

陈文昭 易月圆 余翔翔 等. 2012. 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性[J]. 环境科学学报, 32(5): 1095-1103

Chen W Z, Yi Y Y, Yu X X, et al. 2012. Photochemical degradation of autochthonous dissolved organic matter from the culture media of *Chlorella* spp. [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(5): 1095-1103

## 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性

陈文昭 易月圆 余翔翔 朱晶 李震 郭卫东\*

厦门大学福建省-教育部共建海洋环境科学联合重点实验室 厦门 361005

收稿日期: 2011-07-08 修回日期: 2011-10-15 录用日期: 2011-10-24

**摘要:** 利用三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)手段结合吸收光谱分析,研究了小球藻指数期和稳定期培养液中溶解有机物(DOM)在秋季天然太阳辐射作用下的光降解动力学特征.结果表明,小球藻生长过程中除能产生短波激发类腐殖质组分 C1(其荧光峰的激发/发射波长位置为 240/335 nm/406 nm)及类蛋白质组分 C3(225/275 nm/334 nm)外,还会形成长波激发类腐殖质组分 C2(260/395 nm/502 nm),表明 C2 组分并非仅有传统认为的陆源属性,同时也具有自生源属性.稳定期培养液的吸收光谱在 250~300 nm 范围内出现的肩峰,可用于指示水环境中现场自生源的贡献.不同生长时期培养液中 DOM 的吸收系数和荧光组分的降解动力学都符合一级反应方程.稳定期类腐殖质荧光组分(C1 和 C2)的光降解程度略高于指数期,但指数期类色氨酸组分(C3)的光降解程度略高于稳定期.经太阳辐照 6 d 后,小球藻培养液的吸收系数  $a_{350}$  及各荧光组分的平均损失率分别达到 83.0%、84.0%、64.8% 和 80.0%,对应的半衰期只有 1.6~5.0 d,揭示出藻类自生源的 DOM 具有很强的光化学降解活性.

**关键词:** 溶解有机物;藻类培养液;光降解;三维荧光光谱;平行因子分析

文章编号: 0253-2468(2012)05-1095-09 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

## Photochemical degradation of autochthonous dissolved organic matter from the culture media of *Chlorella* spp.

CHEN Wenzhao, YI Yueyuan, YU Xiangxiang, ZHU Jing, LI Zhen, GUO Weidong\*

Joint Key Laboratory of Coastal Study (XMU & FJIO), Xiamen University, Xiamen 361005

Received 8 July 2011; received in revised form 15 October 2011; accepted 24 October 2011

**Abstract:** Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (EEM) and absorption spectroscopy were applied to study the photobleaching of dissolved organic matter (DOM) from the culture media of *Chlorella* spp. during a six day natural solar radiation in October 2008. Samples from both exponential and stationary phases of algal growth were collected for the photodegradation experiment. The purpose was to investigate the photoreactivity of autochthonous DOM in aquatic environments. Parallel factor analysis (PARAFAC) revealed two humic-like (C1: 240, 335 nm/406 nm; C2: 260, 395 nm/502 nm) and one protein-like (C3: 225, 275 nm/334 nm) fluorescent components in the culture media. The presence of longer-wavelength-excited humic-like component C2 indicated that this typical 'terrestrial' component may also be derived from biological origin. The short-wavelength shoulders at 250~300 nm in the absorption spectra of stationary phase sample may be used as an indicator of in-situ chromophoric DOM (CDOM) production in aquatic environments. The photodegradation dynamics of absorption coefficient and all fluorescent components of DOM from both growth phases followed the first-order reaction process. The loss of humic-like components for stationary phase samples was slightly higher than those of exponential phase samples, while the protein-like component showed the reverse trend. After the six-day natural solar irradiation, the average loss of  $a_{350}$  and fluorescence intensity for C1, C2 and C3 was 83.0%, 84.0%, 64.8% and 80.0%, respectively, corresponding to a half-time between 1.6~5.0 days. These results demonstrated that algal-derived DOM is highly photoreactive and susceptible to photochemical degradation.

**Keywords:** DOM; algal culture media; photodegradation; EEM; parallel factor analysis

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2011CB409804); 国家自然科学基金(No. 40776041); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. 201112G011)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CB409804), the National Natural Science Foundation of China (No. 40776041) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 201112G011)

作者简介: 陈文昭(1988—)男, E-mail: cwz880116@163.com; \* 通讯作者(责任作者) E-mail: wdguo@xmu.edu.cn

Biography: CHEN Wenzhao(1988—), male, E-mail: cwz880116@163.com; \* Corresponding author E-mail: wdguo@xmu.edu.cn

## 1 引言( Introduction)

溶解有机物( DOM) 是水环境中重要的活性碳储库之一, 其来源、迁移、转化与归宿对水生生态系统的碳循环、储存及微食物环的结构与功能有重要影响. DOM 的来源主要包括外源输入及现场生物活动的自生来源贡献( Hansell *et al.*, 2002; Rochelle-Newall *et al.*, 2002; 吴芳 2005; 任保卫等, 2008; Guo *et al.*, 2011). 这些不同来源的有机质通过细菌降解及光化学降解等过程发生转化, 其中, 太阳辐射驱动下的光降解对 DOM 性质及地球化学活性的变化起着重要作用( Kieber *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1995).

