

# 长江口外颗粒有机碳及光合色素在不同 溶氧水平下早期降解速率研究

朱卓毅 张 经 吴 莹 张莹莹 林 晶 季 倩

(华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室 上海 200062)

**提要** 有机质降解是低氧形成的重要原因。长江口外的低氧近几十年来日趋恶化,引起了大量学者关注,但现场有机质降解及相关的耗氧速率还鲜见报道。本研究通过人工控制体系溶氧(DO)水平,于2006年10月在曾经出现低氧的长江口外近海进行现场有机质降解培养实验,以模拟有机质在沉降进入近底层水后早期(9天)内的生物地球化学过程,估算有机碳降解速率和耗氧速率。培养实验表明,有机质在几天内即可出现明显的降解,并伴随体系pH的下降和细菌、病毒的增加。体系溶氧对有机碳(POC)降解速率影响较大,POC在DO>95%条件下的降解速率是DO<50%条件下的5倍,分别为1.5 mmol/(m<sup>3</sup>·d)和0.3 mmol/(m<sup>3</sup>·d)。光合色素岩藻黄素(FUCO)和叶绿素a(Chl a)含量在9天内呈指数下降,其中80%的FUCO在9天内发生了降解。指数方程能较好地实现对观测数据的拟合,结果表明Chl a的半衰期为3—4天。不同溶氧条件下的结果表明低溶氧条件(DO<50%)下浮游植物更容易成为降解有机质的来源。根据POC降解速率估算得到长江口外溶氧消耗速率分别为82—91 mmol/(m<sup>2</sup>·d)(DO>95%条件)和27—30 mmol/(m<sup>2</sup>·d)(DO<50%条件),远高于深海氧通量和表层50 m南海的氧消耗通量;以此耗氧速率为基础,估算得到长江口外层化形成至发育出低氧的时间为50—150天。

**关键词** 低氧, 颗粒有机碳, 光和色素, 长江口, 降解实验, 耗氧速率

**中图分类号** P734

河口和近海的低氧现象,对生态系统具有严重破坏性并且可能改变物质的生物地球化学循环过程,受到广泛关注(Diaz *et al*, 2008)。长江口外的低氧问题近几十年来总体呈现恶化趋势,有报道指出其面积已经达到13700 km<sup>2</sup>(Li *et al*, 2002),与广受关注的墨西哥湾低氧区16700 km<sup>2</sup>(Turner *et al*, 2008)形成对比,因而受到越来越多的关注(Li *et al*, 2002; Wei *et al*, 2007; 张莹莹等, 2007; Wang, 2009)。一般认为,过剩的有机质在底层水的降解过程消耗大量溶解氧,是造成低氧的重要因素(Diaz, 2001; 石晓勇等, 2005; Wei *et al*, 2007)。近几十年来长江输送的营养盐水平不断升高,促进了浮游植物的生长和水华/赤潮事件

的发生(徐兆礼, 2009)。旺盛的现场生产等因素势必造成底层水体大量有机质的输入,是长江口附近发生低氧的重要原因(Li *et al*, 2002; 张莹莹等, 2007; Wang, 2009)。

尽管大量研究关注有机质降解与长江口外低氧的关系,但进行有机质降解和相应耗氧速率的研究却鲜见报道。在这样的背景下,通过模拟现场有机质降解培养实验,获得有机碳的早期降解速率,结合与有机碳来源密切相关的浮游植物光合色素在水体中的早期降解速率,不仅能够帮助我们定量化深入探讨低氧的产生过程与机理,还可以为今后进一步的观测、预报和治理低氧问题积累基础资料。

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目,2006CB400601号;上海市科委重大基础研究项目,07DJ14003号。朱卓毅,助理研究员, E-mail: zhu.zhuoyi@163.com

收稿日期: 2011-04-04, 收修改稿日期: 2012-08-06

## 1 材料与方法

现场有机质降解培养实验于 2006 年 10 月在“北斗”号上进行。培养用的有机质为浮游植物拖网垂直拖网获得的浮游植物样品,取自 H3-2 和 H3-32 两个站位;培养用的海水则用 H3-3 站位的近底层海水。H3-2, H3-32 和 H3-3 站位均选取在 2006 年 8 月份曾出现低氧的海域(张莹莹等, 2007), 如图 1 中阴影部分显示。浮游植物拖网样品和近底层海水在采集后均立刻用 200 $\mu$ m 筛绢过滤, 以除去浮游动物的影响。降解实验培养桶先用盐酸清洗, 再用 Milli-Q 水洗净, 然后用黑色胶布以避光。整个实验过程中, 培养体系的温度控制在(24 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C, 与 8 月份底层水温平均 21 $^{\circ}$ C 形成对比。由于温度是影响色素降解的重要因素, 因此培养体系在全流程中将温差控制在 1 $^{\circ}$ C 之内。

