

2014 年夏季长江口有色溶解有机物(CDOM)的分布、光学特性及其来源探究*

李奕洁¹ 宋贵生^{1①} 胡素征¹ XIE Hui-Xiang^{1,2}

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院 天津 300457;

2. 加拿大魁北克大学里穆斯基海洋研究所 魁北克里穆斯基 G5L 3A1)

摘要 通过测定有色溶解有机物(CDOM)的吸收光谱、荧光光谱、溶解有机碳(DOC)浓度,探究了 2014 年夏季长江口 CDOM 的来源及河口混合行为。结合吸收系数 $a(355)$ 、光谱斜率 $S_{275-295}$ 、比紫外吸光度 $SUVA_{254}$ 与盐度的关系,结果表明南港水道受黄浦江输入影响显著,北港水道由长江径流控制呈保守性混合行为,二者 CDOM 的物质结构性性质较为相似。DOC 的浓度可通过 $a(275)$ 与 $a(295)$ 模拟估算: $\ln[\text{DOC}] = 4.94 - 0.87\ln[a(275)] + 0.90\ln[a(295)]$, $a(275) < 8.0 \text{ m}^{-1}$; $\ln[\text{DOC}] = 4.77 - 6.79\ln[a(275)] + 8.05\ln[a(295)]$, $a(275) \geq 8.0 \text{ m}^{-1}$ 。模拟结果表明,在长江口及邻近海域,CDOM 对 DOC 具有示踪意义。利用三维荧光光谱-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)技术,可得到夏季长江口 FDOM 含有 3 个类腐殖质组分(C2, C4 和 C5)和 3 个类蛋白质组分(C1, C3 和 C6)。类腐殖质组分具有相似的来源及地球化学行为,且与 $a(355)$ 及盐度存在显著相关性;类蛋白质组分则与 $a(355)$ 及盐度之间无显著相关性,揭示其与区域内微生物的活动有关。

关键词 有色溶解有机物; 溶解有机碳; 三维荧光-平行因子分析; 吸收光谱; 河口混合行为

中图分类号 P76 doi: 10.11693/hyh20140900251

溶解有机物(DOM)是一类成分复杂的混合物,其来源与迁移转化过程影响着水体中碳的储存能力与输运过程,在全球碳循环的生物地球化学模块中扮演着重要的角色。有色溶解有机物(CDOM)代表了 DOM 中可以吸收紫外可见光的成分。在受陆源输运影响较大的区域,如河口及其毗邻海域,CDOM 通常是 DOM 的主要成分,其紫外吸收系数可以用于估算 DOC 的浓度(Benner *et al.*, 1998)。河口 CDOM 的混合行为通常由物理过程(如絮凝作用)、生物过程(如生物降解作用)、化学过程(如光漂白作用)共同控制(Rochelle-Newall *et al.*, 2002)。这些过程对 CDOM 混合行为的影响程度与其化学结构有关,而 CDOM 的化学结构很大程度上是由其来源所决定的。海水中 CDOM 主要分为陆源和海源(自生源)两大类,前者主

要源于陆地上的维管束植物(Obernosterer *et al.*, 2004),而后者则是区域内的浮游植物光合作用等过程产生。FDOM 为 CDOM 中能够发射荧光的部分,荧光激发发射光谱(EEMs)与平行因子分析(PARAFAC)相结合的技术广泛用于分析 FDOM 的荧光组分,进而辨别 CDOM 来源(Stedmon *et al.*, 2005; Walker *et al.*, 2009)。

长江径流入海后与海水混合,并对外冲溢而形成东、黄海最显著的水文特征之一,即长江冲淡水。长江口混合区域受陆源径流、土壤结构等因素的影响,其碳循环的地球化学机制就较为复杂。Guo 等(2007)通过分析 CDOM 吸收系数及光谱斜率与盐度的关系探讨了 2003 年夏季长江口 CDOM 的混合行为,Guo 等(2014)还进一步探讨了 DOM 在长江口南支与北支分布特征及环境影响因素。本文采集 2014 年夏季长

*陆海间碳循环关键生物地球化学过程及机理研究, 2013CB956601 号; 海洋中无色溶解有机物的光敏及生物降解的研究, 41376081 号。李奕洁, 硕士研究生, E-mail: xintaoli@126.com

通讯作者: 宋贵生, 助理研究员, E-mail: guisheng_song@tust.edu.cn

收稿日期: 2014-09-15, 收修改稿日期: 2014-11-27

江口及其毗邻海域的表层水样, 结合 EEMs-PARAFAC 技术, 分析了 CDOM 及 DOC 浓度的水平分布特征、河口混合行为及二者之间的量化关系, 并以此为基础, 将长江口南支分为北港与南港独立研究, 进一步讨论了长江口 CDOM 的主要来源及影响因素。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

