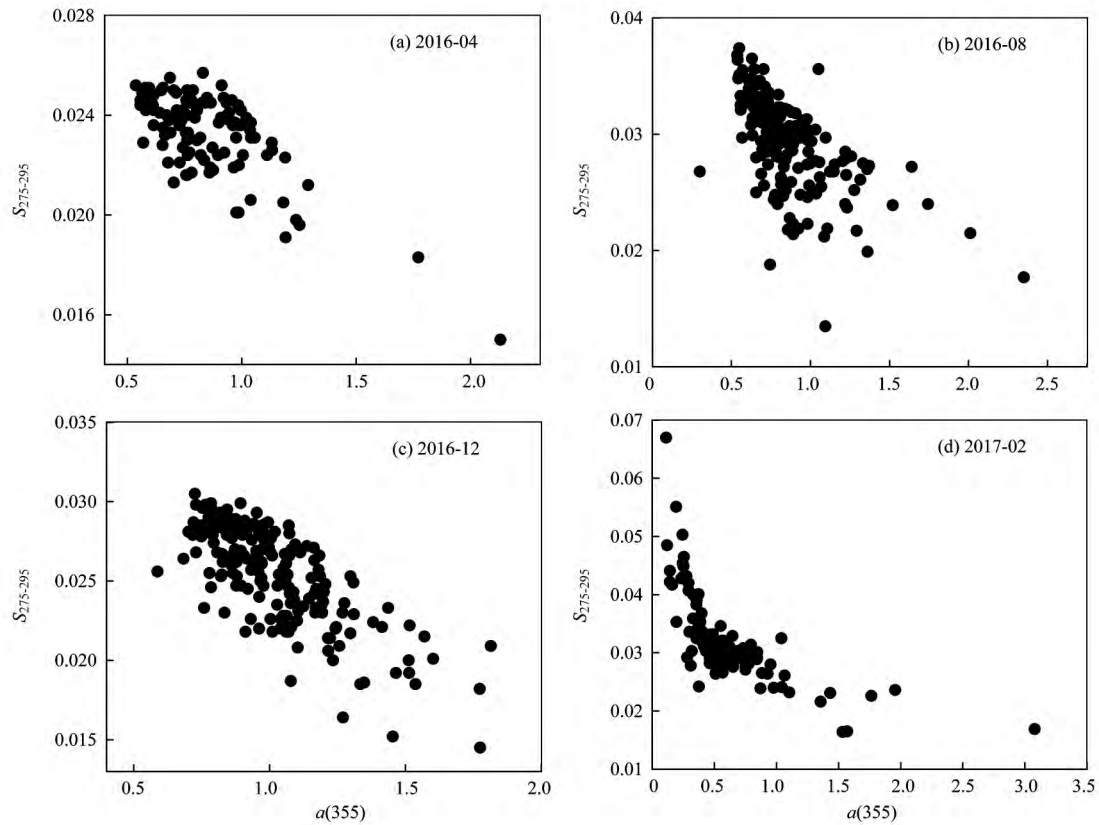
Fig. 3 Salinity distribution of the surface layer in December, 2016

$a(355)$ 和光谱斜率 $S_{275-295}$ 均呈显著负相关关系. CDOM 含量越高, 光谱斜率 $S_{275-295}$ 值越小, 表明 CDOM 的分子量越大. 陆源 CDOM 成分以类腐殖质为主, 分子量较大, 海源自生的 CDOM 成分则以小分子的类蛋白质为主. 因此同季节下, 平均分子量越大, 表示陆源成分占比更大. 通过 CDOM 吸收系

数 $a(355)$ 和 $S_{275-295}$ 的相关性可以得出, CDOM 含量越高, 其中的陆源来源越多. 结合 CDOM 的平面分布看, 受陆源输入影响更显著的近岸海域 CDOM 含量高, 陆源成分占比大, 进一步证明近岸 CDOM 含量高是因为陆源输入导致. 因此从 CDOM 的平面分布特征和光谱数据两方面分析, 表明陆源输入是渤海和北黄海 CDOM 的一个重要来源, 对近岸海域影响尤为显著.

2.2 不同季节 CDOM 的垂直分布特征

如表 1 所示, 夏季表层 CDOM 含量最低, 中层略高于底层. 这是由于夏季太阳光照强, CDOM 受光照辐射会发生光降解, 导致表层 CDOM 明显减少. 同时夏季渤海层化现象明显, 8 月温跃层最强^[25], 以温跃层为界的上、下水体交换少, CDOM 在垂直分布上出现分化, 最终形成了表层含量最低的垂直分布特征. DOC 浓度垂直分布和 CDOM 类似, 推断其原因相同. 次年 2 月冬季表层和中层 CDOM 含量相近, 底层明显低于表层和中层. 原因可能是由于底层光照较弱, 浮游植物的量和总生产力都较低, 初级生产力来源的 CDOM 远小于表、中两层. DOC 浓度也是底层最低, 推测原因相同. 4 月和 12 月, 表、中、底三层 CDOM 含量相差不大, 这与此季节多风有关. 渤海水深较浅, 在大风天气下表底水体混合作用强烈, CDOM 垂直分布均匀.