有关水环境中 DOM 光降解作用的研究多集中于外源输入的 DOM 上( Kieber *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1995; 程远月等, 2009), 这些大分子的 DOM 易降解为生物能够吸收利用的小分子 DOM, 并刺激细菌的生长( Lindell *et al.*, 1995). 相对而言, 针对藻类来源的自生 DOM 光降解作用的研究还比较少. Benner 和 Biddanda (1998) 的研究发现, 自生 DOM 经光化学降解后, 其生物可利用性并没有像陆源 DOM 那样呈增加趋势, 反而是降得更低, 推测可能是发生了光腐殖化作用( Benner *et al.*, 1998; Obernosterer *et al.*, 2004). 而 Johannessen (2007) 的研究则观测到, 藻类来源的 DOM 具有更高的溶解无机碳( DIC) 的光化学生产效率, 表明自生 DOM 较陆源 DOM 具有更强的光化学反应效率. 上述不一致的结果凸显出有必要开展更深入的有关自生源 DOM 的光化学降解作用研究. 此外, 藻类的生长过程包括指数期、稳定期等几个阶段, 这些不同时期产生的 DOM 的性质可能存在差异, 有必要分别探究其光降解特性并进行对比.

三维荧光光谱( EEM) 已成为研究 DOM 中所含有的荧光团( 即荧光溶解有机物, FDOM) 光降解作用的一种重要方法( Stedmon *et al.*, 2005; 2007; 程远月等, 2009; 韩宇超等, 2009; 王福利等, 2010), 而平行因子分析( PARAFAC) 则是对 EEM 进行解谱的有效手段( Stedmon *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2010; Murphy *et al.*, 2010). 此外, DOM 的吸收光谱分析也可以定性与定量揭示其中所含有的发色团( 即有色溶解有机物, CDOM) 含量与性质的变化( Guo *et al.*, 2007; Helms *et al.*, 2008), 两种光谱分析手段的结合可以更全面地揭示自生 DOM 的光降解动力

学特征. 因此, 本文利用 EEM-PARAFAC 手段, 结合吸收光谱分析技术, 对不同生长时期( 指数期和稳定期) 小球藻培养液中 DOM 的荧光和吸收特性进行表征, 在此基础上探讨这些自生源 DOM 在秋季亚热带天然太阳辐射作用下的光化学降解特性.

## 2 材料与方法( Materials and methods)

### 2.1 藻类培养

小球藻( *Chlorella* spp.) 藻种由厦门大学海洋学系浮游生物组提供. 以 Milli-Q 水为空白配置人工海水, 往人工海水中添加  $f/2$  培养液作为培养基. 实验用的接种液由最初的母液稀释 40 倍得到. 培养期间每日取分样, 用 722 型分光光度计在 660 nm 处测定小球藻光密度, 以不加藻种的相同培养液作空白, 用吸光值来判断藻类所处的生长状态. 小球藻培养 3 d 和 30 d 后, 分别处于指数期和稳定期. 选取这两个时期的培养液各 2 L, 先后经 2.0  $\mu\text{m}$  和 0.2  $\mu\text{m}$  聚碳酸酯滤膜过滤, 收集滤液, 代表 2 个不同生长时期的自生源 DOM.

### 2.2 辐照实验

于 2008 年 10 月 3 日起的晴好天气条件下, 在厦门大学海洋楼顶进行两种自生源 DOM 的天然太阳辐射降解实验. 样品分别装满于 10 根体积约为 120 mL 的洁净石英管中, 加盖密封, 管内不留空气, 以消除空气中氧气对降解实验的干扰. 其中一半设为降解实验组, 另一半用铝箔包裹避光作为对照组. 每天辐照 7 h (9:00 ~ 16:00), 于实验开始及其后的第 1、3、4 和 6 d 逐次取样, 样品立即送回实验室进行三维荧光光谱及吸收光谱测定.

采用安装在海洋楼顶的 ELDONET 光谱辐射仪( Real Time Computer Inc., Germany) 实时监测实验期间阳光中 UV-B( 280 ~ 315 nm)、UV-A( 315 ~ 400 nm) 和 PAR( 400 ~ 700 nm) 3 种波段的辐射强度( 赖永忠等, 2009), 并统计出对应的日辐射剂量. 将每一取样时间点的累积辐射剂量对 6 d 的平均日辐射剂量(  $(6.2 \pm 1.1)$  MJ) 进行归一化处理, 得到实验期间每一取样时间点的“归一化辐射时间”, 用于光降解动力学分析, 从而得到在该平均日辐射剂量条件下的半衰期.

### 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 CDOM 的吸收光谱测定, 具体操作详见文献( Guo *et al.*, 2007), 选取波长 350 nm 处的吸收系数  $a_{350}$

表示其相对含量. 因小球藻培养液的吸收光谱在 275 nm 附近出现肩峰, 选取 300 ~ 400 nm 的波长范围通过非线性回归拟合得到光谱斜率  $S$  值 (Stedmon *et al.*, 2000).

#### 2.4 三维荧光光谱分析及其统计处理

采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计 (Varian, Australia) 进行三维荧光光谱 (EEM) 测定, 以 Mill-Q 水为空白. 扫描速度:  $1920 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . 激发和发射单色仪的狭缝宽度分别为 10 nm 和 5 nm, 扫描光谱进行仪器自动校正. 激发波长 ( $\lambda_{\text{Ex}}$ ) 范围为 250 ~ 450 nm, 增量 5 nm; 发射波长 ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) 范围为 300 ~ 600

nm, 增量 2 nm. 利用 MATLAB 7.5 软件, 采用 PARAFAC 对三维荧光光谱进行模拟, 利用折半分析来验证模拟结果的可靠性 (Stedmon *et al.*, 2008). 识别出 3 个组分的荧光强度, 并以  $F_{\text{max}}$  (Raman 单位, RU) 来表示.