搭乘国家自然科学基金委长江口夏季开放航次(润江 1 号船), 于 2014 年 7 月采集长江口及其邻近海域表层海水样品(图 1)。样品采集后立即用 0.22 μm 聚醚砜(PES)膜(PALL)过滤, 滤液转移到马弗炉焙烧过的 100mL 和 20mL 玻璃瓶中, 用于 CDOM 和 DOC 浓度分析。样品瓶使用前分别用 Milli-Q 水和样品润洗 2—3 遍, 所用螺纹塑料瓶盖配有聚四氟乙烯衬垫, 以尽量减小容器本身所带来的测定误差。DOC 样品采集后, 立即加入 250 μL 2mol/L HCl (Merck)酸化至 pH 为 2—3, 抑制微生物的活动。所有样品于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存, 航次结束后带回陆地实验室尽快分析测定。

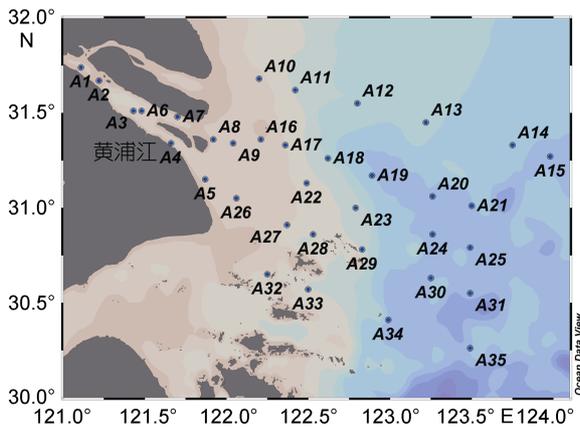


图 1 采样站位图

Fig.1 Map of the sampling stations in the Changjiang River estuary

1.2 光谱测定及数据处理

1.2.1 CDOM 的吸收光谱 测量前, 样品置于避光处升至室温。采用岛津 UV-2550 双通道紫外-可见分光光度计进行测定, 配有 10cm 的石英比色皿, 以 Milli-Q 水作为参比, 扫描波长范围 200—800nm, 扫描间隔 1nm。根据仪器得到样品的吸光度值, 利用式(1)计算得到 CDOM 的吸收系数 $a(\lambda)$ (Bricaud *et al.*, 1981; Hu *et al.*, 2002):

$$a(\lambda) = 2.303 * D(\lambda) / L \quad (1)$$

其中, L 为比色皿光程(m); $D(\lambda)$ 为仪器测定的 CDOM 吸光度。所有波长处的 $D(\lambda)$ 通过减去 683—687nm 处

的平均吸光度来去除仪器的基线漂移和散射等影响(Babin *et al.*, 2003)。

1.2.2 FDOM 的荧光光谱 测量前, 样品置于避光处升至室温。采用 F-4600 荧光分光光度计(Hitachi, 日本), 进行三维荧光光谱的测定(1 cm 石英比色皿)。激发波长 200—500nm, 发射波长 250—600nm, 激发和发射狭缝宽度分别为 5nm 和 2nm, PMT 电压 700V, 扫描速度 12000nm/min。以 Milli-Q 水作为空白, 进行荧光扫描(季乃云等, 2006; Stedmon *et al.*, 2008)。

得到的三维荧光光谱数据存在两大干扰散射: 拉曼散射和瑞利散射。通过扣除 Milli-Q 水的三维荧光光谱以进行散射校正。本文选用拉曼单位(Raman Unit, RU, nm^{-1}), 以激发波长为 350nm 时水的拉曼峰积分面积校准得到(Lawaetz *et al.*, 2009)。随后运用 PARAFAC 模型解析三维荧光光谱图, 利用折半分析技术验证分析结果的可靠性, 各组分的丰度以最大荧光强度 F_{max} 来表示(Stedmon *et al.*, 2008)。

1.3 DOC 浓度及其它参数的测定

DOC 样品采用日本岛津 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪测定, 手动进样, 进样量为 50 μL 。每个样品平行测定 4 次, 取 3 次结果相近计算平均值, 保证测定标准偏差 <2%。测定前, 用不同浓度的邻苯二甲酸氢钾溶液标定仪器, 测定过程中, 每 10 个样品间, 插入低浓度 DOC 和深海 DOC 标样(D. Hansell's lab at University of Miami, 低浓度 DOC 标样: 1 $\mu\text{mol/L}$; 深海 DOC 标样: 42—45 $\mu\text{mol/L}$), 保证测定结果的准确性(低浓度 DOC 测定结果为 3.33 \pm 0.08 $\mu\text{mol/L}$, 深海 DOC 测定结果为 44.1 \pm 1.7 $\mu\text{mol/L}$)。盐度测定于现场使用 CTD(SBE-25)测定。

