

刘可, 杨琳, 杨桂朋, 等. 西太平洋秋季 130°E 断面有色溶解有机物的分布特征及光降解行为研究[J]. 海洋学报, 2020, 42(10): 121–131, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.10.012

Liu Ke, Yang Lin, Yang Guipeng, et al. Distribution and photodegradation behavior of CDOM along 130°E in the western Pacific Ocean[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(10): 121–131, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.10.012

西太平洋秋季 130°E 断面有色溶解有机物的分布特征及光降解行为研究

刘可^{1,2}, 杨琳^{1,2}, 杨桂朋^{1,2}, 张婧^{1,2*}

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 对 2018 年秋季西太平洋 130°E 断面上层水体有色溶解有机物(CDOM)的光学特性及光降解行为进行了研究。结果表明, 西太平洋上层水体 CDOM 的吸收系数 $a(320)$ 变化范围为 $0.025\sim0.64\text{ m}^{-1}$, 平均值为 $(0.20\pm0.08)\text{ m}^{-1}$; $a(320)$ 在表层相对较低, 主要与表层 CDOM 的光漂白去除有关; 在 100~200 m 水层较高, 主要与次表层的生物活动有关。利用三维荧光光谱-平行因子分析技术, 识别出两种荧光组分: 类酪氨酸组分 C1 和海洋类腐殖质组分 C2。C1 主要源于棉兰老冷涡-上升流所带来的营养物质对浮游植物生产活动和微生物活动的促进作用; C2 主要源于黑潮所带来的海洋类腐殖质的输入。光化学降解实验发现, CDOM 吸收值的损失主要发生在紫外波段; 光照 60 h 后, 类酪氨酸组分相较于海洋类腐殖质组分更易发生光降解; 且光降解是西太平洋海域 CDOM 的重要去除途径。

关键词: CDOM; 上层水体; 吸收光谱; 荧光光谱; 光降解; 西太平洋

中图分类号: P714⁺.4; P734.2⁺1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2020)10-0121-11

1 引言

海洋溶解有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)是地球表面上最大的还原碳库之一^[1]。DOM 中能够吸收紫外和可见光的组分, 称之为有色溶解有机物(Chromophoric DOM, CDOM)^[2]。CDOM 是一种复杂的混合物, 是水环境中 DOM 重要的吸光部分, 既能阻止有害紫外线对水生生物的伤害, 保护水生生态系统, 又能产生小分子有机物, 为浮游植物所利用; 但对可见光的吸收又会抑制光合作用, 影响初级生产力^[3]。CDOM 吸光后能发出荧光的组分, 称为荧光溶解有机物(Fluorescent DOM, FDOM)^[4]。目前采用三维荧光光谱(EEMs)结合平行因子分析(PARAFAC)技术来分析 FDOM 的荧光组分, 进一步解析 CDOM 的来源^[5]。

在海岸环境中, CDOM 主要来自陆源的输入^[6]; 而开阔大洋中 CDOM 主要来源于现场自生源^[7]。目前, 开放海域 CDOM 在海洋生态系统以及生物地球化学循环中的作用已有一定的研究, 例如, CDOM 既可作为海洋水色遥感中常用的参数^[8], 也能作为光降解的底物^[9]。光化学反应可将高分子有机物转化为低分子有机物, 为海洋浮游生物和微生物提供重要的营养物质^[10]和碳源^[11], 因此研究 CDOM 的光化学降解在海洋碳循环中的作用是非常有意义的。西太平洋处于中低纬度水团形成的十字路口^[12], 环流系统复杂, 且受到密度跃层的影响, 因此整体具有高温、寡营养盐、低生产力的特征^[13]。对西太平洋海域 CDOM 的分布特征已有一定了解^[14-15], 而对该地区 CDOM 光降解行为的研究还较少。Yamashita 和 Tanoue^[14] 在太平

收稿日期: 2019-10-12; 修订日期: 2020-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(41806093)。

作者简介: 刘可(1994—), 女, 河南省驻马店市人, 主要研究方向为海洋化学。E-mail: liuke131001016@163.com

*通信作者: 张婧, 女, 副教授, 主要从事海洋中溶解有机物的研究。E-mail: zhangjiouc@ouc.edu.cn

洋海域的研究表明,热带和亚热带海区表层吸收系数 $a(320)$ 和荧光强度分布基本相同。本文研究区域位于西太平洋热带海区,因此选取了一个站位来研究 CDOM 在太阳光模拟辐射过程中吸收光谱和荧光光谱的变化趋势。

本文通过研究西太平洋 130°E 断面上层 200 m 水体 CDOM 吸收光谱和荧光光谱的空间分布,以及 CDOM 在太阳光模拟实验中的光降解行为,来探讨该海域 CDOM 光降解对上层水体 CDOM 和 FDOM 分布特征的影响,这有助于进一步揭示西太平洋 CDOM 的化学组成和来源,及在西太平洋有机碳的生物地球化学循环中的作用。

2 材料和方法

2.1 样品采集与预处理

本研究搭乘“科学”号海洋考察船,于 2018 年 10 月 3 日至 11 月 5 日对西太平洋进行现场调查,采样范围为 2~21°N, 130°E, 总共采集了 17 个站位的样品,如图 1 所示。西太平洋中部的北赤道流在靠近菲律宾海岸时发生分流,一支是向北的黑潮(KC),另一支是向南的棉兰老流(MC)。^[16] 随着向南流动,在 7°N 和 3°N 附近分别形成了棉兰老涡(ME)和哈马黑拉涡(HE)两涡旋,其中 ME 为冷涡^[15-17]。此次调查采用 CTD(SBE 911) 和 12 L 的 Niskin 采水器在各站位采集水样,采样层次分别为表层、50 m、DCM(叶绿素浓度最大值水层)、150 m、200 m,用 CTD 测量深度、温度和盐度。

样品采集后立即取 300 mL 海水样品用 0.7 μm 的

GF/F 膜过滤,滤液储存于 60 mL 棕色玻璃瓶内,用于 CDOM 的测定,冷藏避光保存直到实验室进行分析。滤膜对折放入用锡纸包裹的 10 mL 离心管中用于叶绿素的测定,在 -20°C 冷冻保存。水样进行光谱分析前,避光放置至室温。现场所用的滤膜、滤器、棕色玻璃样品瓶和锡纸都预先在马弗炉中 450°C 焚烧 4 h^[19]。另外取未过滤的 100 mL 水样于聚乙烯瓶中用于营养盐的测定,在 -20°C 冷冻保存。