图4 不同季节 $a(355)$ 和 $S_{275-295}$ 的相关性Fig. 4 Correlation between values of $a(355)$ and $S_{275-295}$ in different seasons表1 不同季节水体 $a(355)$ 、 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 、 S_R 、DOC 和总荧光强度的范围和平均值Table 1 Statistics of $a(355)$, $S_{275-295}$, $S_{350-400}$, S_R , DOC, and TFI in different seasons

日期 (年-月)	项目	表层		中层		底层	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
2016-04	$a(355) / m^{-1}$	0.565 ~ 1.057	0.768	0.557 ~ 1.131	0.763	0.537 ~ 1.238	0.786
	$S_{275-295}$	0.022 ~ 0.025	0.024	0.021 ~ 0.025	0.024	0.020 ~ 0.026	0.023
	$S_{350-400}$	0.010 ~ 0.016	0.013	0.009 ~ 0.018	0.013	0.009 ~ 0.021	0.013
	S_R	1.54 ~ 2.34	1.85	1.39 ~ 2.27	1.87	1.25 ~ 2.39	1.83
2016-08	$a(355) / m^{-1}$	0.300 ~ 1.744	0.833	0.543 ~ 2.350	0.872	0.537 ~ 1.371	0.860
	$S_{275-295}$	0.014 ~ 0.037	0.030	0.018 ~ 0.036	0.030	0.020 ~ 0.037	0.028
	DOC/mg·L ⁻¹	0.02 ~ 8.19	3.13	0.25 ~ 11.10	3.45	0.31 ~ 7.94	3.39
	总荧光强度/RU	0.13 ~ 1.04	0.430	0.17 ~ 1.06	0.44	0.17 ~ 0.90	0.41
2016-12	$a(355) / m^{-1}$	0.748 ~ 1.602	1.034	0.688 ~ 1.515	1.054	0.701 ~ 1.814	1.082
	$S_{275-295}$	0.019 ~ 0.030	0.026	0.016 ~ 0.030	0.025	0.015 ~ 0.031	0.025
	$S_{350-400}$	0.005 ~ 0.051	0.022	0.006 ~ 0.060	0.019	0.004 ~ 0.060	0.020
	S_R	0.58 ~ 4.23	1.44	0.50 ~ 3.62	1.62	0.67 ~ 4.22	1.53
	DOC/mg·L ⁻¹	0.49 ~ 25.30	7.01	0.34 ~ 20.76	5.50	0.34 ~ 21.76	5.78
2017-02	总荧光强度/RU	0.18 ~ 1.11	0.42	0.19 ~ 0.88	0.42	0.18 ~ 0.88	0.42
	$a(355) / m^{-1}$	0.111 ~ 1.955	0.627	0.119 ~ 3.079	0.626	0.142 ~ 1.764	0.565
	$S_{275-295}$	0.017 ~ 0.067	0.032	0.016 ~ 0.055	0.032	0.023 ~ 0.044	0.032
	DOC/mg·L ⁻¹	0 ~ 38.35	18.61	0 ~ 40.93	17.65	0 ~ 38.95	16.97
	总荧光强度/RU	0.15 ~ 1.49	0.470	0.19 ~ 1.35	0.45	0.21 ~ 1.41	0.47