以小球藻指数期培养液在 0 d 及降解 6 d 后的 2 个 DOM 荧光光谱为例进行残差分析, 发现 3 组分模型很好地解释了小球藻培养液中绝大部分的荧光信号 (图 1, 纵坐标 FI 表示荧光强度), 难以辨别的荧光信号 (残差) 主要由仪器噪声所致 (图 1c 和 1f).

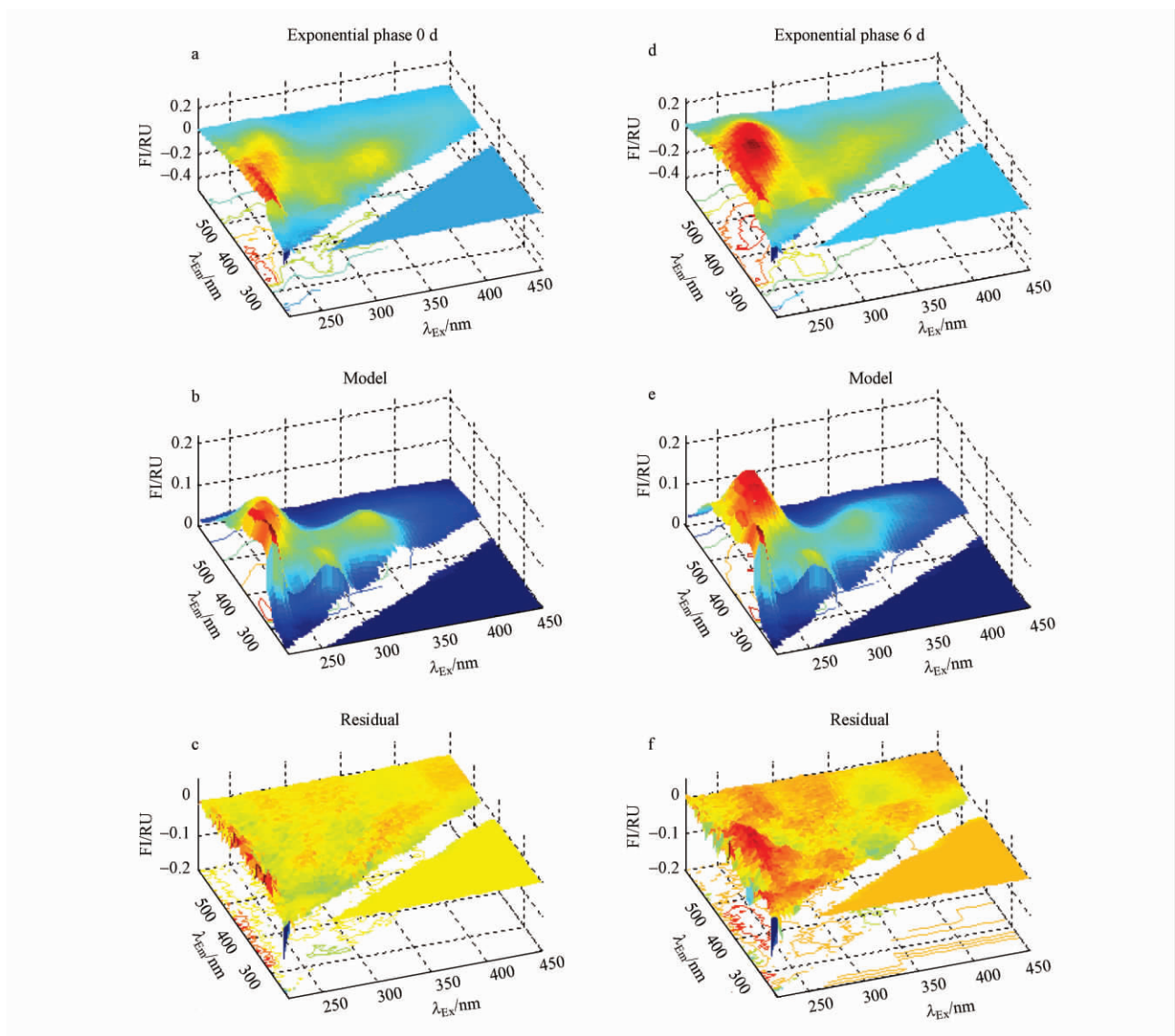


图1 指数期培养液初始 DOM (0 d) 及光降解 6 d 后 DOM 样品的实测荧光光谱图 (a, d) 和 PARAFAC 模拟图谱 (b, e) 及残差分析 (c, f)

Fig. 1 PARAFAC modelling for two DOM samples measured (a, d), modeled (b, e) and residual fluorescence (c, f) for the original (0 d) and photodegraded (6 d) DOM sample in culture media of the exponential phase

### 3 结果与分析(Results and analysis)

#### 3.1 藻类来源 CDOM 的吸收光谱和吸收损失光谱

小球藻指数期和稳定期培养液中 CDOM 的吸收光谱大致符合指数单调衰减趋势(图 2a),但稳定期的吸收曲线在 250~300 nm 范围内出现肩峰. 稳定期的吸收系数  $a_{350}$  ( $15.1 \text{ m}^{-1}$ ) 远高于指数期 ( $2.31 \text{ m}^{-1}$ ), 反映了小球藻生长过程中培养液中 CDOM 的不断积累. 但 2 个时期 CDOM 的光谱斜率

$S$  值均为  $0.0126 \text{ nm}^{-1}$  表明不同时期释放到培养液中的 DOM 其相对平均分子量变化不大.