2.2 测定分析

2.2.1 CDOM 吸收光谱测定

CDOM 的吸收光谱采用岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计进行测定,在波长 200~800 nm 范围内进行扫描,间隔为 1 nm,以 Milli-Q 水作为参比,配以 10 cm 的比色皿。通过减去 700~800 nm 范围内的平均值以校正由细小颗粒物散射和仪器引起的基线漂移^[19],吸收系数按以下公式计算:

$$a(\lambda) = 2.303/L \times [A(\lambda) - A(\lambda_0)], \quad (1)$$

式中, $a(\lambda)$ 为 CDOM 在波长 λ 处的光吸收系数(单位: m^{-1}); $A(\lambda)$ 为波长 λ 时的吸光度; $A(\lambda_0)$ 为 700~800 nm 间吸光度的平均值; L 为比色皿长度(单位: m)。在研究西太平洋海域时, Yamashita 和 Tanoue^[14] 及王泽华等^[15] 都表明用 320 nm 处的吸收系数能够更好地表征 CDOM 的吸收光谱,故本研究也选取 $a(320)$ 来表征 CDOM 的相对浓度。

光谱斜率计算公式如下^[20]:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[S(\lambda_0 - \lambda)] + K, \quad (2)$$

式中, $a(\lambda)$ 为光吸收系数; λ_0 为参比波长; S 为吸收光谱曲线的光谱斜率(单位: nm^{-1}),在 275~295 nm 范围

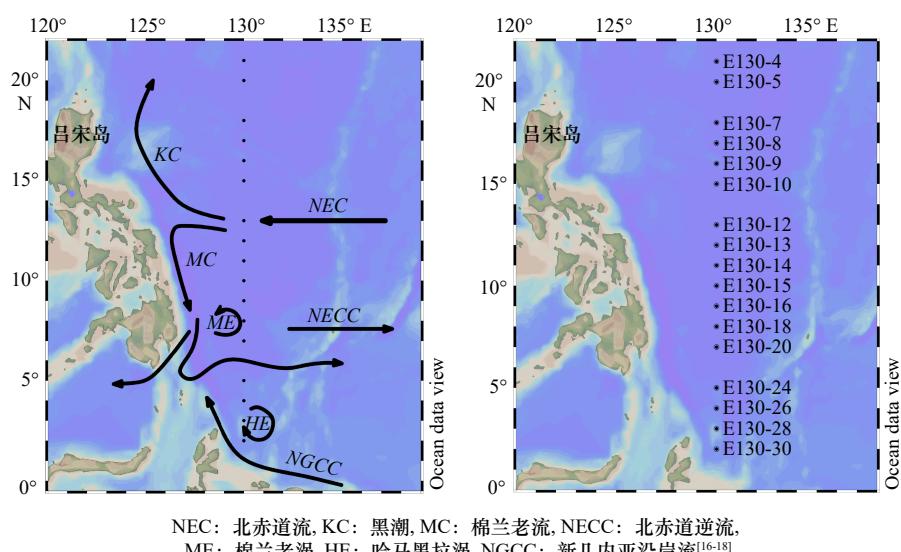


图 1 西太平洋秋季调查站位及主要环流

Fig. 1 Sampling stations and the main currents in the western Pacific Ocean

内对吸收曲线进行拟合得到 S 值 ($S_{275-295}$), 参比波长选择 280 nm^[19]; K 为背景参数。光谱斜率 $S_{275-295}$ 是通过 Origin 软件非线性拟合得到的, 能很好地表征 CDOM 分子量的大小, 还可示踪 CDOM 在 UV-B 短波段内的光化学反应, 来预测 CDOM 的来源^[21-22]。

2.2.2 FDOM 三维荧光光谱测定

采用 F-4500 荧光分光光度计对样品进行三维荧光分析测定, 以 Milli-Q 水作为空白, 进行荧光扫描。激发光源为 150 W 氙灯, 光电倍增管电压 700 V, 扫描速度为 2 400 nm/min, 激发波长 200~400 nm, 发射波长 250~500 nm, 间隔均为 5 nm。测定的荧光结果扣除 Milli-Q 水的空白后, 采用德洛内(Delaunay)三角形插值法^[23]消除拉曼散射和瑞利散射^[24], 并以 Milli-Q 水为参考基准, 对所得到的信号进行归一化处理, 并以拉曼单位(Raman Unit, R.U.)来表示。在样品的整个测试过程中, 严格控制 Milli-Q 水和样品的温度、样品空白等条件, 以保证所获得结果具有可靠性。最后将数据导入到 MATLAB 软件中, 采用平行因子分析来确定主要的组分数^[25]。

2.2.3 叶绿素 a 的测定

采用荧光法测定叶绿素 a (Chl a)的含量^[19], 主要步骤分为: 在 4°C 的黑暗条件下, 用 10 mL 90% 的丙酮溶液萃取滤膜 24 h 左右, 然后在 4 000 r/min 转速下离心 10 min, 取上清液 2 mL 测定。用荧光分光光度计 F-4500 在激发波长为 436 nm、发射波长为 670 nm 的条件下测定, 然后根据 Chl a 的标准曲线求得 Chl a 浓度, 该方法的检测限为 0.01 μg/L。

2.2.4 营养盐的测定

取出样品自然解冻至室温, 在实验室用营养盐自动分析仪(AutoAnalyzer 3, SEAL)测定, 具体的实验方法见参考文献[26]。

2.3 溶解氧的采集与测定

打开 Niskin 采水器上方气门, 先放出少量海水洗涤溶解氧(DO)样品瓶两次, 然后把玻璃管插到 DO 瓶底部, 装满至海水溢出瓶体积约 2 倍时轻缓提起玻璃管移出, 立即加入氯化锰和碱性碘化钾溶液, 盖好瓶塞(注意不要有气泡), 再将瓶上下颠倒 30 余次, 使之混合均匀, 放在暗处。样品固定 1 h 后, 先加酸溶解, 再用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘, 换算 DO 浓度。

2.4 光化学降解

如图 1 所示, 在 E130-30 站位表层 5 m 采集大体积海水样品, 用聚醚砜膜(0.22 μm, PALL)过滤, 除去大部分细菌, 置于酸洗和灼烧过的 1 L 棕色玻璃瓶

中。将水样装入密闭的石英管中(体积约 95 mL), 在模拟太阳光(CPS+)下照射, 通过循环水来保证整个实验过程中温度恒定为 25°C, 分别在光照 0, 12 h, 24 h, 48 h, 60 h 取样。为排除其他因素对光降解的影响, 用锡箔纸包裹石英管(暗处理)在光照 24 h 和 60 h 后取样, 作为对照组。