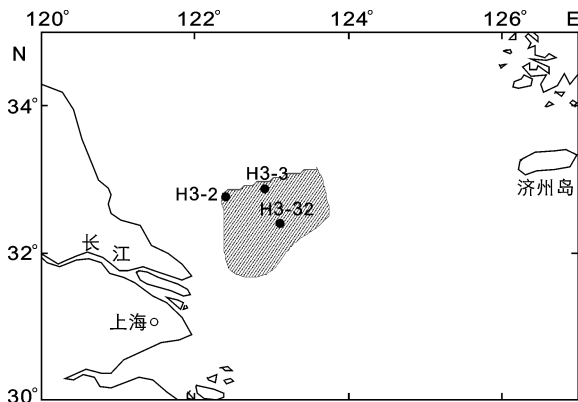


图 1 降解实验涉及站位示意图(阴影为 2006 年 8 月出现低氧的区域)

Fig.1 Concerned station in the degradation experiment (gray area indicates the hypoxic zone in Aug. 2006)

浮游植物拖网样品采集后先在黑暗处 4 $^{\circ}$ C 保存约 24h, 之后取出并均匀化, 然后立刻分别加入底层海水中并密封以开始培养实验。培养实验分为两组: 一组为低溶氧组, 如果体系溶解氧较高则向体系通以高纯氮气, 维持体系的溶解氧(DO)在整个培养期间均低于 50%; 另一组为高溶氧组, 培养过程中保持 DO>95%。各组均做 3 个平行样, 且以一个不加浮游植物的底层海水培养作为对照(以下简称空白)。

培养实验时间为 10 月 5 日至 10 月 13 日。分别在第 1 天(刚加完浮游植物后), 第 1.5 天, 第 2 天, 第 3 天, 第 4 天, 第 5 天, 第 6 天, 第 7 天, 第 9 天采样, 大部分采样时间安排在夜间以尽量减少光照影响。分析参数包括颗粒有机碳和颗粒态氮(POC、PN)、浮游

植物光合色素、流式细胞术(FCM)分析; 同时进行 DO 和 pH 的测定。

在现场, POC、PN 与色素分别用事先 500 $^{\circ}$ C 灼烧 5 h 的 GF/F 膜低压过滤, 滤膜对折后用铝箔包裹, 然后 -20 $^{\circ}$ C 保存; FCM 样品则先加入多聚甲醛(终浓度 1%), 混匀后在黑暗中固定 15min, 然后液氮保存。每次 DO 的测定均在取样之前进行, 且采用虹吸的方法以避免扰动。在实验室, POC、PN 用元素分析仪(Vario EL III)测定, 以重复测定计算得到的测定精密度优于 6%, 其中 POC 样品在测定前先用盐酸处理以除去无机碳; FCM 样品用流式细胞仪(Becton Dickinson, San Jose)测定, 分析项目包括细菌(Bact)、病毒(Virus)、聚球藻(Syne)、微微型真核浮游植物(Euk)和微型真核浮游植物(Nano)共计 5 种。光合色素(共计 12 种, 详见表 1)则用 Zapata 等人的方法(Zapata *et al.*, 2000), 将样品用甲醇萃取后用 HPLC 分析。样品均在 1 个月内分析完毕。

表 1 本研究分析的 12 种浮游植物光合色素及在文中的缩写  
Tab.1 12 phytoplankton pigments concerned in this study and their abbreviations

光合色素	本文缩写
Chlorophyll <i>a</i>	Chl <i>a</i>
Chlorophyll <i>b</i>	Chl <i>b</i>
19'-Butanyloxyfucoxanthin	BUT
Alloxanthin	ALLO
Diadinoxanthin	DIAD
Fucoxanthin	FUCO
Lutein	LUT
Neoxanthin	NEO
Peridinin	PER
Prasinolaxanthin	PRA
Violaxanthin	VIO
Zeaxanthin	ZEA

## 2 结果

所有参数在培养期间的始、末值均列于表 2 中。

整个实验过程低溶氧组 DO 在 30%—50%之间, 绝对含量为 2—4 mg/L, 高溶氧组 DO 均在 95%以上 (DO>6.5 mg/L)。培养体系的 pH 在实验过程中逐渐下降, 且高溶氧组 pH 普遍较低溶氧组 pH 低。高溶氧组的 pH 从初始的 8.13 逐渐下降到 9 天后的 8.03, 低溶氧组则从 8.22 下降到 8.16(图 2, 表 2)。

POC 浓度在培养实验过程中逐渐下降。高溶氧组

表 2 降解实验主要参数的始、末值  
Tab.2 Initial and final value of the parameters in the degradation experiment