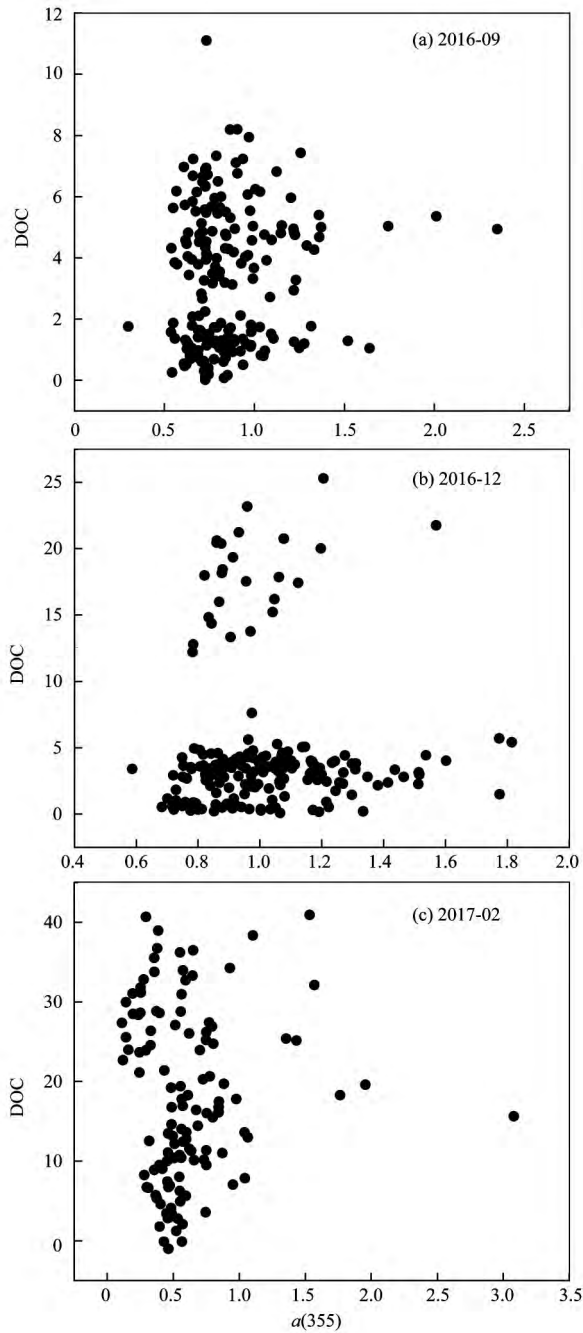
2.3 CDOM 和 DOC 相关性分析

CDOM 在 DOC 中占 20% 到 70%^[4], 生色团在 DOC 中比例不尽相同, 尤其在有些受影响因素较多的海区变化较大, 两者没有显著相关性^[26, 27]. 本次调查的渤海和北黄海区域受多方输入、人类活动等

多种因素影响, DOC 和 CDOM 来源多样, 化学成分也极其复杂, 如图 5 所示, 两者含量没有显著相关性.

2.4 不同季节 CDOM 的荧光组分

使用平行因子法解析不同季节海水样品的三维



不包含 2016 年 4 月样品
图 5 渤海和北黄海海水样品 $\alpha(355)$ 和 DOC 含量相关性
Fig. 5 Correlation between $\alpha(355)$ and DOC in the Bohai Sea and the North Yellow Sea

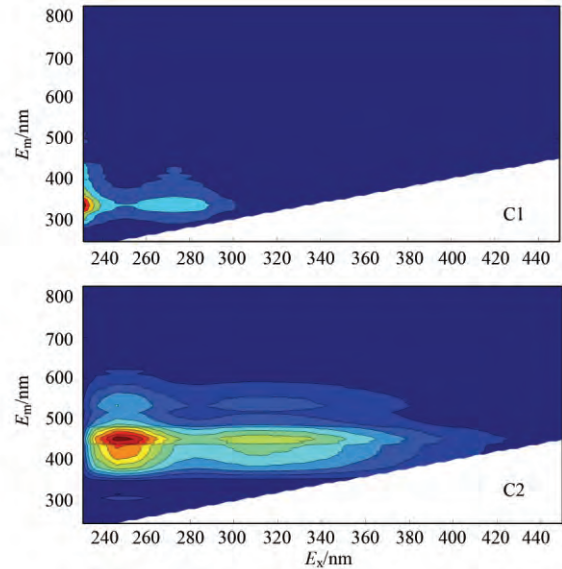


图 6 PARAFAC 鉴别出 2016 年 8 月样品中的 2 个荧光组分
Fig. 6 Two fluorescent components identified in August, 2016 by the PARAFAC model

荧光光谱数据, 得到多种荧光组分. 4 月海水样品未进行三维荧光分析. 8 月夏季样品数据解析后得到一种类腐殖质组分和一种类蛋白质组分, 如图 6 和表 2 所示. C1 组分为类蛋白质, 有多种来源; C2 组分为类腐殖质, 为陆源来源. C1 和 C2 组分有显著的线性正相关关系 ($R^2 = 0.87$), 表明两组分具有相似的来源和去除途径. 因此推测 C1 的多种来源中, 陆源占比较大.

12 月冬季样品数据分析得到了 5 种荧光组分, 如图 7 和表 3 所示. 各组分间相关关系见表 4. 陆源来源的 C1、C2 和 C4 这 3 种类腐殖质之间具有显著相关关系, 表明类腐殖质的来源与去除途径相似. 类蛋白质 C3 与类腐殖质组分有弱相关关系, C5 则无相关性, 表明在多种来源中, C3 的陆源来源占比较大, 而 C5 基本无陆源来源.