将 6 d 辐照实验结束时的吸收光谱扣除初始光谱, 可得到吸收损失光谱(图 2b). 无论是稳定期还是指数期的培养液, 吸收损失都主要发生在 320 nm 以下的紫外区, 表明了 UVB 不论是对陆源 DOM, 还是对生物自生源的 DOM, 都是最有效的辐照光谱区.

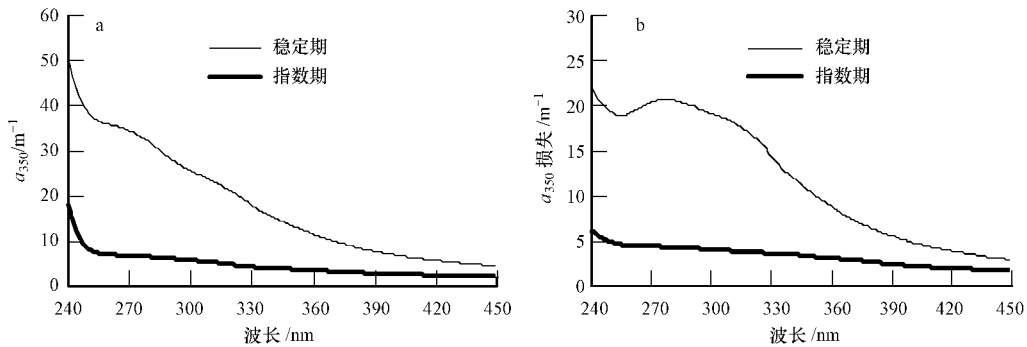


图 2 指数期和稳定期培养液中 CDOM 的吸收光谱(a)和吸收损失光谱(b)

Fig. 2 Absorption spectra (a) and absorption loss spectra (b) of CDOM from different culture phases

#### 3.2 藻类来源 FDOM 的荧光组分特征

利用 PARAFAC 模型, 鉴定出不同生长时期小球藻培养液中共有 3 个荧光组分(图 3), 其中, C1 (240, 335 nm/406 nm) 和 C2 (260, 395 nm/502 nm)

分别属于短波激发和长波激发类腐殖质组分, 而 C3 (225, 275 nm/334 nm) 则为典型的类蛋白质(类色氨酸)组分.

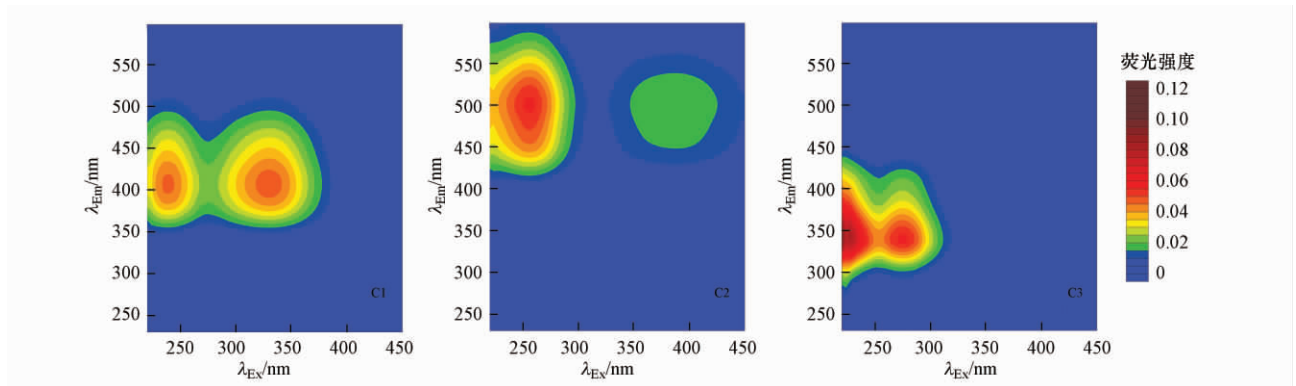


图 3 小球藻指数期和稳定期培养液中 FDOM 的荧光组分

Fig. 3 Fluorescent components of FDOM from culture media of *Chlorella* spp. in both exponential and stationary phases

各荧光组分在稳定期的荧光强度也远高于指数期(表 1), 3 个组分强度之和是前者的 7.5 倍. 类蛋白质组分所占比例在 2 个生长期都是最高(44%~49%), 而 2 个类腐殖质组分所占的比例都

各只有 1/4 左右. 类蛋白质组分的表观荧光效率在 2 个生长时期变化不大, 而 2 个类腐殖质组分的表观荧光效率在稳定期显著高于指数期, 反映了稳定期类腐殖质组分具有更高的分子量和芳香度.