3 结果与讨论

3.1 西太平洋 CDOM 的吸收光谱特征

西太平洋调查海域秋季 130°E 断面上层水体温度、盐度、 $a(320)$ 、Chl a 、 $S_{275-295}$ 、DO 的分布趋势如图 2 所示。由图 2a 可知, 海水表层温度约为 30°C, 随水深增加而逐渐降低, 到 100 m 水深其温度开始迅速降低出现温跃层, 最高值出现在 E130-16 站位表层。盐度(图 2b)范围为 26.48~35.39, 在表层低、次表层较高。Chl a 的浓度范围为 0.011~0.730 μg/L(图 2d), 最高值出现在 E130-26 站位的 75 m 水深, Chl a 浓度低于 1 μg/L, 说明该海域具有低生产力的特征^[13]。

吸收系数 $a(320)$ 的变化范围为 0.025~0.640 m⁻¹, 平均值为 (0.20±0.08) m⁻¹, 此值与王泽华等^[15]研究的西太平洋冬季上层水体 CDOM 的吸收系数(0.01~1.07 m⁻¹, 平均值为 0.18 m⁻¹)相比, 平均值相近。如图 2c 所示 $a(320)$ 在纬度方向的 0~200 m 水层呈高低交错的垂直条带分布, 且在菲律宾海的 5°~15°N 范围内集中出现高值。在垂直方向上, $a(320)$ 表层相对较低, 随深度增加而增加, 在 100~200 m 水层集中出现较高值, 个别水域位于 50~100 m 水层。由图 2d 可知在 Chl a 出现高值的区域, $a(320)$ 均没有出现高值, 这可能与海洋浮游植物在生长期间新产生的溶解有机物在表层和真光层易发生光降解有关^[27]。 $a(320)$ 在 100~200 m 水体较高, DO 浓度较表层低, Yamashita 和 Tanoue^[14]发现 $a(320)$ 与 DO 在太平洋也有类似的分布特征, DO 浓度较低是由于海洋内部的生物活动, 说明 $a(320)$ 在西太平洋出现高值可能与次表层的生物活动有关。吸收系数 $a(320)$ 与温度、盐度、DO、营养盐的相关性分析如表 2 所示, $a(320)$ 与 DO 有明显的负相关性, 但与氮、磷、硅营养盐有显著正相关性。西太平洋上层水体盐度范围基本在 30~35 之间, 受河流等陆源物质输入影响较小, 故此海域 CDOM 可能主要源于生物的生产活动。

光谱斜率 $S_{275-295}$ 可以用来表征分子量的大小和来源, $S_{275-295}$ 越高, 分子量越小^[21-22]。Helms 等^[22]发现 $S_{275-295}$ 在开阔海域中较高, 近岸河口海域较低。 $S_{275-295}$ 的分布如图 2e 所示, $S_{275-295}$ 变化范围介于 0.016~

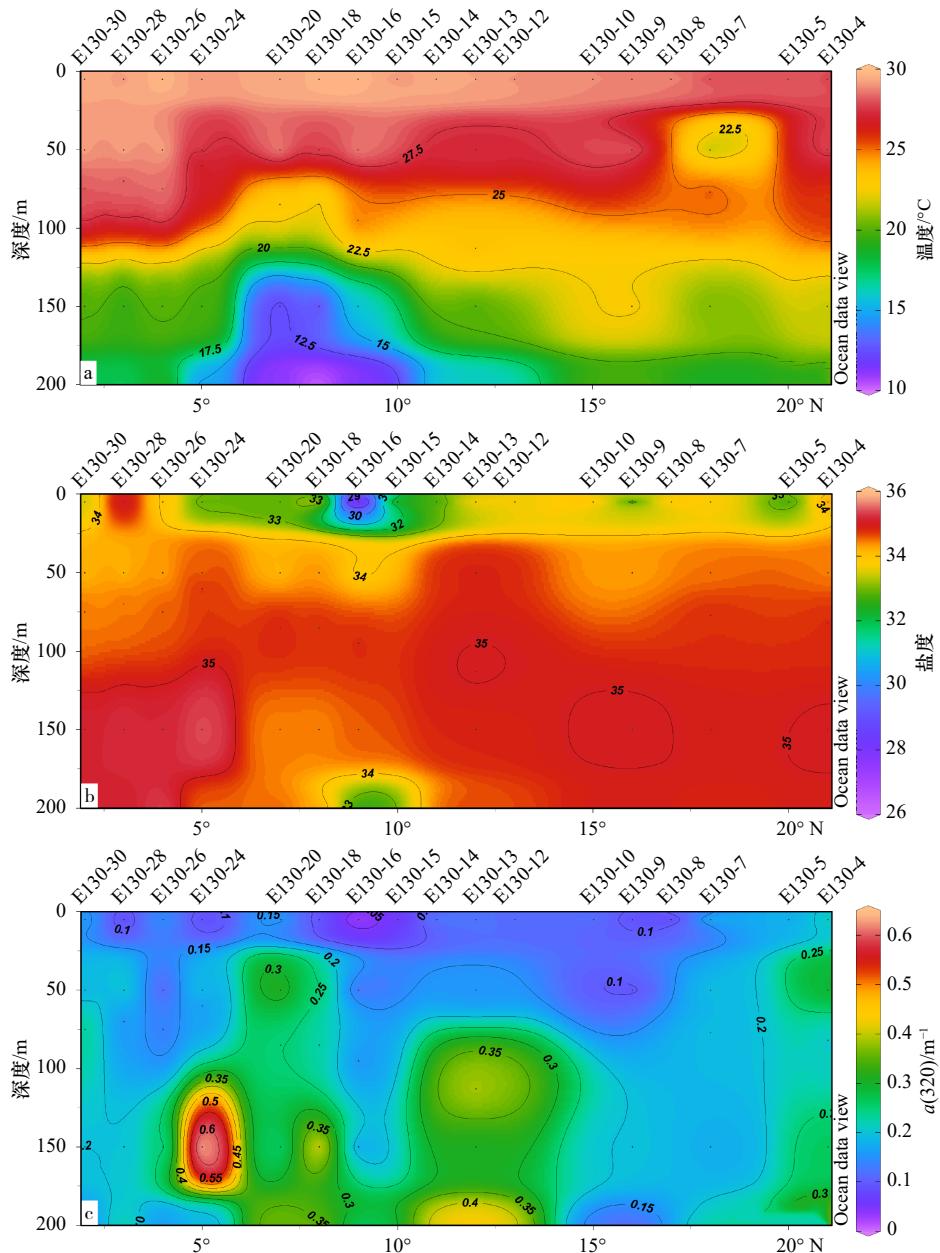
0.112 nm⁻¹ 之间, 平均值为(0.035±0.009) nm⁻¹, 具有表层较高、75 m 以下较低的特征, 表明研究海域表层 CDOM 分子量较小, 75 m 以下 CDOM 分子量较大。 del Vecchio 和 Blough^[28] 发现海洋中 $S_{275-295}$ 在 0.02~0.03 nm⁻¹ 范围内, 而西太平洋海域 $S_{275-295}$ 平均值高于此数值范围, 说明研究海域有机质具有明显海源性特征。在研究区域上层水体中, $a(320)$ 在 50 m 以浅水体相对较低, 但该水层 $S_{275-295}$ 较高、海水温度高于 25°C, 推测是由于太阳辐射使现场生产的 CDOM 发生较强的光漂白降解所致^[28]。 $S_{275-295}$ 在站位 E130-16(9°N) 表层出现最高值, 而 $a(320)$ 最低、温度最高, 可能由于此站位 CDOM 的光降解程度更为剧烈。 $a(320)$ 在站位 E130-24 的 150 m 水层上下出现最高