项目	单位	采样时间(低溶氧组)		采样时间(高溶氧组)	
		第 1 天	第 9 天	第 1 天	第 9 天
pH		8.22	8.16	8.13	8.03
Chl <i>a</i>	μg/L	0.8	0.3	1.0	0.3
FUCO	μg/L	1.0	0.5	1.4	0.3
POC	μmol/L	20.7	18.0	28.6	16.3
PN	μmol/L	4.23	4.13	4.03	4.23
C/N		5.65	5.32	8.58	4.78
Bact	×10 <sup>3</sup> 个/ml	908	1281	896	1130
Virus	×10 <sup>3</sup> 个/ml	1743	2530	2399	2405
Syne	×10 <sup>2</sup> 个/ml	166	0.8	100	0.8
Euk	×10 <sup>2</sup> 个/ml	29	0.08	24.8	0.05
Nano	×10 <sup>2</sup> 个/ml	73	19	81	38

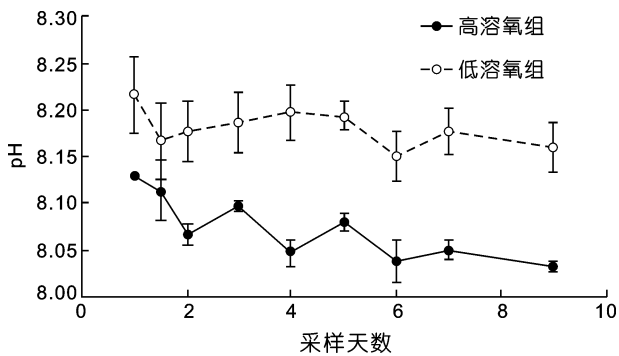


图 2 实验体系 pH 随时间的变化趋势图

Fig.2 Variation of pH during the degradation experiment

的 POC 从初始的 28 μmol/L 下降到最后的 17 μmol/L; 低溶氧组则变化较小, 从初始的 20 μmol/L 变化为 9 天后的 18 μmol/L。POC 百分含量(POC%)在实验初期有明显的下降趋势, 高溶氧组的 0.51% 在半天后下降为 0.37%, 在实验后期 POC% 存在一定波动但变化较小, 且高溶氧组变化大于低溶氧组变化(图 3)。无论溶氧条件高低, PN 含量在培养实验前后几乎没有变化, 一直在 4.0—4.2 μmol/L。由于 POC 的下降, 因此 C/N 比值(摩尔比)在实验后期较初期明显下降, 特别是高溶氧条件, C/N 比值从 8.58 下降为 4.78(表 2)。

Chl *a* 和 FUCO 是培养样品的主要光合色素, 其余色素含量较低甚至低于检测限。色素含量在实验前后发生了明显的变化: 高溶氧组的 Chl *a* 从初始值 1.0 μg/L 下降到第 9 天的 0.3 μg/L; 低溶氧组的 Chl *a* 则从初始值 0.8 μg/L 下降到第 9 天的 0.3 μg/L(表 2)。其余光合色素也存在类似的下降。

流式细胞术检测结果表明浮游植物(即聚球藻+微微型真核浮游植物+微型真核浮游植物)密度在培养过程中迅速下降, 高溶氧条件下从初始的 205×10<sup>2</sup> 个/ml 下降为第 9 天的 39×10<sup>2</sup> 个/ml; 相应地, 低溶氧条件下的体系则从 268×10<sup>2</sup> 个/ml 下降到 20×10<sup>2</sup> 个/ml。细菌与病毒密度在培养过程中存在起伏, 但实验末期细菌和病毒密度均较初期有所增加(表 2)。

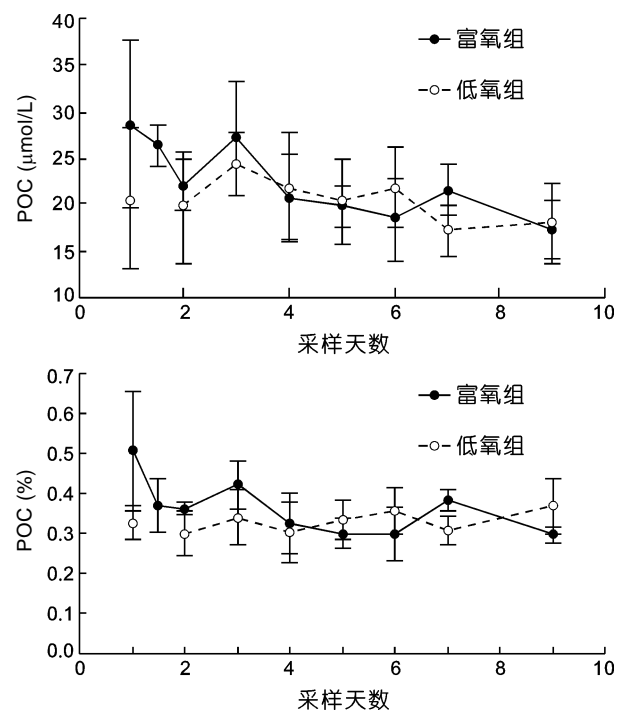


图 3 降解实验 POC 及 POC 含量(POC%)随时间变化趋势

Fig.3 Variation of POC and POC% during the degradation experiment

### 3 讨论

#### 3.1 培养实验过程讨论

体系在低溶氧条件下 pH 均比高溶氧条件下高。考虑到低溶氧条件需要在每次取样后注入氮气以维持溶氧水平,因此该过程可能同时将溶液中的二氧化碳排除,造成溶液二氧化碳—碳酸盐体系向生成二氧化碳的方向反应,即造成 pH 的升高。另一方面,不论哪种条件,体系 pH 在培养过程中逐渐下降,则有两种原因,一是加入的有机质发生了降解;二是体系内的生物(比如细菌)呼吸作用的贡献。