2 月冬季样品数据解析后得到 4 种荧光组分, 见图 8 和表 5. C4 峰的最大发射波长 E_m 在 200 nm 左右, 且强度很高. 此位置的荧光峰与 CDOM 的荧光无关, 是切除水的散射峰时没有完全去除而留下

表 2 8 月 CDOM 荧光组分类型及特征

Table 2 Fluorescent component characteristics of CDOM in August, 2016

荧光组分	$E_x/E_m/nm$	组分类型	来源	E_x/E_m (文献值) /nm	文献
C1	230 ~ 235, 275/330 ~ 350	类色氨酸 (Peak T), 类蛋白质: 成分为氨基酸, 游离或结合在蛋白质中, 荧光特征与色氨酸类似	陆源: 微生物过程产生; 内源产生	225 ~ 230, 275/340 ~ 350	[1 28 ~ 34]
C2	250, 300 ~ 320/450 ~ 460	UVA 类腐殖质: 荧光特征与富里酸类似, 较常见; UVC 类腐殖质: 成分为分子量较大的芳香氨基酸腐殖物质, 较常见	陆源	<260/440 <260/448 ~ 480	[29 31 ~ 33]

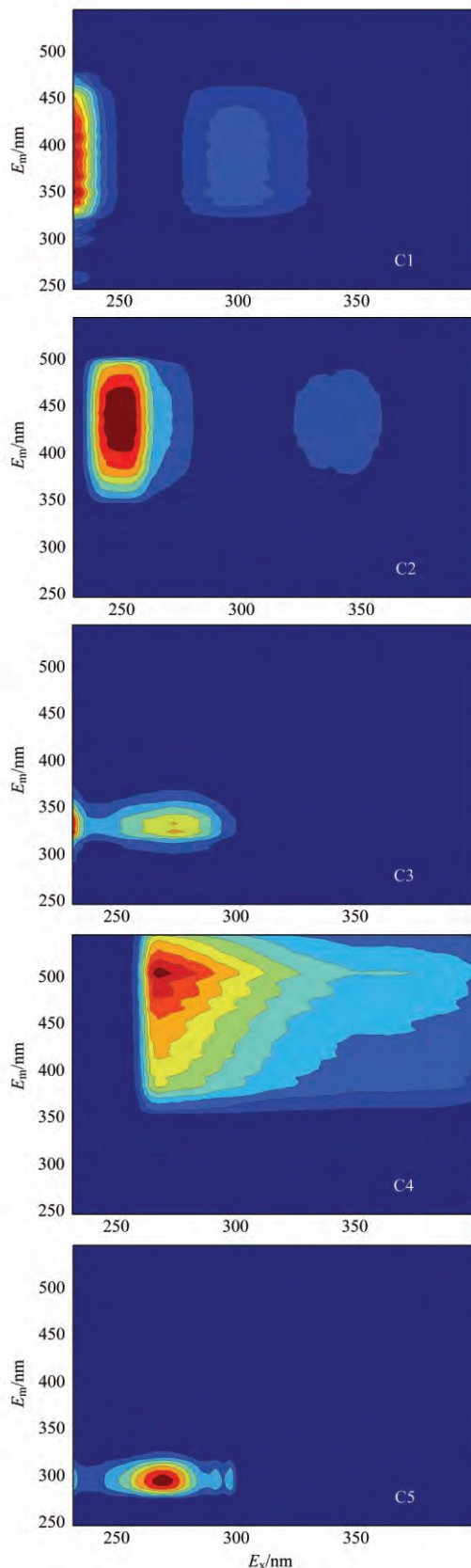


图7 PARAFAC 鉴别出 2016 年 12 月 中的 5 个样品荧光组分

Fig. 7 Five fluorescent components identified in December, 2016 by the PARAFAC model

的,因此在分析组分时舍去. C1、C2 组分之间有显著相关性($R^2 = 0.95$),表明两者的同源性. C1、C3 相关系数为 0.26, C2、C3 相关系数为 0.41,类蛋