值, $S_{275-295}$ 相应最低, 说明分子量最大, 可推测该处存在 CDOM 的再生产或积累作用。

3.2 FDOM 的荧光光谱特征

3.2.1 荧光组分特征

对研究区域 FDOM 的三维荧光光谱进行平行因子分析, 鉴别出两种荧光组分如表 1 所示。与文献进行对比可知: 分别为类酪氨酸组分 C1 和类腐殖质组分 C2。C1 峰对应的激发/发射波长为(270(225) nm/310 nm)与类酪氨酸 B 峰相似^[30-31], 属于典型的类蛋白组分, 主要来源于微生物降解或生物残骸^[29]。C2(290 nm/410 nm) 峰为海洋类腐殖质, 也称为“M”荧光团^[29], 在太平洋^[14]和大西洋海湾^[34]中已经观测到, 其主要与海洋微生物对有机物的降解有关^[30]。



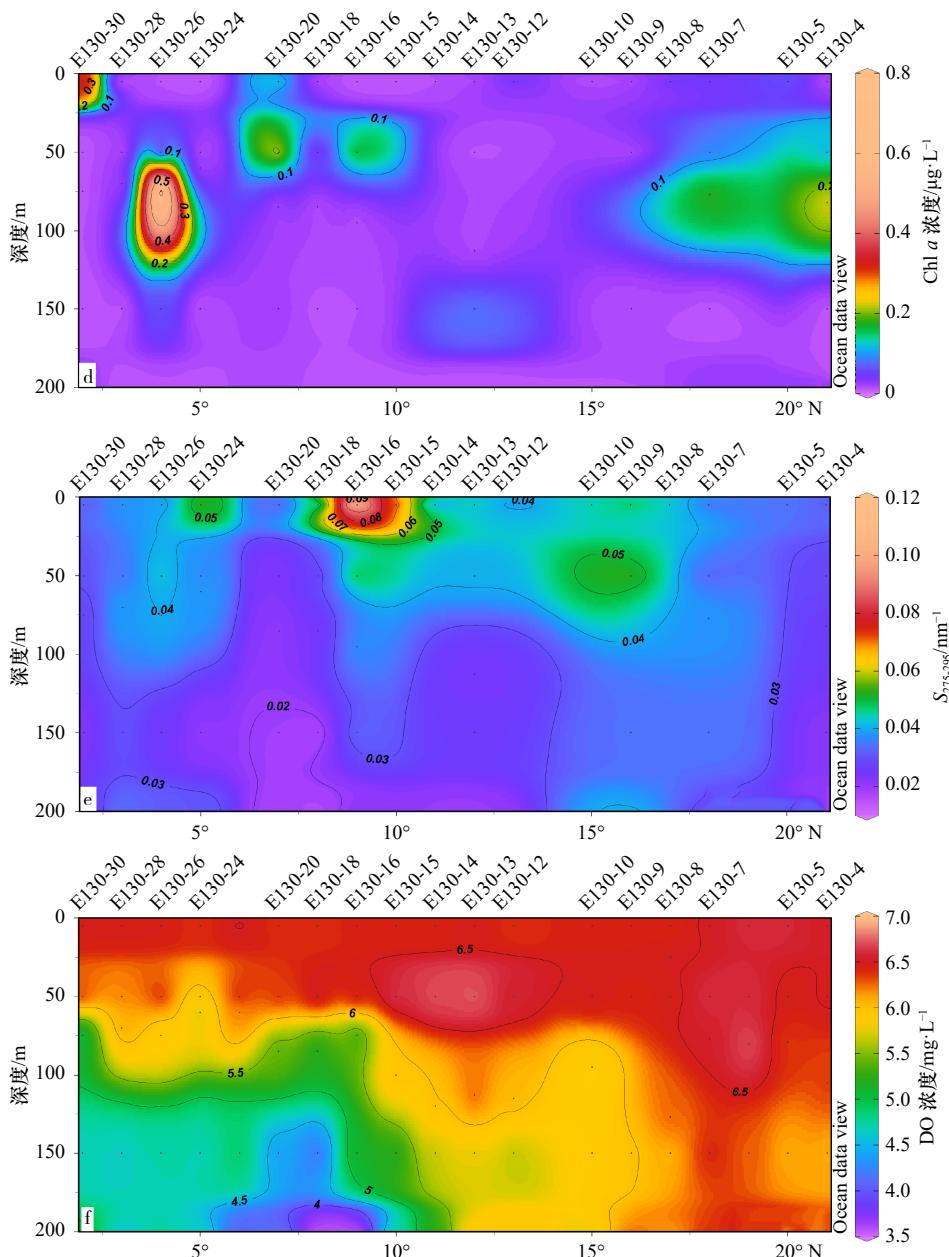
图 2 西太平洋上层水体温度、盐度、 $\alpha(320)$ 、Chl α 浓度、 $S_{275-295}$ 、DO 浓度的分布

Fig. 2 Distribution of temperature, salinity, $\alpha(320)$, Chl α concentration, $S_{275-295}$, DO concentration in the upper waters of the western Pacific Ocean

表 1 西太平洋上层水体 FDOM 的主要荧光组分

Table 1 Principle fluorescent component of FDOM in the upper waters of the western Pacific Ocean