在整个培养过程的 9 天中,POC 含量在实验前后下降,但需要指出的是 PN 含量几乎没有变化,而 POC 的下降又造成 C/N 比值的下降(表 2)。由于异养细菌会优先利用溶解态氮(比如铵氮、游离氨基酸)(Middelburg *et al.*, 2000),因此在培养实验期间可能是溶解态氮被优先损耗而暂时保留了 PN,从而造成 C/N 比值的下降。

光合色素等不稳定化合物含量下降则更为明显(表 2),这与 FCM 技术检测到的浮游植物密度下降相呼应,说明浮游植物长期在黑暗环境下逐渐消亡,其体内的有机质,特别是不稳定的部分在几天内就可以发生明显降解,比如光合色素在高溶氧条件下几天内变为初始的 20%—30%(表 2)。在黑暗环境中,细菌等微生物和浮游植物对溶氧的利用为竞争关系,在高溶氧条件下,浮游植物由于能得到足够的溶氧所以可以维持更长的时间,与此同时,细菌等微生物作为浮游植物降解的重要因素之一,在高溶氧条件下厌氧菌不易生长,活动受到抑制也是浮游植物降解较慢的可能原因;在低溶氧条件下,通过硝化作用微生物同时还可以利用硝酸盐、硫酸盐等作为氧化剂,所以低溶氧条件下细菌,特别是厌氧菌在竞争中处于更有利的地位。尽管不能确定培养体系中厌氧菌的多少,但结果表明在低溶氧条件下细菌总量前后增加了 41%,而高溶氧条件下仅增加了 26%(表 2),病毒也有类似的趋势。

在长江口门外发生低氧的夏季,表层覆盖着高浊度的长江冲淡水,真光层往往不能覆盖近底层水。浮游植物及其产生的有机质在沉降进入近底层水后,基本处于黑暗环境,良好发育的层化则在一段时间内维持该种状况,在这种情况下,浮游植物只能维持很弱的新陈代谢,或者有一部分死亡。现场调查表明(Li *et al.*, 2002; 张莹莹等, 2007),低氧发生期间近底

层水体现为 pH 普遍较表层水更高,且具有较表层水更高的营养盐含量,同时我们也观测到 2006 年 8 月低氧期间近底层水有比表层水更低的 POC 和 C/N 比值(未发表结果)。显然,有机质的降解和营养盐在近底层水的再生,为异养生物提供了氮源,同时也使得细菌等在低氧环境下处于更有利的竞争地位。本模拟实验与上述生境相似,结果表明,无论溶氧水平高低,体系 pH 在几天内即开始下降,与此同时是细菌等微生物密度的增加和颗粒物 C/N 比值的下降。在黑暗环境中,作为河口常见的优势种硅藻,其特征色素 FUCO 在 9 天内降解了 80%;聚球藻和微微型真核浮游植物则基本消失(表 2)。

#### 3.2 主要光合色素降解速率

光合色素在沉积物中的早期成岩过程被研究较多(Bianchi *et al.*, 2002)。研究表明光合色素对光、化学氧化及微生物降解等因素敏感,浮游动物的摄食过程也是色素降解的重要原因。在沉积环境中,色素在水体中的降解是明显而迅速的。光合色素含量在沉积物中的降解一般随时间呈指数下降,满足以下方程(Stephens *et al.*, 1997):

$$y = y_0 e^{-kx} \quad (1)$$

其中  $t$  表示时间,  $y_0$  是有机物初始量,  $y$  则是  $t$  时间下的有机物的剩余量。以式(1)为基础,通过 ORIGIN 软件,可以实现对主要光合色素 FUCO 和 Chl  $a$  降解过程的拟合,结果显示,该指数方程与实际观测值的吻合程度较好(Chl  $a$ :  $r^2 > 0.93$ , FUCO:  $r^2 > 0.67$ , 图 4),根据拟合曲线的结果,还可以进一步可以得到不同条件下 Chl  $a$  和 FUCO 的降解参数,如表 3 所示。根据式(1),降解常数  $k$  越大,降解速率越快; $k$  越小,降解速率越慢。拟合结果表明,光合色素 FUCO 和 Chl  $a$  的降解常数  $k$  在 0.18 到 0.22 之间(表 3)。高溶氧条件下比低溶氧条件下 Chl  $a$  降解速率稍快,且根据得到的常数  $k$ ,可以估算出 Chl  $a$  的半衰期在高溶氧条件下比低溶氧条件下短约半天。FUCO 的  $k$  值差异很小,说明溶解氧水平不是控制该光合色素降解的关键因素。