2 结果与讨论

2.1 FDOM 的荧光组分特征

根据 PARAFAC 模型分析样品的三维荧光光谱图, 组分数由 5 变成 6 时, 残差平方和变化幅度明显减小(图 2), 经折半分析验证, 最终确定 $F=6$ 最为合适, 即有 6 个荧光组分(图 3), 其中包括三个类腐殖质组分(C2、C4、C5)及三个类蛋白组分(C1、C3、C6)(C1—C6 分别对应图 3 中 Component 1—Component 6)。C2、C4、C5 对应的荧光激发/发射峰分别为: [235(310)/428nm]、[270(310)/464(386)nm]和[250/468 nm], 含有类腐殖质 A 峰[230—260/380—460 nm]、C 峰[320—360/420—480 nm]及 M 峰[290—310/370—420 nm](Coble, 1996)。类蛋白质组分 C1[280/320 nm]、

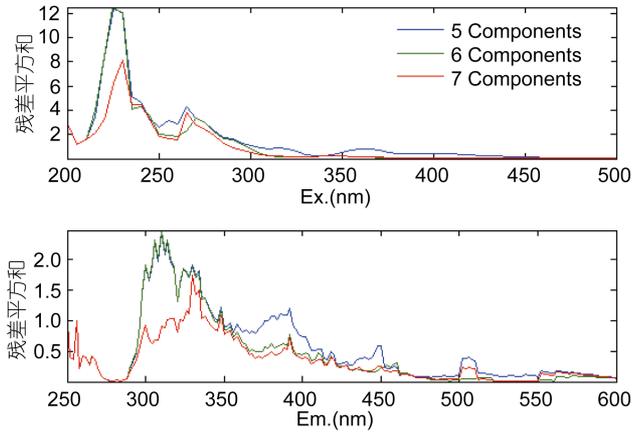


图2 组分数确定依据

Fig.2 Identification of the number of components

C3[235(285)/336 nm]分别对应类色氨酸的 T 峰 [280/320—350 nm]与 S 峰[230/325—350 nm], 组分 C6[225(275)/310 nm]含有类色氨酸的 B 峰[275/305—310 nm]及 D 峰[230/300—310 nm] (Stedmon *et al.*, 2003a, 2005)。一般认为 C 峰表征陆源类腐殖酸, M 峰表征海源类腐殖酸, 类蛋白质主要来源于微生物降解或生物残骸(Coble, 1996)。

2.2 DOM 分布特征

长江口在崇明岛分为南支水道和北支水道。南支水道在浏河口以下, 又被长兴岛、横沙岛分为北港水道和南港水道(孙湘平, 2006)。由站位图(图 1)可知, A7、A8、A9 位于北港水道, 而 A4、A5、A26 位于南港水道。其中, 黄浦江出口位于 A3 与 A4 站位之间。