表 1 不同时期小球藻培养液中 DOM 荧光参数的比较

Table 1 Comparison of optical properties of dissolved organic matter in culture media during different phases

培养期	$F_{\max} / \text{RU}$			表观荧光效率/(RU·m)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
指数期	0.151	0.158	0.292	0.065	0.068	0.126
稳定期	1.340	1.182	1.968	0.089	0.078	0.130

注: 表观荧光效率为各组分的  $F_{\max}$  与  $a_{350}$  之比.

### 3.3 光降解过程中吸收系数与荧光组分的变化

无论是指数期还是稳定期的培养液样品, 第 1 d (归一化后为 0.9 d) 实验后吸收系数  $a_{350}$  都迅速降低(图 4a), 平均损失大于 70%, 对应的太阳辐射剂量为  $5.40 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (紫外光和可见光的能量总和), 该损失率远高于具较低 CDOM 含量 ( $a_{350}$  仅为  $0.63 \text{ m}^{-1}$ ) 的淡水藻类培养液在接受辐射剂量高出近 1 倍 (约  $9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 的人工光源辐照情况下产生的近 50% 的损失率 (Obermosterer *et al.* 2004). 随着辐射剂量增加到  $31 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ , 该淡水浮游

植物培养液的  $a_{350}$  不再降低, 小球藻的情况也比较类似, 在第 3 d (归一化后为 3.2 d) 后培养液中  $a_{350}$  降低幅度不大, 这表明自生来源的 DOM 中也有耐光降解的 CDOM 组分, 或者是发生了光腐殖化过程 (Ortega-Retuerta *et al.* 2007), 或两者兼而有之. 至 6 d 实验结束时, 小球藻指数期与稳定期  $a_{350}$  的损失率分别高达 91.1% 和 93.6%. 光降解过程中光谱斜率  $S$  值不断升高(图 4a, 4b), 指示自生源 DOM 的平均分子量因光降解的作用而不断降低.

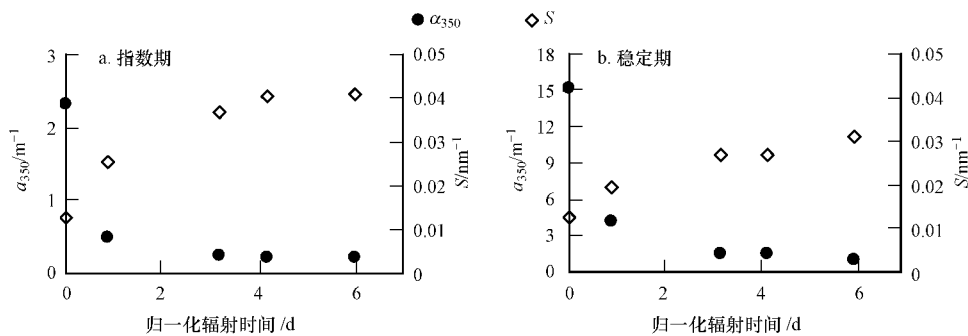


图 4 不同生长时期吸收系数  $a_{350}$  和光谱斜率  $S$  值随光化学降解过程的变化

Fig. 4 Variation of absorption coefficient  $a_{350}$  and spectral slope  $S$  from different culture phases during photodegradation process

与吸收系数类似, 跟未接受太阳辐射的对照组相比, 小球藻培养液中各荧光组分的强度因光降解作用也不断降低(图 5), 表明小球藻自生来源的荧光组分同陆源组分一样(程远月等, 2009), 也具有很强的光化学反应活性. 短波类腐殖质组分 C1 和类蛋白质组分 C3 在第 1 d (归一化后为 0.9 d) 光照后荧光强度降幅基本都在 50% 以上, 表明这 2 个组分中存在大量易光漂白基团, 其中指数期 C1 和 C3 组分荧光强度的降幅都高于稳定期.

到 6 d 辐照实验结束时, C1 的降解幅度最高, 平均为 84.0%; 其次为 C3, 平均为 80.0%; 长波激发类腐殖质组分 C2 降幅最低, 平均只有 64.8%. C2 在 3 个组分中光降解能力最弱, 应主要与其荧光峰

的激发波长在 3 个组分中最长有关. 对 DOM 光降解起主要作用的是太阳辐射的紫外光谱辐射尤其是 UVB 区, 而 C1 和 C3 组分的激发波长 (335 nm 和 275 nm) 恰好都位于 UVB 区附近, 因此接收到的有效辐射就多, 而 C3 组分的激发波长 (395 nm) 已接近于可见光区, 其光化学活性自然就比较低一些. 这也直接导致降解实验结束时 C1、C2、C3 之间荧光强度的相对比例发生很大改变, 指数期样品荧光强度的比值从初始的 0.95:1:1.85 变为 0.39:1:0.81, 而稳定期该比值则从初始的 1.13:1:1.66 变为 0.55:1:1.20. 在剩下的相对耐光降解组分中, C2 趋于占优势.