组分	最大激发/发射波长	荧光组分类型	相似荧光峰和参考文献
C1	270(225)/310	类酪氨酸(B)	B: 275 nm/310 nm ^[29] B: (265~280 nm)/(293~313 nm) ^[30] B1: (225~237 nm)/(309~321 nm) ^[31] B2: 275 nm/310 nm ^[31]
C2	290/410	海洋类腐殖质(M)	M: (290~310 nm)/(370~410 nm) ^[29] C4: 290 nm/405 nm ^[32] C2: 235(300) nm/404 nm ^[33]

3.2.2 FDOM 荧光组分的分布特征

上层水体中两种荧光组分的荧光强度分布如图 3 所示, 类酪氨酸 C1 的荧光强度范围为 0.000~0.036 00 R.U., 平均值为 (0.0089 ± 0.00940) R.U.。海洋类腐殖质 C2 的荧光强度范围为 0~0.016 0 R.U., 平均值为 (0.0056 ± 0.0046) R.U.。C1 的平均荧光值高于 C2。类酪氨酸 C1 在棉兰老冷涡处附近(E130-20 站位)出现较强的荧光强度(图 3a), 可能因为棉兰老冷涡所伴随的上升流将较深处的营养物质带至上层水体^[4, 26], 促进浮游植物的生产活动并使 Chl *a* 浓度升高, 说明 C1 与浮游植物的生产活动有关; 75 m 水深以下水温较低($<25^{\circ}\text{C}$), 光照较弱, Chl *a* 浓度、DO 浓度均相对较低(图 2d, 图 2f), 说明浮游植物活性较弱, C1 在

该水体荧光值较高可能受微生物利用棉兰老冷涡-上升流携带的营养物质进行生物活动的影响^[11]。结果表明棉兰老冷涡-上升流所带来的营养物质促进浮游植物生产和微生物活动, 同时促进类酪氨酸 C1 产生。

如图 3b 所示垂直方向上, 类腐殖质 C2 在 100~200 m 水层较高(除 7°N 附近), 表层较低, 可能因为表层较强的太阳辐射促进海水 FDOM 发生光化学降解^[4]。Chl *a* 浓度与 C2 荧光值的分布没有相关性(表 2), Rochelle-Newall 和 Fisher^[35]研究表明, 海洋类腐殖质荧光物质不来源于海洋浮游植物, 源于细菌生物量的增加。另外, 类腐殖质 C2 在 E130-4 站位出现最高荧光值(图 3b), 此站位位于黑潮源区^[16, 36], 具有较明显的高温、高盐特征(图 2a, 图 2b)。故 C2 可能来源于

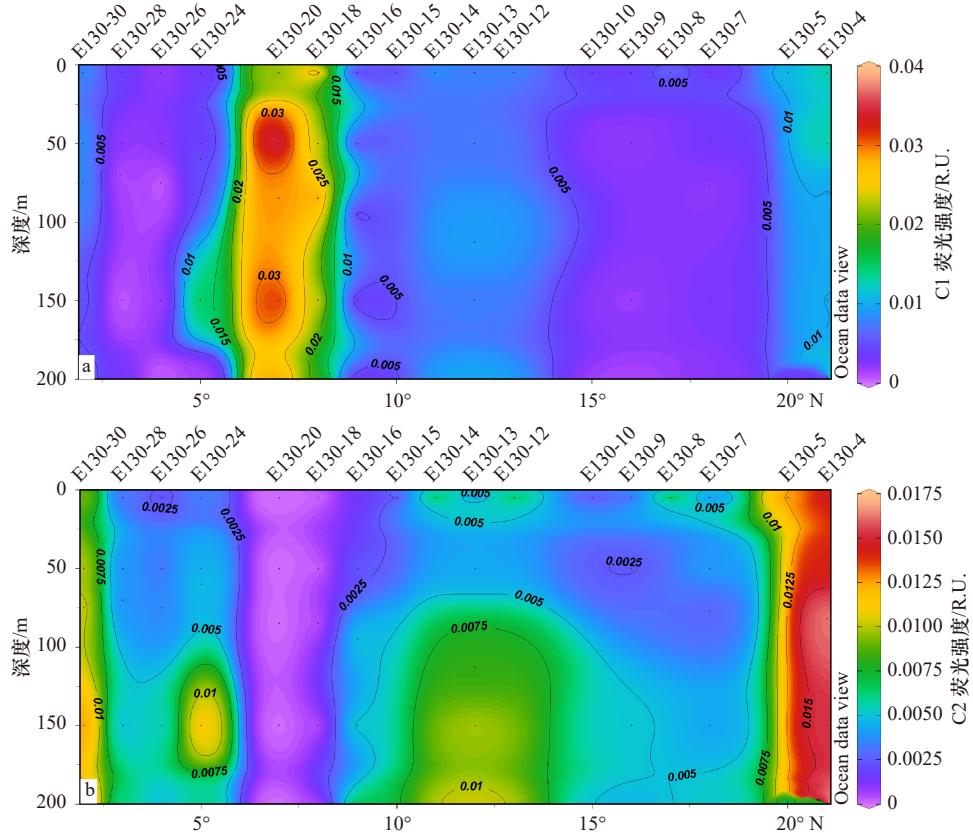


图 3 西太平洋上层水体中 C1 和 C2 荧光强度的分布

Fig. 3 Distribution of C1 and C2 fluorescence intensity in the upper waters of the western Pacific Ocean

表 2 西太平洋上层水体 a(320) 和荧光组分与温度、盐度、DO 浓度、Chl *a* 浓度、营养盐的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of a(320) and fluorescent components with temperature, salinity, DO concentration, Chl *a* concentration, and nutrients in the upper waters of the western Pacific Ocean

	温度	盐度	DO	Chl <i>a</i>	NO_3^- -N	NH_4^+ -N	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
a(320)	-0.557**	0.378**	-0.451**	-0.071	0.482**	0.018	0.457**	0.389**
C1	-0.178	0.056	-0.189	-0.021	0.430**	0.312*	0.236	0.287*
C2	-0.031	0.197	0.059	0.023	-0.205	-0.190	-0.128	-0.198