在本实验的人工控制条件下,用指数降解公式拟合得到的参数表明 Chl  $a$  的半衰期在 3—4 天。Ding 等(2005)在类似的色素培养降解实验中,得出不同条件下 Chl  $a$  降解半衰期在 3—10 天(Ding *et al.*, 2005),本研究与之相吻合。该速率低于全球海洋中色素的平均周转时间 9 天(Hendry *et al.*, 1987),同时与沉积物中色素半衰期 18 天—5 年(Chen *et al.*, 2005)形成对比。

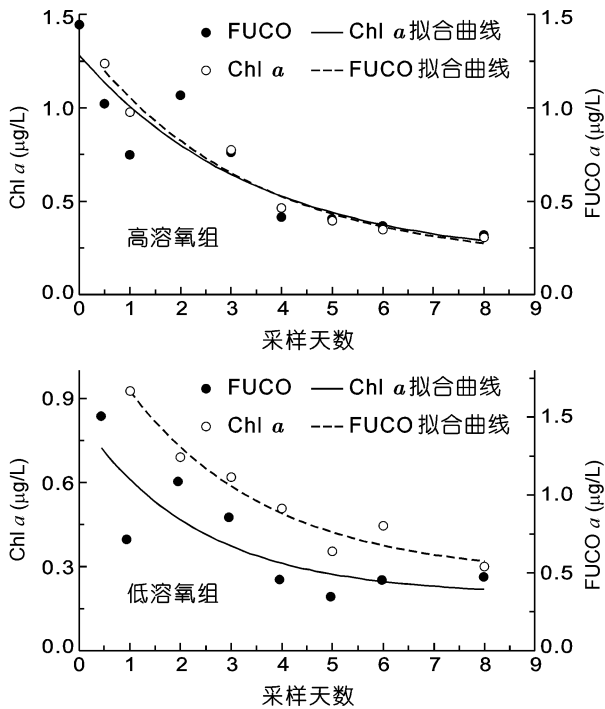


图 4 降解实验光合色素降解过程拟合曲线

Fig.4 Phytoplankton pigments variation in the degradation experiment and fitted exponential curve

表 3 Chl a 与 FUCO 按指数方程降解拟合结果

Tab.3 Result of fitting exponential equation to Chl a and FUCO data in the degradation experiment

项目	高溶氧组			低溶氧组		
	$y_0(\mu\text{g/L})$	$k(\text{d}^{-1})$	$r^2$	$y_0(\mu\text{g/L})$	$k(\text{d}^{-1})$	$r^2$
Chl a	1.32	0.22	0.96	1.08	0.18	0.93
FUCO	1.26	0.21	0.83	1.36	0.20	0.67

研究表明, 东海近岸的浮游植物有机碳与 Chl a 比值为 13—18(Chang *et al*, 2003)。由于浮游植物细胞内各有机物稳定性并不一致, 在这里用 Chl a 代表所有细胞的有机质从而进行浮游植物整体有机碳的降解估算将与实际情况存在偏差。但作为简单估算, 可以依据该文献报道比值结合本研究结果进行初步粗略估计。根据本研究结果, 浮游植物有机碳的降解占总体 POC 降解的比例, 其中高溶氧条件下为 6.0%—

8.5%, 低溶氧条件下则为 20%—28%。在低氧条件下, 浮游植物本身更容易成为降解有机质的来源, 与前述的细菌等微生物在低氧条件下竞争更有利相吻合。

### 3.3 有机碳降解速率与溶氧消耗速率估算

根据 POC 在培养实验前后的含量变化, 可以得到不同溶氧条件下 POC 的降解速率, 其中高溶氧条件下速率为  $1.5 \text{ mmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 低溶氧条件下则为  $0.3 \text{ mmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。高溶氧条件下 POC 的降解速率是低溶氧条件下的 5 倍。当海水中溶氧水平较高时,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化还原电位较大, 有利于有机碳被氧化为无机物。排除碳酸钙溶解造成的影响, 通过测量水体的总无机碳通量, 有报道指出大西洋陆坡区有机碳的再矿化速率为  $2.6\text{—}10.7 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  (Jahnke *et al*, 2000); 海洋沉积物中有机碳的降解速率则慢的多 (Stahl *et al*, 2004), 但潮间带的沉积物其有机碳降解速率可以达到  $370\text{—}520 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  (Alongi *et al*, 2005)。结合本研究站位水深, 可以转换得到与文献单位相同的通量估算值, 如表 4 所示。