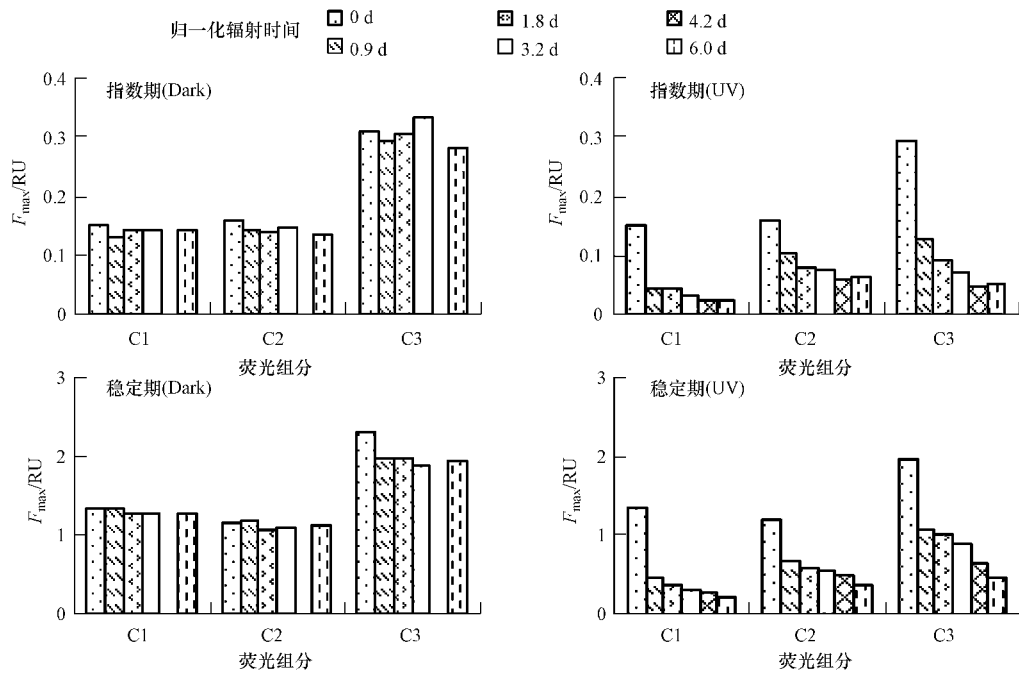


图 5 不同生长时期各荧光组分强度随光化学降解过程的变化

Fig. 5 Intensity variation of three fluorescent components during photodegradation process

#### 4 讨论 (Discussion)

##### 4.1 CDOM 吸收光谱的肩峰问题

CDOM 的吸收光谱从紫外到可见区通常情况下都可近似呈指数形式降低,但小球藻稳定期培养液中在 275 nm 处出现肩峰,破坏了这种指数衰减规律.这种现象在污染比较严重的太湖(黄昌春等, 2009)、厦门筲筍湖及一些近海海域(Warnock *et al.*, 1999)也有观测到,但还没有非常明确的解释.水体中一些化学要素(如硝酸盐)在该区域也有吸收特性,但培养液中硝酸盐的含量是在藻类培养初始时含量最高,但初始水样及指数期 CDOM 的吸收光谱都未观测到该峰值,因此,至少在本实验中该峰值与硝酸盐的关系不大.综合考虑在太湖、筲筍湖等的观测结果,推测该峰的出现或可用来指示

水环境中现场生物活动对 CDOM 的贡献,反映了水体中藻类(或微生物)活动作用显著,导致了结构或性质有所不同的 CDOM 的现场产生(Xie *et al.*, 2011).

##### 4.2 自生来源 DOM 与河口 DOM 荧光组分的比较

与小球藻培养液的情况有所不同,利用 PARAFAC 模型对 2009 年 3—5 月九龙江口 FDOM 的 EEM 进行模拟(郭卫东等 2010),共识别出 4 个荧光组分(表 2).对 2 个 PARAFAC 模型进行比较不难发现,培养液与河水样品中 C1、C2 和 C3 组分基本一致,但培养液中组分 C2 相对于河水样品出现显著的红移.此外,河水样品中还多出一个 UVC 类腐殖质组分 C4,它位于传统指认的 A 峰区域,该组分在 300 nm 左右还存在一个不太明显的肩峰.

表 2 小球藻培养液与九龙江口 DOM 的 PARAFAC 模型结果比较

Table 2 Comparison of PARAFAC modeling results between algal-derived DOM and DOM from Jiulong Estuary

荧光组分	激发/发射波长/nm		性质
	小球藻培养液	九龙江口 DOM	
C1	240, 335/406	230, 250, 340/422	短波类腐殖质
C2	260, 395/502	260, 390/482	长波激发类腐殖质
C3	225, 275/334	225, 275/342	类蛋白质(类色氨酸)
C4	-	240, 310/382	短波类腐殖质

注:九龙江口 DOM 荧光组分数据源于文献(郭卫东等 2010).

组分 C1 对应的 M/A 荧光峰及组分 C3 对应的 T/R 荧光峰, 在过去有关微藻生长产生 DOM 荧光组分的研究中已有很多报道 ( Rochelle-Newall *et al.*, 2002; 吴芳, 2005; 任保卫等, 2008; Zhang *et al.*, 2009), 表明它们具有重要的自生来源属性 ( Parlanti *et al.*, 2000). 组分 C2 的长波荧光峰 ( 395 / 502 nm) 较之传统上指认的 C 峰发生明显的红移, 通常认为该组分具有高分子量和高芳香度的特性, 主要来自于陆地土壤的冲刷淋洗 ( Stedmon *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2011), 属于典型的“陆源”组分. 该组分在藻类培养液中的发现, 说明该组分除“陆源”属性外, 也同样可能会具有生物来源属性.