注: *表示显著相关($p < 0.05$), **表示极显著相关($p < 0.01$)。

黑潮在流经吕宋岛东侧暖涡所带来的东南、北向流交替而产生的海洋类腐殖质^[16]。

3.3 CDOM 的光化学降解

3.3.1 CDOM 的光降解

为更好地了解 CDOM 在光化学降解过程中的组成成分及性质的变化规律, 同样选取吸收系数 $a(320)$ 作为研究对象。在 E130-30 站位采集的表层水样可能已经在海洋中发生过光降解, 但在实验室进行光照模拟实验发现 CDOM 仍能发生剧烈光降解, 如图 4a 所示。 $a(320)$ 在光照 60 h 后吸收系数从开始的 0.063 m^{-1} 下降到 0.010 m^{-1} 。 $a(320)$ 在前 12 h 降解速率很快, 降解到初始的 60.9%。 $a(320)$ 从 12~48 h 一直逐渐增加, 可能是因为前 12 h 降解较快, 生成大量的低分子 DOM, 在光诱导下这些低分子量有机物会发生合成作用^[37], 使 CDOM 逐渐升高在 48 h 时达到最大。但随光照时间的增加, 由光诱导作用合成的 CDOM 会逐渐降解, 到 60 h 时 CDOM 下降为 0.01 m^{-1} 。而对照组即暗处理在相同的实验条件下, 吸收系数基本上保持不变, 可以说明实验过程中 $a(320)$ 的减少是因为光降解引起的。由图 4b 可知, $S_{275-295}$ 在前 12 h 逐

渐增加, 之后逐渐下降, 到 48 h 出现最低值(0.039 nm^{-1}), 最后又逐渐增加, 到 60 h 出现最高值为 0.067 nm^{-1} 。结果表明, 光降解中 $a(320)$ 减小, $S_{275-295}$ 会增加, 说明光降解导致 CDOM 分子量降低。在整个光照实验中, 考虑暗处理对 $S_{275-295}$ 的影响后, 光辐射下发生的光化学反应使 $S_{275-295}$ 增加 45%。

由图 5a 发现, 在光照 24 h 和 48 h 时, 吸收系数在 $400\sim500 \text{ nm}$ 波长范围内有所升高, 说明这两个时间段可能生成了中间产物^[38]。在 60 h 时, 吸收系数在 $400\sim500 \text{ nm}$ 波长范围内趋近于 0, 表明随光照时间增加, CDOM 发生剧烈光降解。从图 5b 可以看出不同波长处吸收值的损失速率不同, 光照 60 h 后, UV-B 波段 ($280\sim320 \text{ nm}$) (吸收系数损失的平均值为 $(0.24\pm0.077) \text{ m}^{-1}$) 较 UV-A 波段 ($320\sim400 \text{ nm}$) ($(0.12\pm0.028) \text{ m}^{-1}$) 损失多, 在可见光 ($400\sim550 \text{ nm}$) 范围内吸收系数的损失速率很小 ($(0.062\pm0.0094) \text{ m}^{-1}$), 表明 CDOM 在光降解过程中紫外区吸收值的降解更加显著。郭卫东和程远月^[39] 在研究天然日光照射下九龙江口 CDOM 的光降解中和李奕洁^[38] 在夏季长江口的光降解行为研究均表明, CDOM 的光降解主要发生在

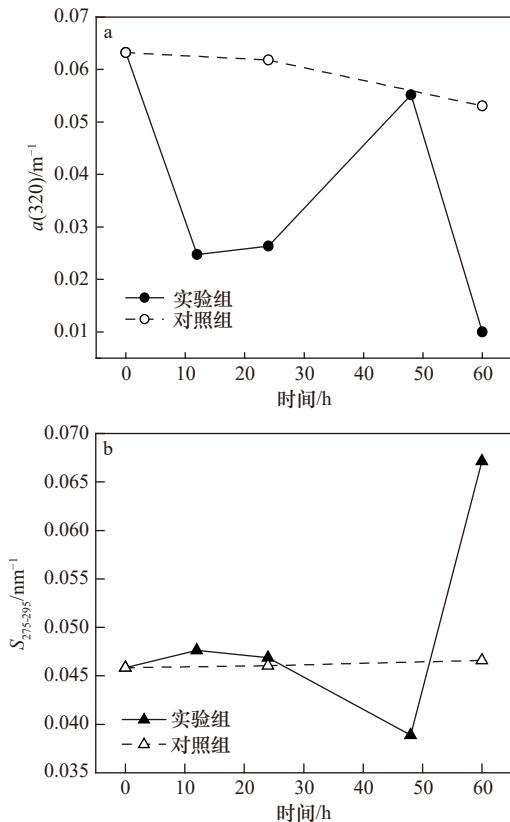


图 4 $a(320)$ 和 $S_{275-295}$ 在 E130-30 站位随光照时间的变化曲线

Fig. 4 Variation curve of $a(320)$ and $S_{275-295}$ at the E130-30 during irradiation time

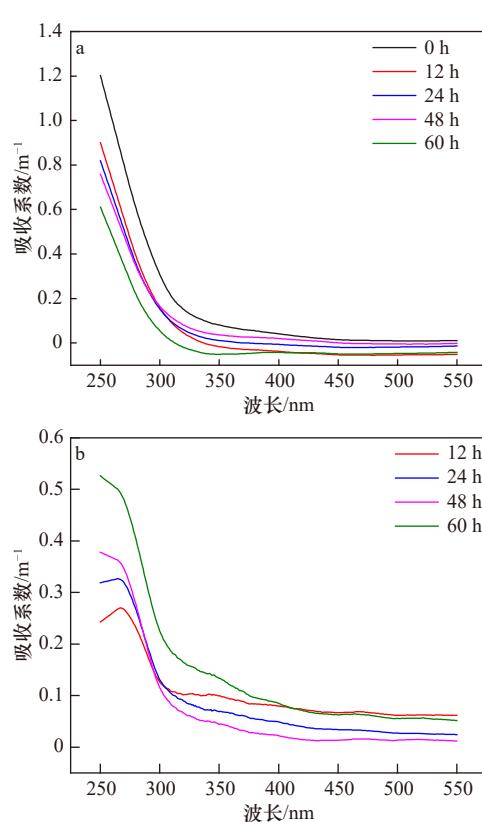


图 5 CDOM 的特征吸收光谱(a)和吸收损失光谱(b)的变化曲线

Fig. 5 Variation curve of characteristic absorption spectrum (a) and absorption loss spectrum (b) of CDOM