和沉积物中有机碳的降解速率相比, 水体中有机碳的降解速率较快, 而陆架河口等浅水区域(比如本研究)的有机碳降解速率又比深海快, 潮滩沉积物由于周期性暴露在空气中, 其有机碳的降解速率是最快的(表 4)。需要注意的是, 本研究的降解养实验并没有取不同层次的海水进行实验, 水柱各层(特别是真光层和跃层上下)有机质的降解速率可能存在较大差异; 同时, 与文献的研究结果相比, 本研究由于位于近岸高生产力区域, 有机质比文献中的更为新鲜。

海洋环境中的氧化还原反应中, 尽管溶解态的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、固态的  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  都是重要的氧化剂, 但根据 Eh—pH 关系, 有机物降解首先消耗的是  $\text{O}_2$ 。长江口夏季出现的底层水低氧现象, 可以认为是有机质降解耗氧的体现。

根据 Redfield 等人提出的经验分子式  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$  (Redfield *et al*, 1963), 有机质降解中 POC 与  $\text{O}_2$  的对应关系为  $\text{C}:\text{O}_2=106:138$ ; 如果将有机

表 4 POC 降解速率对比

Tab.4 Comparison in POC degradation rate in reported studies

地点	水深(m)	氧气通量 $[\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1})]$	有机碳降解速率 $[\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1})]$	文献
长江口东海	33	(DO>95%)	48	本研究
	33	(DO<50%)	11.5	本研究
西大西洋陆坡区	700—850	0.97—3.9	2.6—10.7	(Jahnke <i>et al</i> , 2000)
深海平原沉积物	~4800	0.58	0.21—0.86	(Stahl <i>et al</i> , 2004)
九龙河口潮滩沉积物		潮间带	370—520	(Alongi <i>et al</i> , 2005)

物表达成碳水化合物( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>, 那么。POC与 $\text{O}_2$ 的反应比值为 $\text{C}:\text{O}_2=1:1$ 。需要指出的是, 该两种分子式均将有机物表达为简单的碳水化合物, 认为有机物中的碳、氢、氧是以简单的碳和水的形式结合在一起的, 碳的化合价为零。这与事实不符。作为有机物中的重要元素, 碳一般以共价单键或共价双键的形式与周边其他原子相互作用, 这种共价键往往具有极性。作为一种氧化还原反应, 有机质的降解是有机碳从原本化合物中各种共价键转变成碳氧双键的过程, 通过共用电子对的交换、杂化轨道的改变来实现氧化还原反应前后电子的转移的。有研究报告指出, 有机质在与氧发生降解反应的时候, 其碳的化合价并不为零, 而是在 $-1$ — $-0.6$ 之间(Takahashi *et al.*, 1985; Anderson *et al.*, 1994), 该比值也得到了其他研究者的认同和采纳(Jahnke *et al.*, 2000)。因此, 在耗氧降解反应中, 降解1 mol的有机碳, 需要1.15—1.25 mol溶解氧, 结合前述 POC 降解速率, 有机碳降解造成对溶氧的需求速率为 $1.7$ — $1.9$   $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$  (高溶氧条件), 如果进一步考虑水深因素, 那么长江口外出现低氧的区域水体对溶氧的平均需求量为 $82$ — $91$   $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; 根据低溶氧条件下得到的结果, 仅有机质降解过程对溶氧的需求量也达到 $27$ — $30$   $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。有关长江口溶氧通量的资料有限, 但和表4中文献已有的结果相比, 尽管存在研究区域的差别及水深等因素的差异, 但该溶氧需求量远高于一般海洋中的氧通量; 该需求量也远大于南海表层50m水体的溶氧消耗率 [ $1.08$   $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ] (林洪瑛等, 1998)。长江口外有机质降解造成的氧亏损缺口可见一斑。

根据高溶氧条件下得到的溶氧消耗速率, 结合长江口和东海陆架底层水冬季溶氧水平( $4.7\text{mg/L}$ , 未发表数据), 将底层水中的溶解氧从饱和消耗至低氧状态( $<2\text{mg/L}$ ), 需要约50天时间; 如果采用低溶氧条件下的结果进行估算, 则需要约150天。长江口近海一般在4到5月即开始形成跃层, 在6到8月达到层化的强盛期(刘丽萍等, 2002); 与此同时, 长江口低氧一般以8月份最为常见(Wang, 2009)。从层化到出现低氧的时间间隔约3—4个月, 与上述时间段(50—150天)相吻合。需要指出的是, 即使一直保持层化, 水体中溶氧水平也是不稳定的, 而是受各种因素影响而存在波动(Anderson *et al.*, 2001), 本培养实验通过人工控制的方法, 得到的是理想状态下的结果; 同时, 如果考虑其他耗氧因素, 比如沉积物的耗氧量、生物的呼吸作用等, 那么实际情况要更为复杂。

## 4 结论

(1)溶解氧水平是有机质降解速率快慢的重要因素, 9天的培养实验表明, POC在 $\text{DO}>95\%$ 条件下的降解速率是 $\text{DO}<50\%$ 条件下的5倍, 分别为 $1.5$   $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 和 $0.3$   $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