2009 年 3—5 月九龙江口 DOM 中识别出的荧光组分数及其特征与综合多次九龙江口航次的荧光数据进行的 PARAFAC 模拟结果非常相似 ( Guo *et al.*, 2011), 这也从一个侧面证实了 PARAFAC 模型的客观性和模拟结果的稳定性. 这几个模拟结果都识别出藻类培养液中并没有的 C4 组分, 反映出外源与自生源 DOM 在荧光团组成及性质上存在差异. 但另一方面, 自生来源与具有典型外源属性的河水 DOM 有 3 个荧光组分基本一致, 反映出尽管形成的途径和环境不同, 外源与自生源 DOM 所含有的多数荧光团在性质与结构上具有某种相似性.

#### 4.3 不同生长时期培养液中 DOM 的光降解动力学比较

小球藻指数期与稳定期产生的发色团及荧光团的数量有很大差别, 反映在稳定期吸收系数  $a_{350}$  及 3 个荧光组分的强度远高于指数生长期. 但从图 4、图 5 可见 2 个时期 CDOM 与 FDOM 的光降解趋势大体相似. 将吸收系数  $a_{350}$  和各荧光组分的强度按照一级反应动力学方程对归一化辐射时间进行拟合, 发现它们的降解动力学都符合一级反应方程, 由此可以推算出各参数的降解半衰期 ( 表 3). 其中  $a_{350}$  的半衰期最短, 而各荧光组分的半衰期都要长一些, 显示藻类自生来源的荧光团比发色团更耐光降解. 稳定期类腐殖质荧光组分 ( C1 和 C2) 的光降解程度略高于指数期, 相应地其降解半衰期也略短于指数期, 而类色氨酸组分 ( C3) 则正好相反, 这可能与稳定期类腐殖质组分的表观荧光效率更高 ( 表 1), 因而具有更高的分子量和芳香度有关. 此外, 指数期结束时光谱斜率  $S$  值的增加量高于稳定期, 显示太阳辐射对指数期的 CDOM 分子的光致分解作用更为显著 ( 图 4).

表 3 不同生长时期培养液中 DOM 吸收系数和荧光组分的光降解参数

Table 3 Photodegradation parameters of absorption coefficient and fluorescent components

样品时期	参数	损失率	降解系数 $K/d^{-1}$	降解半衰期 $t_{1/2}/d$
指数期	C1	83.6%	0.247	2.8
	C2	59.6%	0.139	5.0
	C3	82.2%	0.268	2.6
	$a_{350}$	87.9%	0.358	1.9
稳定期	C1	84.3%	0.256	2.7
	C2	67.9%	0.159	4.4
	C3	76.9%	0.213	3.3
	$a_{350}$	78.1%	0.423	1.6

小球藻  $a_{350}$  的半衰期与在同样条件下进行光降解的九龙江河水相当, 也与从 Tyne 河口到北海的英国沿岸水域水体表层水体中  $a_{350}$  的半衰期相近 ( 1.4 ~ 2.9 d). 类蛋白质组分 C3 的半衰期短于河水中的相应组分 ( 3.6 d), 短期激发类腐殖质组分 C1 的半衰期则与河水中的相同组分一致, 只有长波激发类腐殖质组分 C2 的半衰期比河水中的相应组分稍长一些 ( 余翔翔, 2008). 这表明藻类来源的 CDOM 与陆源 CDOM 一样, 也具有很强的光化学活性.

#### 5 结论 ( Conclusions)

小球藻生长过程中除能产生短波激发类腐殖质组分 C1 ( 240, 335 nm / 406 nm) 及类蛋白质组分 C3 ( 225, 275 nm / 334 nm) 外, 还会形成长波激发类腐殖质组分 C2 ( 260, 395 nm / 502 nm), 表明 C2 组分并非仅有传统认为的陆源属性, 同时也具有自生来源属性. 稳定期培养液的吸收光谱在 250 ~ 300 nm 范围内出现的肩峰, 可用于指示水环境中现场自生源的贡献. 不同生长时期培养液中吸收系数和荧光组分的降解动力学都符合一级反应方程, 但发色团比荧光团的光降解程度更为彻底. 稳定期类腐殖质荧光组分 ( C1 和 C2) 的光降解程度略高于指数期, 但指数期类色氨酸组分 ( C3) 的光降解程度略高于稳定期. 但经太阳辐照 6 d 后, 小球藻培养液的吸收系数  $a_{350}$  及各荧光组分的平均损失率分别达到 83.0%、84.0%、64.8% 和 80.0%, 对应的半衰期只有 1.6 ~ 5.0 d, 这表明藻类自生来源的 DOM 具有很强的光化学降解活性.

致谢: 厦门大学近海海洋国家重点实验室高坤山教授实验室提供了实验期间的太阳辐射数据, 徐静老师协助进行统计分析及图形绘制, 谨致谢忱!

责任作者简介: 郭卫东 (1968—) 男, 教授, 主要从事流域-河口水化学以及碳循环研究. E-mail: wdguo@xmu.edu.cn.