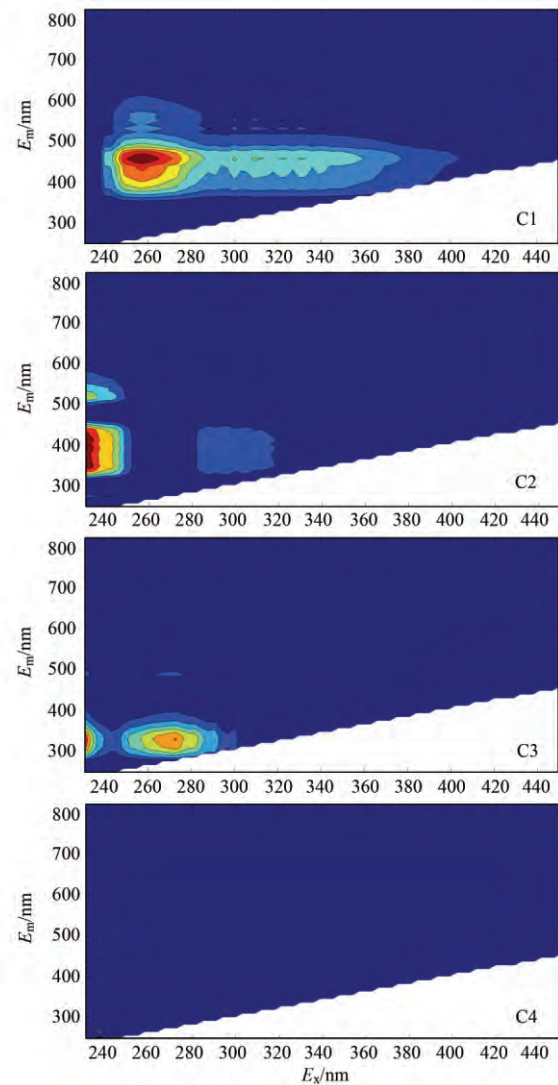


图8 PARAFAC 鉴别出 2017 年 2 月 样品中的 4 个荧光组分

Fig. 8 Four fluorescent components identified in February, 2017 by the PARAFAC model

白质组分 C3 有多种来源,与类腐殖质组分呈弱相关关系.

不同月份采集的海水样品,总荧光强度和吸收系数 $a(355)$ 均有弱正相关关系,反映了两者在指示 CDOM 含量上有一定的一致性,但是并不完全相同.原因是 CDOM 包含了大量非荧光物质,CDOM 在吸收紫外光后,大部分发生荧光猝灭,而只有少部分具有荧光特性.

2.5 季节变化及影响因素

由于不同航次采集的站位有所不同,笔者只选择 4 个航次都采集到的站位进行季节间的比较.不同季节使用平行因子法解析出的荧光组分不同,因此荧光强度无法进行季节间比较,主要使用吸收光谱数据进行分析.如图 9 所示,将 4 个季度样品的 CDOM 吸收系数 $a(355)$ 数据集中分析,可以看出,按季节区分,整体表现出先上升后下降的趋势. $a(355)$ 的平均值也为冬季(2 月) < 春季 < 夏季 <

表 3 12 月 CDOM 荧光组分类型及特征

Table 3 Fluorescent component characteristics of CDOM in December, 2016

荧光组分	$E_x/E_m/nm$	组分类型	来源	E_x/E_m (文献值)/nm	文献
C1	<240/350 ~ 440	UVC 类腐殖质: 成分为高分子量腐殖质, 较常见, 森林与湿地环境中最多见	陆源	<250 (305) /412 ~ 420	[29, 32, 34]
C2	240 ~ 260/400 ~ 460	UVA 类腐殖质(Peak A): 荧光特征类似于富里酸, 较常见	陆源	230 ~ 260/380 ~ 460	[1, 28, 30 ~ 32]
C3	<230/310 ~ 350; 275/320 ~ 330	类色氨酸(Peak T), 类白质类: 成分为氨基酸, 游离或结合在蛋白质中, 荧光特征与色氨酸类似	陆源; 微生物过程产生; 内源产生	225 ~ 230, 275/340 ~ 350	[1, 28 ~ 34]
C4	260 ~ 280/475 ~ 510	UVA 类腐殖质: 成分为芳香氨基酸, 分子量较高, 荧光特征与富里酸类似, 较常见	陆源	250 ~ 295/478 ~ 504	[29, 31 ~ 33]
C5	260 ~ 275/290 ~ 305	类酪氨酸(Peak B): 成分为氨基酸, 游离或结合在蛋白质中, 荧光特征与酪氨酸类似	陆源; 微生物过程产生; 内源产生	270 ~ 275/304 ~ 310	[1, 28, 31 ~ 34]

表 4 12 月各荧光组分相关系数 R^2

Table 4 Coefficients of correlation (R^2) between different fluorescent components in December, 2016

	C1	C2	C3	C4	C5
C1	1				
C2	0.961 8	1			
C3	0.413	0.313 8	1		
C4	0.940 7	0.977 8	0.290 1	1	
C5	0.059 9	0.018 9	0.173 9	0.011	1