(2)主要光合色素FUCO和Chl *a*含量在培养实验中呈指数下降, 9天之内80%的FUCO可以发生降解。进一步指数方程曲线拟合结果表明, 高溶氧水平下色素降解速率比低溶氧水平下稍高, Chl *a*在培养条件下半衰期为3—4天。

(3)根据POC降解速率推算得到长江口外近底层水对溶氧的需求量, 其中根据高溶氧条件得到的结果为 $82$ — $91\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 低溶氧条件下则为 $27$ — $30$   $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; 如果仅考虑有机质降解耗氧, 则以此为基础可以进一步估算认为长江口外层化后发育出低氧的时间为50—150天, 与实际情况相吻合。

需要指出的是, 实际情况远较培养实验所模拟的条件复杂, 沉积物耗氧、生物呼吸等耗氧过程的定量还需要进一步研究; 除了有机质, 无机营养盐循环与溶氧的耦合也是今后进一步研究需要考虑的因素。

致谢 华东师范大学杨丽阳、王娜、徐毅、吴云峰和中国科学院海洋研究所吉鹏、栾青杉以及北斗号船长和船员在现场提供的帮助, 谨致谢忱。

## 参 考 文 献

- 石晓勇, 王修林, 陆 茸等, 2005. 东海赤潮高发区春季溶解氧和 pH 分布特征及影响因素探讨. 海洋与湖沼, 36(5): 404—412
- 刘丽萍, 黄大吉, 章本照, 2002. 渤黄东海混合层化演变规律的研究进展. 海洋科学进展, 20(3): 84—89
- 张莹莹, 张 经, 吴 莹等, 2007. 长江口溶解氧的分布特征及影响因素研究. 环境科学, 28(8): 1649—1654
- 林洪瑛, 韩舞鹰, 1998. 南海溶解氧通量的初步研究. 海洋与湖沼, 29(1): 61—66
- 徐兆礼, 2009. 长江口夜光藻(*Noctiluca scintillans*)年间变化和 水域富营养化趋势. 海洋与湖沼, 40(6): 793—798
- Alongi D M, Pfitzner J, Trott L A *et al.*, 2005. Rapid sediment accumulation and microbial mineralization in forests of the mangrove *Kandelia candel* in the Jiulongjiang Estuary, China. Estuarine Coastal and Shelf Science, 63: 605—618
- Anderson L A, Sarmiento J L, 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. Global Biogeochemical Cycles, 8: 65—80
- Anderson T H, Taylor G T, 2001. Nutrient pulses, plankton blooms, and seasonal hypoxia in Western Long Island Sound. Estuaries, 24(2): 228—243

- Bianchi T S, Rolff C, Wildbom B *et al*, 2002. Phytoplankton pigments in Baltic Sea seston and sediments: Seasonal variability, fluxes, and transformations. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 55: 369—383
- Chang J, Shiah F K, Gong G C *et al*, 2003. Cross-shelf variation in carbon-to-chlorophyll *a* ratios in the East China Sea, summer 1998. *Deep Sea Research II*, 50: 1237—1247
- Chen N, Bianchi T S, McKee B A, 2005. Early diagenesis of chloropigment biomarkers in the lower Mississippi River and Louisiana shelf: implications for carbon cycling in a river-dominated margin. *Marine Chemistry*, 93(2—4): 159—177
- Diaz R J, Rosenberg R, 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321(5891): 926—929
- Diaz R J, 2001. Overview of hypoxia around the world. *Journal of Environmental Quality*, 30(2): 275—281
- Ding H B, Sun M Y, 2005. Effects of intracellular structural associations on degradation of algal chloropigments in natural oxic and anoxic seawaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17): 4237—4252
- Hendry G A F, Houghton J D, Brown S B B, 1987. The degradation of chlorophyll-*a* biological enigma. *New Phytologist*, 107: 255—302
- Jahnke R A, Jahnke D B, 2000. Rates of C, N, P and Si recycling and denitrification at the US Mid-Atlantic continental slope depocenter. *Deep Sea Research I*, 47: 1405—1428
- Li D J, Zhang J, Huang D J *et al*, 2002. Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) Estuary. *Science in China, Series D, Earth Sciences*, 45(12): 1137—1146
- Middelburg J J, Nieuwenhuize J, 2000. Nitrogen uptake by heterotrophic bacteria and phytoplankton in the nitrate-rich Thames estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 203: 13—21
- Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A, 1963. The Influence of Organisms on the Composition of Seawater. In: M N Hill (Editor), *The Sea*. John Wiley, New York, 26—77
- Stahl H, Tengberg A, Brunnegard J *et al*, 2004. Recycling and burial of organic carbon in sediments of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic. *Deep Sea Research I*, 51: 777—791
- Stephens M P, Kadko D C, Smith C R *et al*, 1997. Chlorophyll-*a* and pheopigments as tracers of labile organic carbon at the central equatorial Pacific seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4605—4619
- Takahashi T, Broecker W S, Langer S, 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 90: 6907—6924
- Turner R E, Rabalais N N, Justic D, 2008. Gulf of Mexico hypoxia: Alternate states and a legacy. *Environmental Science and Technology*, 42: 2323—2327
- Wang B D, 2009. Hydromorphological mechanisms leading to hypoxia off the Changjiang estuary. *Marine Environmental Research*, 67: 53—58
- Wei H, He Y, Li Q *et al*, 2007. Summer hypoxia adjacent to the Changjiang Estuary. *Journal of Marine Systems*, 67: 292—303
- Zapata M, Rodríguez F, Garrido J L, 2000. Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C<sub>8</sub> column and phridine containing mobile phases. *Marine Ecology Progress Series*, 195: 29—45