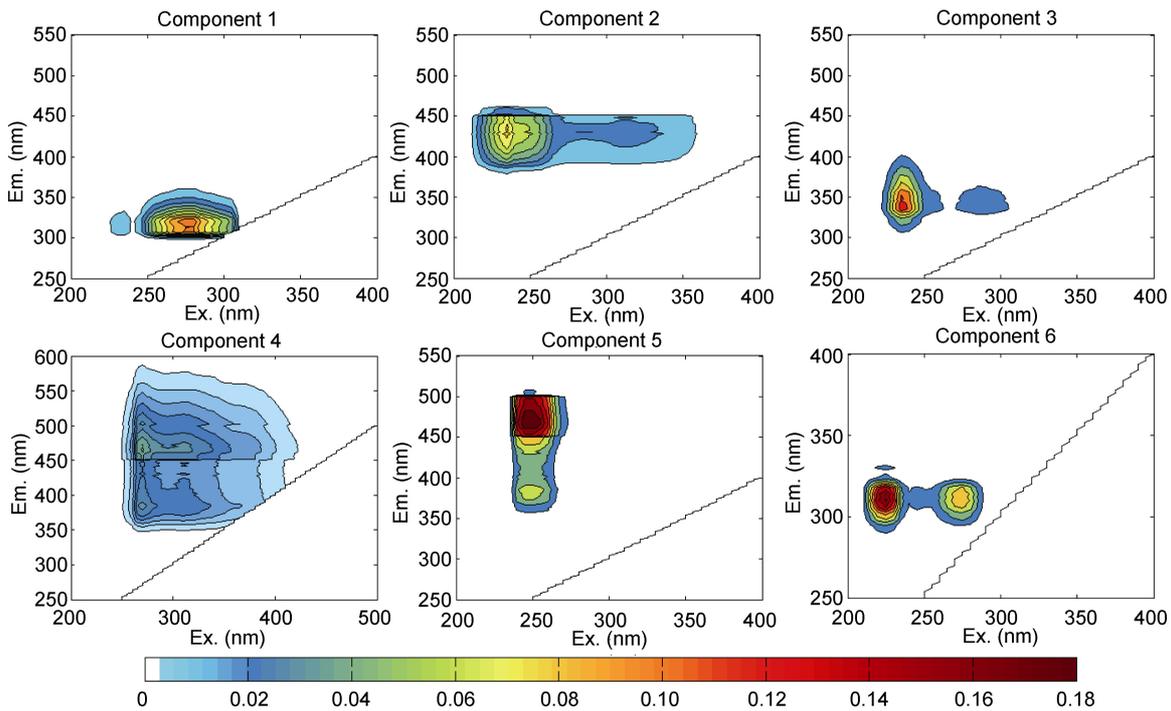


图3 结合 PARAFAC 模型运算得到的荧光组分图

Fig.3 Fluorescent components identified by PARAFAC model

2.2.1 CDOM 与 DOC 水平分布 调查海区从河口内向外盐度梯度增加(0.1—31.9), 海表面温度变化范围在 20.8—27.1°C 之间, 水温分布沿淡水舌方向由口内向口外逐渐减小。由图 4 可知, DOM 的高值区位于长江口南港水道, 黄浦江出口附近海域, 指示黄浦江水体中可能携带较高浓度的 DOM。据邱训平等(2001)报道, 长江口南岸沿江地区经济极为发达, 也是污染物排放较为集中的地区。除去浏河、黄浦江等污染较为严重的支流入江外, 在黄浦江出口以下还有吴淞口、白龙港等城市生活排污口。这些污水进入长江口后, 在一

定时段和范围内对长江口的水体环境造成影响, 本研究中的高值区恰恰体现了这些影响。Guo 等(2014)也报道了黄浦江水体中 DOM 含量显著高于长江径流水体。在采样调查过程中(7月 15 日前后)发现 A14 站位以北爆发大面积赤潮, A14、A15 位于赤潮边缘, 因此 DOM 的浓度略有增加。DOM 在表层海水中的水平变化趋势与夏季长江冲淡水的走势一致(苏纪兰, 2001), 即 DOM 在长江口外自西南向东北方向逐渐降低(图 4), 说明该海域上层水体中 DOM 主要来源于陆源河流输运, 且主要由淡水与海水的混合控制其分布特征。

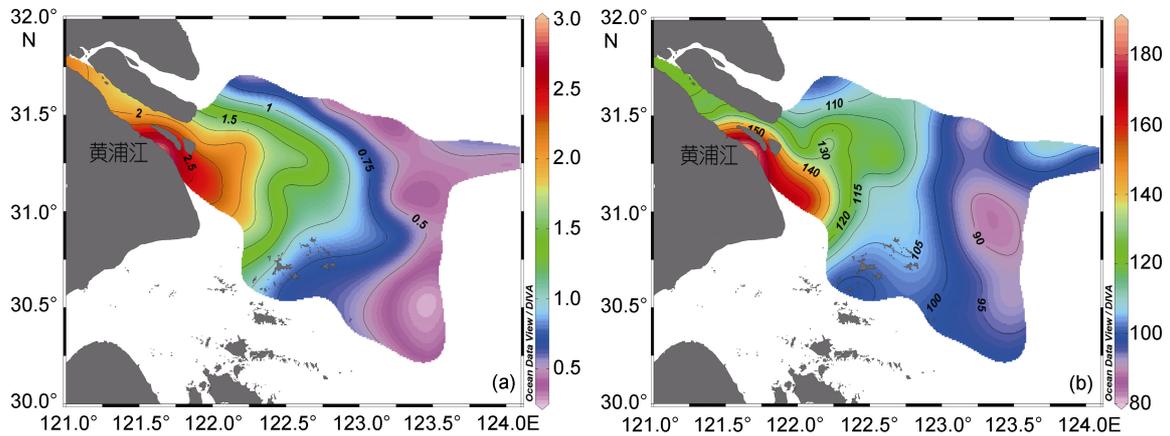


图4 CDOM 吸收系数 $a(355)$ (m^{-1}) (图 a)和 DOC ($\mu\text{mol/L}$) (图 b)的水平分布

Fig.4 Horizontal distributions of $a(355)$ (m^{-1}) (a) and DOC ($\mu\text{mol/L}$) (b)

2.2.2 各荧光组分的河口分布 类腐殖质 C2、C4 和 C5 之间存在显著的线性相关性(C2 与 C4: $R^2=0.99$, $P<0.0001$; C2 与 C5: $R^2=0.98$, $P<0.0001$; C4 与 C5: $R^2=0.99$, $P<0.0001$), 说明这 3 种腐殖质组分在长江口具有相似的来源和地球化学行为。类蛋白质 C3 组分仅存在于 A3、A4、A5、A26 站位(黄浦江口附近), 其中最大值出现在 A4 站位(表 1), 然后随着南港水道的延伸逐渐减小, 表明其可能由黄浦江输入带来。C6 组分在北港水道荧光值较小(≤ 0.02 RU), 在南港水道出现高值(表 1), 随后进入长江河口扩散稀释, 此组分可能与区域水体富营养化导致微生物剧烈活动有关(潘孝辉等, 2008)。对类蛋白组分 C1 与 C6 进行相关性分析, 排除 C6 北港水道无荧光值站位, 其余站位与 C1 组分具有较好的相关性($R^2=0.99$, $P<0.0001$), 说明尽管 C1 与 C6 不一定具有相似的来源, 但二者具有相似的地球化学行为。选取 C1 及 C4