表 5 2 月 CDOM 荧光组分类型及特征

Table 5 Fluorescent component characteristics of CDOM in February, 2017

荧光组分	$E_x/E_m/nm$	组分类型	来源	E_x/E_m (文献值)/nm	文献
C1	255 ~ 260/445 ~ 460	UVC 类腐殖质: 成分为分子量较大的芳香氨基酸腐殖物质, 较常见, 森林与湿地环境中最多见	陆源	<260/448 ~ 480	[29, 31 ~ 33]
C2	230 ~ 233, 280 ~ 320/340 ~ 420	UVC 类腐殖质: 成分为高分子量腐殖质, 较常见, 森林与湿地环境中最多见	陆源	<250 (305) /412 ~ 420	[29, 32, 34]
C3	230, 273/330	类色氨酸(Peak T), 类蛋白质: 成分为氨基酸, 游离或结合在蛋白质中, 荧光特征与色氨酸类似	陆源; 微生物过程产生; 内源产生	225 ~ 230, 275/330 ~ 350	[1, 28 ~ 34]

冬季(12月), 和图9的结果一致。

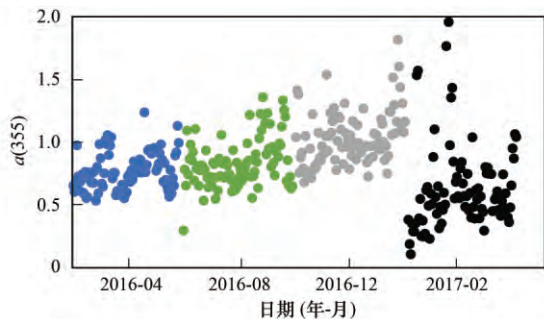


图 9 渤海和北黄海海域 CDOM 的季节变化
Fig. 9 Seasonal variations of CDOM in the Bohai Sea and the North Yellow Sea

之前有研究将环渤海河流 2 ~ 5 月划为枯水期、6 ~ 9 月划为丰水期、10 月 ~ 次年 1 月划为平水期, 并将丰、平、枯水期径流量比例定为 6: 3: 1^[35]。笔者也选择此方法衡量渤海入海河流陆源输入的季节变化。根据此比例, 夏季入海河流的陆源输入, 远

远高于其他季节。

渤海浮游植物生物量季节变化具有双峰分布特征^[36]。1、2 月是全年浮游植物生物量最低的月份。3 月开始, 浮游植物生物量迅速增加, 4 月第一次出现最大值。由于浮游植物的快速增长大量消耗营养盐, 生长受限, 生物量逐渐降低, 6 月达到相对低值。此后随着外界营养盐的补充, 浮游植物缓慢增加, 但增速比春季慢。9 月中旬浮游植物量再次达到最大值, 随后持续降低。

结合以上两点, 本研究分析了 CDOM 的季节变化。从全年看, 以春季为起点, 渤海光照逐渐增强, 温度上升, 此时浮游植物量较大, 初级生产力高, 同时入海河流流域解冻, 入海通量增加, CDOM 含量持续上升。5 月后, 浮游植物量处于相对较低的水平。但此间河流入海通量逐渐增大, 降水也增加, CDOM 陆源输入迅速上升。此期间浮游植物虽然总量小于春季, 初级生产力低于春季, 但陆源输

入的增加量高于初级生产力来源的减少量, CDOM 含量继续增加. 9 月之后, 浮游植物量在再次达到高值后开始回落, 初级生产力也逐渐减少, 但量仍保持在相对高位. 河流径流量减小, 陆源输入减少, 总体看 CDOM 增速虽然明显下降但仍为正值, CDOM 含量仍在增加, 因此 12 月冬季 CDOM 含量高于夏季. 进入 1、2 月后, 环渤海很多入海河流出现断流, 整体入海通量大大减少, 且此时渤海处于全年光照较弱的时段, 浮游植物量也处于全年最低的水平, CDOM 已经进入消耗大于生产的阶段, 增速为负, CDOM 含量减少, 在 2 月出现最低值.

CDOM 的平均分子量越小, $S_{275-295}$ 越大. 2017 年 2 月冬季 $S_{275-295}$ 最高, 表明 CDOM 的平均分子量最小. 这个季节环渤海的入海河流已经进入断流期, CDOM 也被持续消耗了一段时间. 陆源输入明显减少, 带来的大分子类腐殖质非常有限. 另外, CDOM 被消耗过程中, 大分子物质会首先分解为小分子物质, 然后才能被细菌等微生物利用, 因此 CDOM 的平均分子量处于最小水平. 夏季的光谱斜率 $S_{275-295}$ 也较高, 大于春季和 12 月冬季, 意味着夏季 CDOM 的平均分子量小于春季和 12 月的平均分子量, 这主要与光降解作用有关. 光降解是 CDOM 去除的一个重要途径, 而且生物难以降解的高分子量 CDOM 主要通过光降解^[37]. 光降解可以改变分子的共轭度和分子量, 改变其光学性质, 又被称为光漂白^[38~40]. 之前的研究也曾发现, 黄渤海夏季海水样品 S_R 值高于秋季, 意味着夏季 CDOM 平均分子量小于秋季, 研究者同样认为这与夏季光降解作用强烈有关^[41].