## EARLY DEGRADATION RATE PARTICULATE ORGANIC CARBON AND PHYTOPLANKTON PIGMENTS UNDER DIFFERENT DISSOLVED OXYGEN LEVEL OFF THE CHANGJIANG (YANGTZE) RIVER ESTUARY

ZHU Zhuo-Yi, ZHANG Jing, WU Ying, ZHANG Ying-Ying, LIN Jing, JI Qian

(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062)

**Abstract** Organic matter decay plays a key role in hypoxia mechanism. Studies indicate that hypoxia off the Changjiang estuary has been deteriorating in the past a few decades, but few study has focused on the dissolved oxygen consumption rate based on in situ organic matter degradation. In this study, an organic matter degradation experiment off the Changjiang estuary was performed to shed light on the mechanism of the occurrence of hypoxia. The experiment was carried out under different dissolved oxygen (DO) levels, namely high DO (DO>95%) and low DO (DO<50%) conditions, respectively. In situ phytoplankton was collected with a phytoplankton net and was added into the near-bottom sea water. The whole experiment was carried out in dark to prevent possible photosynthesis. The collected phytoplankton and near-bottom sea water was filtered through 200  $\mu\text{m}$  mesh immediately after collection to remove possible zooplankton. The experiment last for 9 days and subsamples were collected during the whole experiment in interval of 1 day. System under high DO condition showed higher pH than low DO system and under both DO conditions, pH generally decreased from 8.13 to 8.03 (DO>95%) or 8.22 to 8.16 (DO<50%). Based on flow cytometry analysis, bacteria and virus increased during the 9 days and phytoplankton decreased dramatically. Particulate organic carbon (POC) concentration showed obvious decrease in high DO condition system and the POC degradation rate was strongly influenced by system's DO level. POC decay rate was 1.5  $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$  under high DO condition, and 0.3  $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$  under low DO condition, only one fifth of that under high DO condition. With respect to the phytoplankton pigments, fucoxanthin (FUCO) and chlorophyll *a* (Chl *a*) were the main pigments detected in the experiment. Both FUCO and Chl *a* decreased rapidly during the experiment. For example, up to 80% of fucoxanthin thoroughly degraded in the 9 days. Exponential equation fits well with both FUCO and Chl *a* data in the 9-days degradation experiment (FUCO:  $r^2>0.67$ , Chl *a*:  $r^2>0.93$ ). Constant *k* for FUCO and Chl *a* ranged from 0.18 to 0.22 and it was slightly higher under high DO condition, indicating that pigments degrades faster under high DO condition. Based on the constant *k*, the half life of chlorophyll *a* can be calculated, which is around 3—4 days. Further, based on the reported POC/Chl *a* ratio, percentage of degraded phytoplankton carbon in the bulk degraded POC can be calculated. Under high DO condition, only 6%—8.5% of the bulk degraded POC was phytoplankton carbon, while under low DO condition, 20%—28% of the bulk degraded POC was phytoplankton carbon. Thus, phytoplankton tends to contribute more as an organic matter source for degradation under low DO conditions on a short time scale. According to the POC degradation rate, organic-matter-degradation-related DO consumption rate off the Changjiang estuary can then be estimated, which was 82—91  $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})(\text{DO}>95\%)$  and 27—30  $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})(\text{DO}<50\%)$ , respectively. The rate is much higher than reported DO flux in the deep ocean, or reported DO consumption rate in the upper 50 m layer of the South China Sea. According to the actual initial DO level of the Changjiang Estuary and adjacent area in winter, it can then further be estimated that it would take 50—150 days to develop hypoxia after stratification prevails off the Changjiang estuary. It is notable that stratification generally begins during April and May and severe hypoxia usually happens in August. Besides organic matter degradation, there is some other process that consuming oxygen as well, such as respiration. To reveal the whole mechanism of the occurrence of hypoxia off the Changjiang estuary, further study is needed.

**Key words** Hypoxia, POC, Pigment, The Changjiang estuary, Degradation experiment, Oxygen consumption rate