组分作为各代表性组分研究其在长江口的水平分布(图 5)。经观察荧光组分布与 CDOM 吸收系数 $a(355)$ 分布较为吻合(图 4a), 荧光组分强度随着长江冲淡水的方向稀释扩散, 高值区位于黄浦江口附近, 再次证明了黄浦江输入带来的陆源物质对长江口水体环境存在一定的影响。

2.3 CDOM 的来源解析及河口混合行为

2.3.1 $a(355)$ 、 $SUVA_{254}$ 、 $S_{275-295}$ 值与盐度的关系 CDOM 吸收系数与盐度整体呈显著负相关关系($y=-0.0572x+2.1514$; $R^2=0.94$, $P<0.0001$, $n=35$) (图 6a)。

表 1 C3 及 C6 组分在黄浦江口附近各站位的荧光分布
Tab.1 Distribution in F_{max} of component 3 and 6 at each station near the Huangpu River Mouth

站位	A3	A4	A5	A26
C3 F_{max} (RU)	0.005	2.668	1.579	0.443
C6 F_{max} (RU)	0.007	0.653	0.445	0.204

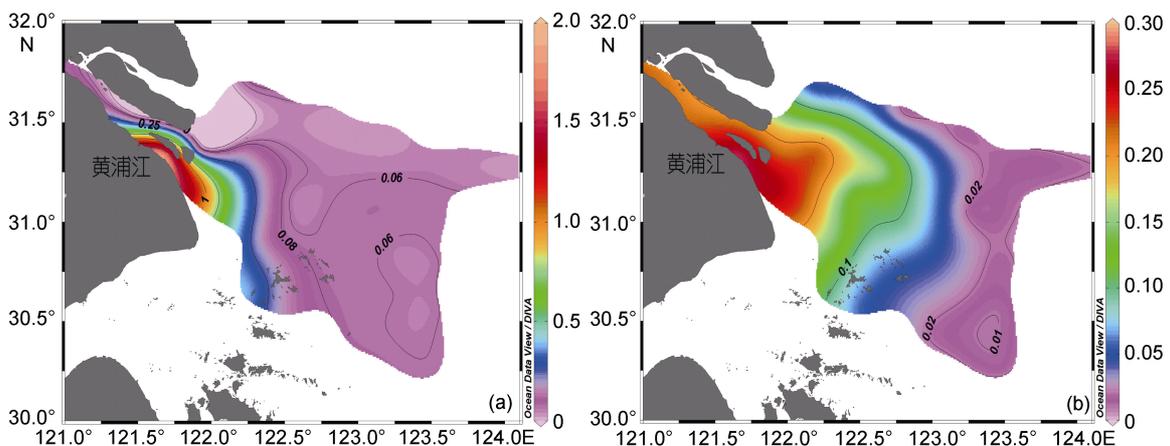


图 5 类蛋白质 C1 组分(RU) (a)和类腐殖质 C4 组分(RU) (b)的水平分布

Fig.5 Horizontal distributions of protein-like C1(a) and humic-like C4(b)

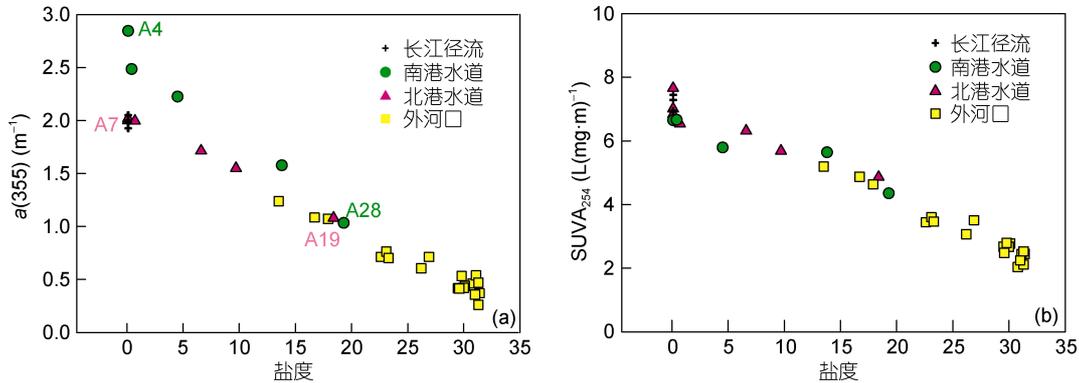


图 6 CDOM 吸收系数 $a(355)$ (图 a) 和 $SUVA_{254}$ (图 b) 与盐度的关系
Fig.6 CDOM absorption coefficient $a(355)$ (a) and $SUVA_{254}$ versus salinity (b)