#### 参考文献 (References):

- Benner R, Biddanda B. 1998. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth [J]. *Limnology and Oceanography*, 43(6): 1373-1378
- 程远月, 郭卫东. 2009. 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*, 29(4): 990-993
- Cheng Y Y, Guo W D. 2009. Characterization of photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in xiamen Bay by excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29(4): 990-993 (in Chinese)
- 郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等. 2010. 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*, 31(6): 1419-1427
- Guo W D, Huang J P, Hong H S, et al. 2010. Resolving excitation emission matrix spectroscopy of estuarine CDOM with parallel factor analysis and its application in organic pollution monitoring [J]. *Environmental Science*, 31(6): 1419-1427 (in Chinese)
- Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. 2007. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters [J]. *Marine Chemistry*, 107(3): 357-366
- Guo W D, Xu J, Wang J P, et al. 2010. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. *Journal of Environmental Science*, 22(11): 1728-1734
- Guo W D, Yang L Y, Hong H S, et al. 2011. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis [J]. *Marine Chemistry*, 124(1/4): 125-133
- 韩宇超, 郭卫东. 2009. 九龙江河口有色溶解有机物的三维荧光光谱特征[J]. *环境科学学报*, 29(3): 641-647
- Han Y C, Guo W D. 2009. The fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the Jiulong River Estuary [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(3): 641-647 (in Chinese)
- Hansell D A, Carlson C A. 2002. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter* [M]. San Diego: Academic Press. 685
- Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 53(3): 955-969
- 黄昌春, 李云梅, 孙德勇, 等. 2009. 太湖 CDOM 紫外吸收特性及其分子量子时空分布特征[J]. *中国环境科学*, 29(3): 261-268
- Huang C C, Li Y M, Sun D Y et al. 2009. Spatial-temporal distribution of CDOM molecular weight and its ultraviolet absorption coefficient characteristics in Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 29(3): 261-268 (in Chinese)
- Johannessen S C, Peña M A, Quenneville M L. 2007. Photochemical production of carbon dioxide during a coastal phytoplankton bloom [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73(1/2): 236-242
- Kieber R J, Zhou X, Mopper K. 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 35(7): 1503-1515
- 赖永忠, 高坤山. 2009. 阳光紫外辐射对室内水培发状念珠藻生理特性的影响[J]. *水生生物学报*, 33(3): 435-441
- Lai Y Z, Gao K S. 2009. Effects of solar ultraviolet radiation on physiological characteristics of the aquatic living colonies of *Nostoc flagelliforme* cultured indoor [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 33(3): 435-441 (in Chinese)
- Lindell M J, Graneli W, Tranvik L J. 1995. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 40(1): 195-199
- Miller W L, Zepp R G. 1995. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle [J]. *Geophysical Research Letters*, 22(4): 417-420
- Murphy K, Butler K, Spencer R M, et al. 2010. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: An interlaboratory comparison [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(24): 9405-9412
- Obernosterer I, Benner R. 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon [J]. *Limnology and Oceanography*, 49(1): 117-124
- Ortega-Retuerta E, Pulido-Villena E, Reche I. 2007. Effects of dissolved organic matter photoproducts and mineral nutrient supply on bacterial growth in Mediterranean inland waters [J]. *Microbial Ecology*, 54(1): 161-169
- Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L, et al. 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs [J]. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1765-1781
- 任保卫, 赵卫红, 王江涛, 等. 2008. 海洋微藻生长过程藻液三维荧光特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 28(5): 1130-1134
- Ren B W, Zhao W H, Wang J T, et al. 2008. Three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectrum of dissolved organic substance in marine microalgae growth process [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(5): 1130-1134 (in Chinese)
- Rochelle-Newall E J, Fisher T R. 2002. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton [J]. *Marine Chemistry*, 77: 7-21
- Stedmon C A, Bro R. 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 6(1): 572-577
- Stedmon C A, Markager S. 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment



- using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 50 (2): 686-697
- Stedmon C A, Markager S, Kaas H. 2000. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (cdom) in Danish coastal waters [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(2): 267-278
- Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, *et al.* 2007. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. *Marine Chemistry*, 104 (3/4): 227-240
- Warnock R E, Gieskes W C. 1999. Regional and seasonal differences in light absorption by yellow substance in the Southern Bight of the North Sea [J]. *Journal of Sea Research*, 42(3): 169-178
- 王福利, 郭卫东. 2010. 秋季南海珠江口和北部湾溶解有机物的光降解 [J]. *环境科学学报*, 30(3): 606-613
- Wang F L, Guo W D. 2010. Photodegradation of DOM in the Pearl River Estuary and the Beibu Gulf of the South China Sea in autumn [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(3): 606-613 (in Chinese)
- 吴芳. 2005. 海洋溶解有机物的荧光特性及其生物影响因子研究 [D]. 厦门: 厦门大学. 46-87
- Wu F. 2005. The study on fluorescent characteristics of marine dissolved organic matter and their biological controlling factors [D]. Xiamen: Xiamen University. 46-87 (in Chinese)
- Xie H X, Aubry C, Bélanger S, *et al.* 2011. The dynamics of absorption coefficients of CDOM and particles in the St. Lawrence estuarine system: Biogeochemical and physical implications [J]. *Marine Chemistry*, doi: 10.1016/j.marchem.2011.10.001.
- 余翔翔. 2008. 若干典型来源 DOM 的光降解及 DIC 的光生产研究 [D]. 厦门: 厦门大学. 11-36
- Yu X X. 2008. The study on the photodegradation of DOM from several typical sources and the DIC photoproduction [D]. Xiamen: Xiamen University. 11-36 (in Chinese)
- Zhang Y L, van Dijk M A, Liu M L, *et al.* 2009. The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: Field and experimental evidence [J]. *Water Research*, 43 (18): 4685-4697