紫外区,且吸收系数随波长增大呈指数减小。

3.3.2 FDOM 的光降解

类酪氨酸 C1 和海洋类腐殖质 C2 荧光组分的光降解行为如图 6 所示。由图可知光照 60 h 后,C1 和 C2 分别降解 97.5% 和 53.3%。其中 C1 在前 12 h 降解速率最快,降解到初始的 85.9%;C2 降解速率较慢,到 12 h 仅降解 12.3%。说明类酪氨酸组分更易发生光降解,且光降解程度大于海洋类腐殖质组分。目前光化学研究已有类似的结果,如 Helms 等^[40]在光照 68 d 后发现酪氨酸荧光(峰 B)的光降解程度更大;Zhu 等^[41]在研究长江口及邻近海域时表明类酪氨酸荧光是一种中间体,易受光降解影响;对于海源类腐殖质不易发生光化学降解可能因为芳香性较低^[27, 38]。而暗处理即对照组在相同的实验条件下,两类荧光组分的荧光强度与初始值相比变化都不大,说明实验中 CDOM 荧光强度的损失是由光降解引起的。

综上所述,通过对光模拟实验中吸收系数和荧光光谱随辐照时间变化趋势的研究,能进一步解释西太平洋上层水体的分布特征。西太平洋上层水体表层 $a(320)$ 显示 CDOM 相对浓度较低, $S_{275-295}$ 相对较高,与光模拟实验中 $a(320)$ 减小、 $S_{275-295}$ 增大变化趋势相一致,表明西太平洋表层水体 $a(320)$ 较低是由于光降解的作用。在光降解模拟实验中 C1 易发生光降解,且光降解程度大于 C2,可以进一步解释 C1 在纬度方向上(除 7°N 以外)有较低的荧光强度与其易发生光化学降解有关;C2 光降解速率相对较慢,在表层较低与受到强太阳辐射发生光降解有关。这些结果表明光降解是西太平洋海域 CDOM 的重要去除途径。

4 结论

为进一步了解西太平洋溶解有机物的生物地球化学过程,本文对 2018 年秋季西太平洋 130°E 断面上层水体 CDOM 吸收和荧光光谱的分布特征、及光降解实验过程相应参数变化进行研究,可以得出如下结论:

(1) 西太平洋上层水体 CDOM 的吸收系数 $a(320)$ 在表层相对较低,主要与 CDOM 的光漂白去除有关;在 100~200 m 水层较高与次表层的生物活动有关。

参考文献:

- [1] Mayer L M. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis—a comment[J]. Marine Chemistry, 1995, 49(2/3): 123–126.
- [2] Andrew A A, del Vecchio R, Subramaniam A, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the equatorial Atlantic Ocean: optical properties and their relation to CDOM structure and source[J]. Marine Chemistry, 2013, 148: 33–43.

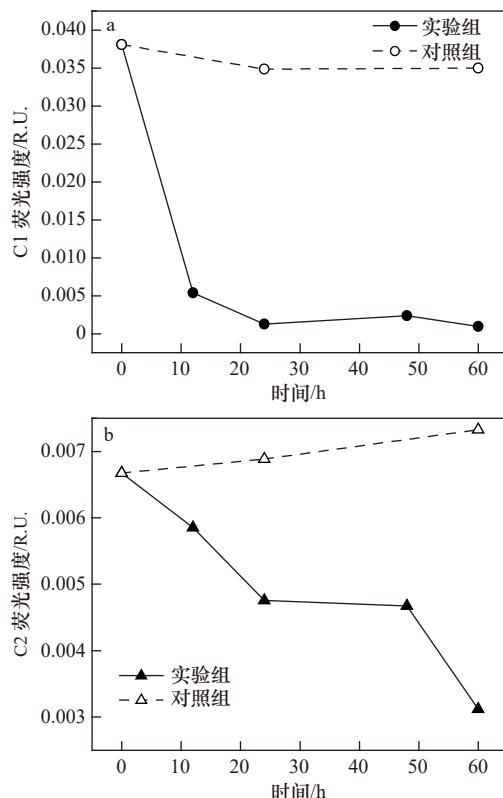


图 6 C1 和 C2 荧光组分的光降解曲线

Fig. 6 Photodegradation curves of C1 and C2 fluorescent components

$a(320)$ 与 Chl a 高值区的空间位置不一致,可能与海洋浮游植物在生长期新产生的溶解有机物在表层和真光层易发生光降解有关。

(2) 利用三维荧光光谱—平行因子分析技术对 FDOM 进行三维荧光分析,得到两种荧光组分,类酪氨酸组分(C1)和海洋类腐殖质组分(C2)。C1 主要源于棉兰老冷涡-上升流所带来的营养物质对浮游植物生产活动和微生物活动的促进作用;C2 主要源于黑潮所带来的海洋类腐殖质的输入。

(3) 光化学降解实验发现,CDOM 吸收值的损失主要发生在紫外波段。光照 60 h 后,C1 和 C2 分别降解 97.5% 和 53.3%,说明类酪氨酸组分相较于海洋类腐殖质组分更易发生光降解。通过对光模拟实验中吸收系数和荧光光谱随辐照时间变化的研究,能进一步解释西太平洋上层水体的分布特征,还表明光降解是 CDOM 的重要去除途径。