为进一步深入探讨, 本研究将 CDOM 根据站位分布分为四部分: ①长江径流—A1、A2、A3、A6; ②南港水道—A4、A5、A26、A27、A28; ③北港水道—A7、A8、A9、A16、A17、A18、A19; ④外河口—其余站位。结果表明黄浦江口附近 CDOM 浓度较高, 若将南港水道 CDOM 进入到外河口的过程独立分析, 其存在着先添加、后保守稀释的过程。Guo 等(2014)提出长江口南支内黄浦江污染带来大量易生物降解的 CDOM, 揭示了大城市人为活动对河流的影响。北港水道的 CDOM 则主要源于长江径流, 呈保守混合。由于夏季长江冲淡水径流量较大, 很快使南港水道高浓度的 CDOM 扩散稀释, 因此在夏季对该混合区域 CDOM 的成分起主导作用的仍为长江径流。此外, DOC 浓度随着盐度的变化与 CDOM 是协同一致的, 同样展示出南港区域的高值现象。比紫外吸光度 $SUVA_{254}=a_{254}/[DOC]$, 可作为 DOC 化学成分的重要指标, 物质的芳香性随着比值的增加而增加 (Weishaar *et al.*, 2003)。尽管黄浦江的流入使 DOC 浓度增加, 北港水道与南港水道 DOC 芳香性相近(图 6b)。整体而言, DOC 的芳香性随着盐度的增加呈线性降低, 进一步佐证该海域影响 DOM 分布的主要因素是物理混合过程。

Helms 等(2008)发现 275—295nm 波段的 S 值大小与 CDOM 分子组成有关, 能较好地反映 CDOM 的来源。由图 7 可发现南北港 CDOM 物质性质较为相近, 整体 $S_{275-295}$ 与盐度呈指数增加的关系($y=0.0157+0.0003\exp(0.1094x)$; $R^2=0.93$, $P<0.0001$, $n=35$)。根据 Stedmon 等(2003b)提出的保守混合模型, 可知夏季长江淡水和海水的物理混合作用是长江口 CDOM 水平分布的主要控制因素, 与 Guo 等(2007)提出 CDOM 在长江口呈保守混合的结果相一致。

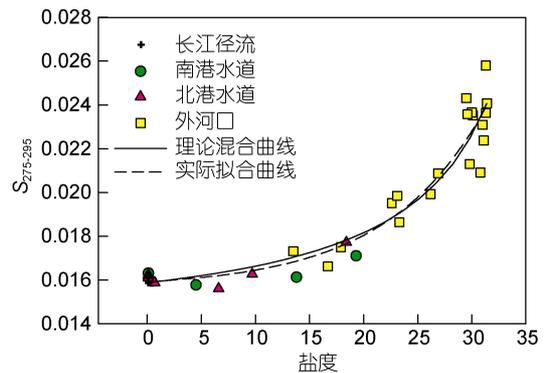


图 7 $S_{275-295}$ 与盐度之间的关系
Fig.7 Spectral slope ($S_{275-295}$) versus salinity

2.3.2 各荧光组分与 $a(355)$ 及盐度的关系 以 C1 组分和 C4 组分作为各类荧光组分的代表, 与 $a(355)$ 进行统计相关分析(图 8), 发现 $a(355)$ 与陆源类腐殖质 C4 组分呈显著正相关, 而与类蛋白 C1 组分没有显著相关。这可能是由于此蛋白组分主要与区域内微生物活动有关, 而并不是陆源运输占主导控制地位 (Chipman *et al.*, 2010)。各类荧光组分与盐度进行相关分析, 陆源类腐殖质 C2、C4 及 C5 组分在河口混合过程中呈近似保守行为(图 9), 表明此河口区域的腐殖质主要来源于陆源河流的输入。而类蛋白质 C1 及 C6 组分则整体呈现不保守的河口混合行为, C6 组分在盐度 10—32 之间, 随着盐度的增加荧光值有所上升, 这可能是由于河口混合过程中微生物降解 CDOM 成分的贡献或生物活动直接输入, 同时, 随着河口盐度升高, 陆源输入带来的微生物因不适应盐度变化而死亡, 也可释放出类蛋白质组分(韩宇超等, 2009)。