3 结论

(1) 水平分布上, 不同季节, 渤海和北黄海海域的 CDOM 均呈近岸高、离岸低的分布特征. 吸收系数 $a(355)$ 和盐度、光谱斜率 $S_{275-295}$ 呈显著负相关, 陆源输入对 CDOM 显著影响. 垂直分布上, 8 月表层 CDOM 含量最低, 这与表层光降解作用强烈有关. 2 月, 受初级生产力在水下分布不均匀影响, 底层 CDOM 含量最低.

(2) 此次研究渤海和北黄海区域的 CDOM 和 DOC 来源多样, 化学成分复杂, 两者无显著相关性.

(3) 2016 年 4 月至 2017 年 2 月, CDOM 含量先上升后下降, 12 月含量最高, 2 月含量最低. CDOM 的季节变化主要受陆源输入和浮游植物生物量的季节变化控制. 以光谱斜率 $S_{275-295}$ 表征 CDOM 的平均分子量, 2 月由于陆源输入最少, CDOM 平均分子量最小. 夏季光降解强烈, 部分大分子量有机物被

降解, 小分子量有机物增加, 8 月 CDOM 的平均分子量小于 4 月和 12 月.

参考文献:

- [1] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian sea during the 1995 southwest monsoon [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [2] 闫丽红, 苏荣国, 段亚丽, 等. 渤海有色溶解有机物的三维荧光光谱特征 [J]. *海洋与湖沼*, 2013, **44**(5): 1162-1169. Yan L H, Su R G, Duan Y L, *et al.* The fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the Bohai Sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2013, **44**(5): 1162-1169.
- [3] Vodacek A, Blough N V, DeGrandpre M D, *et al.* Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(4): 674-686.
- [4] Coble P G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 402-418.
- [5] Stedmon C A, Markager S, Kaas H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, **51**(2): 267-278.
- [6] 郭卫东, 程远月, 余翔翔, 等. 海洋有色溶解有机物的光化学研究进展 [J]. *海洋通报*, 2008, **27**(3): 107-114. Guo W D, Cheng Y Y, Yu X X, *et al.* An overview of the photochemistry of marine chromophoric dissolved organic matter [J]. *Marine Science Bulletin*, 2008, **27**(3): 107-114.
- [7] 赵军杰, 张婧, 杨桂朋. 秋季东、黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的光学特性研究 [J]. *海洋环境科学*, 2013, **32**(6): 818-823. Zhao J J, Zhang J, Yang G P. Optical properties of the colored dissolved organic matter in the Yellow Sea and the East China Sea in autumn [J]. *Marine Environmental Science*, 2013, **32**(6): 818-823.
- [8] 朱伟健. 长江口及邻近海域有色溶解有机物 (CDOM) 的光学特性和遥感反演的初步研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2010. 1-3. Zhu W J. Optical preliminary and remote sensing retrieval of colored dissolved organic materials (CDOM) in Yangtze Estuary and adjacent waters [D]. Shanghai: East China Normal University, 2010. 1-3.
- [9] Helbling E W, Zagarese H, Osburn C L, *et al.* Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural waters [M]. *UV Effects in Aquatic Organisms and Ecosystems*. London: The Royal Society of Chemistry Press, 2003. 185-217.
- [10] Kowalczyk P, Stedmon C A, Markager S. Modeling absorption by CDOM in the Baltic Sea from season, salinity and chlorophyll [J]. *Marine Chemistry*, 2006, **101**(1-2): 1-11.
- [11] 顾玉荷, 修日晨. 渤海海流概况及其输沙作用初析 [J]. *黄渤海海洋*, 1996, **14**(1): 1-6. Gu Y H, Xiu R C. On the current and storm flow in the Bohai Sea and their role in transporting deposited silt of the Yellow River [J]. *Journal of Oceanography of Huanghai & Bohai Seas*, 1996, **14**(1): 1-6.
- [12] Raabe T, Yu Z G, Zhang J, *et al.* Phase-transfer of nitrogen species within the water column of the Bohai Sea [J]. *Journal of Marine Systems*, 2004, **44**(3-4): 213-232.
- [13] GB 17378.4-2007, 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析 [S].
- [14] 黄清辉, 吴加学, 蒋榆林, 等. 舟山海域陆源溶解有机质变