- [3] Guo Weidong, Yang Liyang, Hong Huasheng, et al. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 124(1/4): 125–133.
- [4] Wang Chao, Guo Weidong, Li Yan, et al. Hydrological and biogeochemical controls on absorption and fluorescence of dissolved organic matter in the northern South China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2017, 122(12): 3405–3418.
- [5] 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.
- [6] Yamashita Y, Tanoue E. In situ production of chromophoric dissolved organic matter in coastal environments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(14): L14302.
- [7] Nelson N B, Siegel D A. Chromophoric DOM in the open ocean[M]//Hansell D A, Carlson C A. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Amsterdam: Elsevier, 2002: 547–554.
- [8] 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.
- [9] Mopper K, Zhou Xianliang, Kieber R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle[J]. *Nature*, 1991, 353(6339): 60–62.
- [10] Kim C, Nishimura Y, Nagata T. Role of dissolved organic matter in hypolimnetic mineralization of carbon and nitrogen in a large, monomictic lake[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(1): 70–78.
- [11] Wetzel R G, Hatcher P G, Bianchi T S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(8): 1369–1380.
- [12] Fine R A, Lukas R, Bingham F M, et al. The western equatorial Pacific: a water mass crossroads[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99(C12): 25063–25080.
- [13] 李俊磊, 孙晓霞, 张文静, 等. 2014年冬季西太平洋浮游植物光合作用特征[J]. 海洋与湖沼, 2016, 47(5): 935–944.
Li Junlei, Sun Xiaoxia, Zhang Wenjing, et al. Photosynthetic characteristics of phytoplankton in the western Pacific in winter 2014[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2016, 47(5): 935–944.
- [14] Yamashita Y, Tanoue E. Basin scale distribution of chromophoric dissolved organic matter in the Pacific Ocean[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(2): 598–609.
- [15] 王泽华, 邹立, 陈洪涛, 等. 西太平洋冬季上层水体有色溶解有机物的分布和转化特征[J]. 海洋学报, 2018, 40(10): 180–189.
Wang Zehua, Zou Li, Chen Hongtao, et al. Distribution and transformation of CDOM in the upper waters of the western Pacific Ocean in winter 2015–2016[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(10): 180–189.
- [16] 李琦. 北太平洋低纬度西边界流的时空特征和变异规律研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2009.
Li Qi. Temporal and spatial characteristics and variation laws of the North Pacific Low Latitude West Boundary Currents[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, China Academy of Sciences, 2009.
- [17] 李元龙. 热带西太平洋温跃层水团时空特征及中小尺度海洋过程的作用[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2012.
Li Yuanlong. Spatial and temporal variations of thermocline water masses in the western tropical Pacific Ocean and the effect of meso-scale and finescale oceanic processes[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, China Academy of Sciences, 2012.
- [18] 翟方国, 胡敦欣, 王庆业. 哈马黑拉涡旋的季节变异研究[J]. 海洋科学, 2013, 37(11): 85–94.
Zhai Fangguo, Hu Dunxin, Wang Qingye. Study on the seasonal variability of the Halmahera Eddy[J]. *Marine Sciences*, 2013, 37(11): 85–94.
- [19] 马海平. 黄海、东海海域有色溶解有机物(CDOM)的分布特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Ma Haiping. The study on characteristics and bistruction of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yellow Sea and the East China Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [20] 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.
- [21] Carder K L, Steward R G, Harvey G R, et al. Marine humic and fulvic acids: their effects on remote sensing of ocean chlorophyll[J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, 34(1): 68–81.
- [22] 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.
- [23] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89(1/4): 15–36.
- [24] Bahram M, Bro R, Stedmon C, et al. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation[J]. *Journal of Chemometrics*, 2006, 20(3/4): 99–105.
- [25] Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 38(2): 149–171.
- [26] 冷晓云, 杨阳, 孙军, 等. 夏季南海西部中尺度物理过程对营养盐和叶绿素 a 分布特征的影响[J]. 海洋学报, 2016, 38(4): 66–75.
Leng Xiaoyun, Yang Yang, Sun Jun, et al. Mesoscale physical processes on the effects of distribution of nutrients and chlorophyll a in the

- western South China Sea in summer[J]. *Haiyang Xuebao*, 2016, 38(4): 66–75.
- [27] Zhu Wenzhuo, Zhang Jing, Yang Guipeng. Mixing behavior and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in the Changjiang River Estuary and the adjacent East China Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018, 207: 422–434.
- [28] 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.
- [29] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325–346.
- [30] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3/4): 255–271.
- [31] Bridgeman J, Bieroza M, Baker A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2011, 10(3): 277–290.
- [32] Chari N V H K, Sarma N S, Pandi S R, et al. Seasonal and spatial constraints of fluorophores in the midwestern Bay of Bengal by PARAFAC analysis of excitation emission matrix spectra[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2012, 100: 162–171.
- [33] Yao Xin, Zhang Yunlin, Zhu Guangwei, et al. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 145–155.
- [34] Luciani X, Mounier S, Paraquetti H H M, et al. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices[J]. *Marine Environmental Research*, 2008, 65(2): 148–157.
- [35] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77(1): 7–21.
- [36] 刘子琳, 陈忠元, 周蓓锋, 等. 黑潮源区及其邻近海域叶绿素 a 浓度的季节分布[J]. *海洋湖沼通报*, 2006(1): 58–63.
Liu Zilin, Chen Zhongyuan, Zhou Beifeng, et al. The seasonal distribution of the standing stock of phytoplankton in the source area of the Kuroshio and adjacent areas[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2006(1): 58–63.
- [37] Zhu Wenzhuo, Yang Guipeng, Zhang Honghai. Photochemical behavior of dissolved and colloidal organic matter in estuarine and oceanic waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607–608: 214–224.
- [38] 李奕洁. 长江口及邻近海域溶解有机物光化学降解行为研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
Li Yijie. Study on the photodegradation of dissolved organic matter in the Yangtze Estuary and its adjacent sea[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [39] 郭卫东, 程远月. 天然日光辐照下河口区CDOM的光化学降解[J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1463–1468.
Guo Weidong, Cheng Yuanyue. Photodegradation of chromophoric dissolved organic matter from Jiulong River Estuary under natural solar radiation[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(6): 1463–1468.
- [40] Helms J R, Stubbins A, Perdue E M, et al. Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 155: 81–91.
- [41] Zhu Wenzhuo, Zhang Honghai, Zhang Jing, et al. Seasonal variation in chromophoric dissolved organic matter and relationships among fluorescent components, absorption coefficients and dissolved organic carbon in the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 180: 9–23.

Distribution and photodegradation behavior of CDOM along 130°E in the western Pacific Ocean

Liu Ke^{1,2}, Yang Lin^{1,2}, Yang Guipeng^{1,2}, Zhang Jing^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Photochemical properties and photochemical degradation of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) were investigated in the upper water of the western Pacific Ocean during the autumn in 2018. The results showed that the absorption coefficient $\alpha(320)$ of CDOM ranged from 0.025 m^{-1} to 0.64 m^{-1} , with an average of $(0.20 \pm 0.08) \text{ m}^{-1}$. The $\alpha(320)$ showed relatively lower values in the surface water, which was mainly related to the photobleaching removal of the surface CDOM. The higher values of $\alpha(320)$ were observed in the 100–200 m water lay-

ers, which was mainly related to the biological production in the subsurface layer. The tyrosine-like component C1 and the marine humic-like component C2 were identified by FDOM excitation/emission matrix spectroscopy and a parallel factor analysis. The production of C1 was mainly originated from the production of phytoplankton and the degradation of microorganisms, while C2 was mainly originated from the input of the marine humic brought by Kuroshio. Moreover, the absorption loss spectra of CDOM indicated that the UV radiation was responsible for the photodegradation of CDOM. The tyrosine-like component was more susceptible to photodegradation than the marine humic-like component. The results also indicated that photodegradation was the important removal route of CDOM in the western Pacific Ocean.

Key words: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); upper water; absorption coefficient; fluorescence spectrum; photodegradation; western Pacific Ocean