2.4 长江口 CDOM 吸收系数与 DOC 浓度的关系 多数研究表明, CDOM 吸收系数与 DOC 浓度存

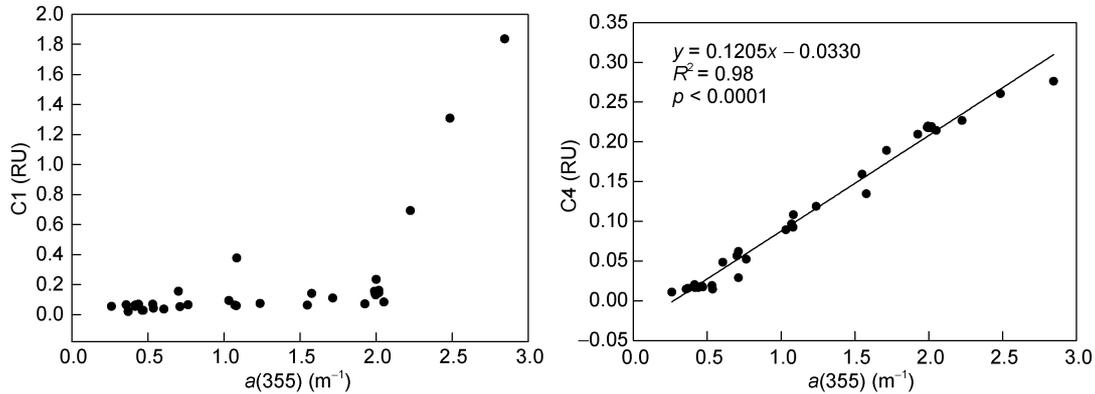
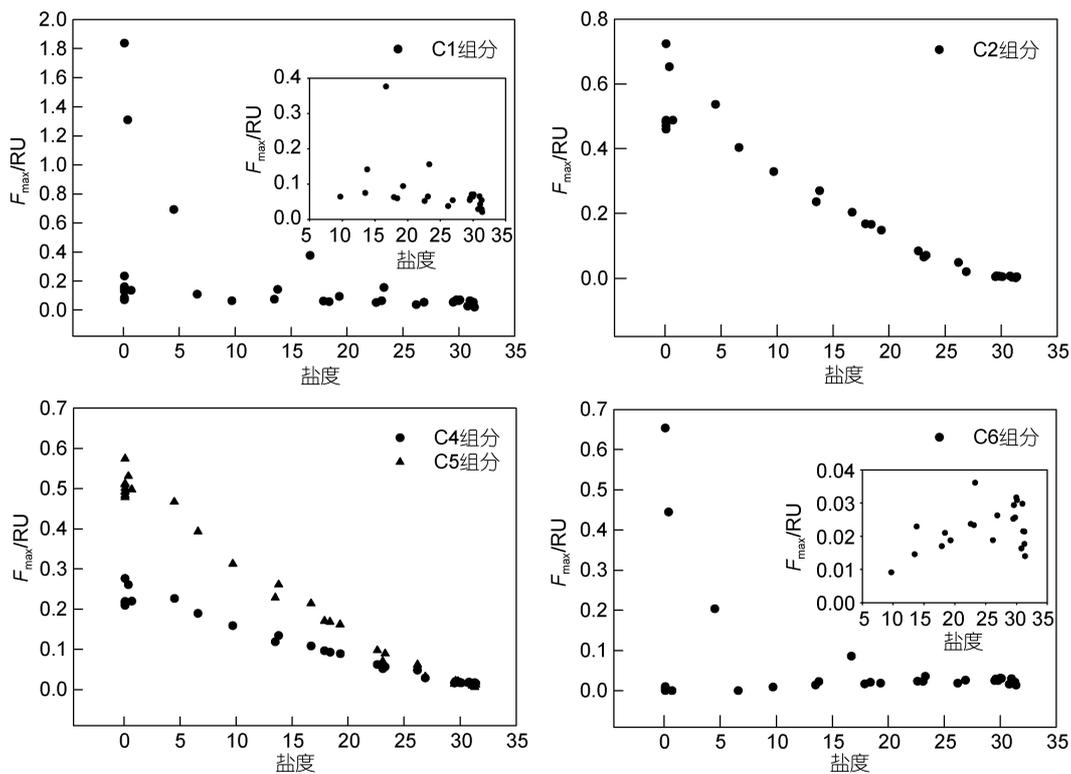
图 8 $a(355)$ 与 C1、C4 组分之间的关系Fig.8 CDOM absorption coefficient $a(355)$ versus component 1 and component 4

图 9 长江河口各荧光组分与盐度的关系

Fig.9 Relationships between the fluorescence components and salinity in the Changjiang River estuary

在显著的正相关, 利用 CDOM 的吸收系数可示踪 DOC 浓度的变化(Vodacek *et al.*, 1997; Fichot *et al.*, 2011)。通常情况下, DOC 的浓度模拟通过 CDOM 吸收系数 $a(355)$ 与[DOC]的线性关系式实现。本研究获得的关系式为: $[\text{DOC}] = 26.5535\text{CDOM}_{a(355)} + 81.2905$ ($R^2 = 0.78$, $P < 0.0001$, $n = 35$), 利用此线性关系模拟的 DOC 浓度估计值与实测值相关性一般(图 10a)。

Fichot 等(2011)提出新型改进方法, 即通过 $\ln[\text{DOC}]$ 与 $\ln[a(275)]$ 及 $\ln[a(295)]$ 的多元线性回归关

系来模拟 DOC 的浓度, 如式(2)所示:

$$\ln[\text{DOC}] = \alpha + \beta \ln[a(275)] + \gamma \ln[a(295)] \quad (2)$$

其中 $a(275)$ 、 $a(295)$ 为 CDOM 分别在 275nm 和 295nm 处的吸收系数, α 、 β 、 γ 为回归系数。采用此方法更能体现 CDOM 性质的光学波段 275—295nm 中的吸收系数信息, 使模拟结果更加的直观且精确。由于 DOC 浓度变化范围较大(89—186 $\mu\text{mol/L}$), 为了避免单次线性回归的局限性, 可将数据分为两组分别进行回归分析, 分界点为 $a(275) = 8.0\text{m}^{-1}$ 。回归系数的计