- 化及其对近岸羽状流的响应[J]. 海洋学报, 2011, **33**(1): 66-73.
- Huang Q H, Wu J X, Jiang Y L, *et al.* Variability of terrigenous dissolved organic matter as a response to coastal plume in Zhoushan area of the East China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2011, **33**(1): 66-73.
- [15] 陈锡超, 纪颖琳, 胡青, 等. “引江济太”水系有色溶解有机物的特征与来源[J]. 湖泊科学, 2010, **22**(1): 63-69.
- Chen X C, Ji Y L, Hu Q, *et al.* Characteristics and sources of CDOM in the drainage system of Water Diversion from Yangtze River to Lake Taihu [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2010, **22**(1): 63-69.
- [16] 王齐磊, 江韬, 赵铮, 等. 三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 879-887.
- Wang Q L, Jiang T, Zhao Z, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in typical agricultural watershed of Three Gorges Reservoir region [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 879-887.
- [17] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, *et al.* Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969.
- [18] Fichot C G, Benner R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins [J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, **57**(5): 1453-1466.
- [19] Xiao Y H, Sara-Aho T, Hartikainen H, *et al.* Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**(2): 653-662.
- [20] 郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等. 河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1419-1427.
- Guo W D, Huang J P, Hong H S, *et al.* Resolving excitation emission matrix spectroscopy of estuarine CDOM with parallel factor analysis and its application in organic pollution monitoring [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(6): 1419-1427.
- [21] Kowalczyk P, Stoń-Egiert J, Cooper W J, *et al.* Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Baltic Sea by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2005, **96**(3-4): 273-292.
- [22] Determann S, Reuter R, Wagner P, *et al.* Fluorescent matter in the eastern Atlantic Ocean. Part I: method of measurement and near-surface distribution [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1994, **41**(4): 659-675.
- [23] Lawaetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 936-940.
- [24] 吕丽莎, 赵卫红, 苗辉. 三维荧光结合平行因子分析在东海溶解有机物研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(3): 653-658.
- Lü L S, Zhao W H, Miao H. Application of excitation-emission matrix spectrum combined with parallel factor analysis in dissolved organic matter in East China Sea [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(3): 653-658.
- [25] 刘丽萍, 黄大吉, 章本照. 渤黄东海混合层演化规律的研究进展[J]. 海洋科学进展, 2002, **20**(3): 84-89.
- Liu L P, Huang D J, Zhang B Z. Advances in the study on mixing and stratification variabilities in the Bohai, Yellow and East China Seas [J]. *Advances in Marine Science*, 2002, **20**(3): 84-89.
- [26] 谢琳萍, 王保栋, 辛明, 等. 渤海近岸水体有色溶解有机物的光吸收特征及其分布[J]. 海洋科学进展, 2016, **34**(1): 58-69.
- Xie L P, Wang B D, Xin M, *et al.* Distribution and spectral characteristics of colored dissolved organic matter in the coastal area of Bohai Sea [J]. *Advances in Marine Science*, 2016, **34**(1): 58-69.
- [27] Nelson N B, Siegel D A, Michaels A F. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1998, **45**(6): 931-957.
- [28] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [29] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [30] Boehme J, Coble P, Conmy R, *et al.* Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 3-14.
- [31] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [32] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(2): 686-697.
- [33] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T M, *et al.* Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(7): 2357-2362.
- [34] 程远月, 郭卫东. 厦门湾有色溶解有机物光漂白的三维荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(4): 990-993.
- Cheng Y Y, Guo W D. Characterization of photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in Xiamen Bay by excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(4): 990-993.
- [35] 晋春虹, 李兆冉, 盛彦清. 环渤海河流 COD 入海通量及其对渤海海域 COD 总量的贡献[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(6): 1835-1842.
- Jin C H, Li Z R, Sheng Y Q. Influxes of COD in coastal rivers around the Bohai Sea and their contribution for total COD capacity in the Bohai Sea [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(6): 1835-1842.
- [36] 刘菲菲, 陈学恩. 渤海浮游植物生物量季节变化的模拟研究[J]. 中国海洋大学学报, 2014, **44**(2): 17-26.
- Liu F F, Chen X E. Simulation on seasonal variation of the phytoplankton biomass in the Bohai Sea [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2014, **44**(2): 17-26.
- [37] Kieber D J, McDaniel J, Mopper K. Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling [J]. *Nature*, 1989, **341**(6243): 637-639.
- [38] Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M, *et al.* Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and

- fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **66**(1-2): 35-51.
- [39] Del Vecchio R, Blough N V. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling [J]. *Marine Chemistry*, 2002, **78**(4): 231-253.
- [40] Sakkas V A, Lambropoulou D A, Albanis T A. Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the reaction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **147**(2): 135-141.
- [41] 周倩倩. 黄渤海夏季有色溶解有机物(CDOM)的分布特征及季节变化的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015. 53-54. Zhou Q Q. The study on distribution and seasonal changes of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in summer and autumn in the Bohai Sea and the Yellow Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015. 53-54.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2018年11月1日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单。《环境科学》连续17次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定。该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响。