算结果如表 2 所示, 模型计算结果与实测的比较如图 10b 所示, 采用新方法得到整体相关系数 $R^2=0.91$ ($n=35$), 与前者 $R^2=0.78$ ($n=35$) 模拟结果相比, [DOC] 估算准确度有显著的提升。

尽管可通过 CDOM 含量快速反演估算表层海水 DOC 的浓度, 然而此方法的应用需建立在 CDOM 在 DOC 中所占的比例为恒定的基础上。主要有三个方面会影响二者的比例关系(陈欣等, 2012): (1) 多种来

源的溶解有机质输入, 且每种来源 CDOM 占 DOC 比例不同; (2) 含有易分解的 DOC, 一般近岸水体 CDOM 主要源于土壤腐殖酸和富里酸, 相对比较稳定; (3) 有色溶解有机质与无色溶解有机质发生相互转换。因此, 需要大量的实测数据验证不同季节、不同区域内 CDOM 与 DOC 的关系, 进一步探索长江口 CDOM 与 DOC 的物质基础构成, 完善 CDOM 对 DOC 的反演模型。

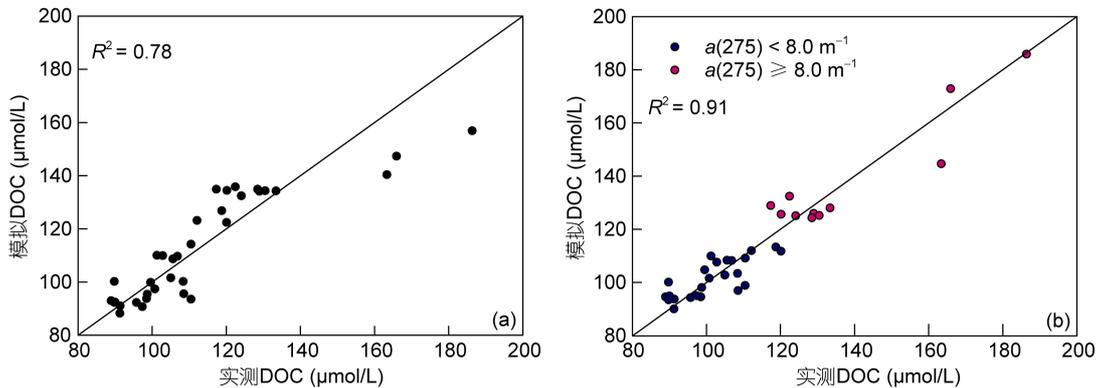


图 10 利用 $a(355)$ 模拟 DOC 浓度(图 a)与利用新方法模拟 DOC 浓度(图 b)的比较, 直线为 1:1 比例线
Fig.10 [DOC] estimated using $a(355)$ (a) and using the new approach (b)

表 2 夏季长江口 DOC 多元线性回归模拟结果

Tab.2 Parameters α , β , and γ derived from the Multiple Linear Regressions on \ln [DOC] against \ln [$a(275)$] and \ln [$a(295)$] for Changjiang River estuary in summer

	α	β	γ	P	n	R^2
$a(275) < 8.0 \text{ m}^{-1}$	4.9444	-0.8695	0.9047	< 0.0001	24	0.61
$a(275) \geq 8.0 \text{ m}^{-1}$	4.7736	-6.7949	8.0466	< 0.0001	11	0.87

3 结论

(1) 调查发现, 2014 年 7 月长江口南港水道 DOM 浓度与北港水道相比较, 表明其受到黄浦江及吴淞口等排污口输入的影响, DOM 在南港水道到外河口的过程体现了先添加后保守稀释的混合行为, 而北港水道 DOM 主要源于长江径流, 其河口混合行为整体呈现保守混合。然而, $S_{275-295}$ 及比紫外吸光度 $SUVA_{254}$ 在南港水道与北港水道差异性较小, 说明尽管南港水道与北港水道 DOM 的来源不同, 但 DOM 的物质结构性质可能是相似的。

(2) 经 EEMs-PARAFAC 模型识别, FDOM 主要由三个类腐殖质组分(C2、C4、C5)和三个蛋白质组分(C1、C3、C6)构成。类腐殖质之间具有良好的相关性, 具有相似的来源及生物地球化学行为。类蛋白质组分 C1 由区域内自生源控制, C3 源自黄浦江输入, C6 在

低盐区域($S < 10$)受水体富营养化影响(黄浦江及排污口在南港水道的输入), 在高盐区域($S \geq 10$)受陆源与海源共同控制。

(3) 利用 CDOM 的光吸收性质反演表层海水的 DOC 浓度, 为研究全球海洋碳循环提供重要依据是未来发展的方向。因此需要进一步验证不同区域、不同季节 CDOM 与 DOC 的相互关系, 完善 CDOM 反演 DOC 的模型。本文采用新方法获得的夏季长江口 DOC 浓度多元线性回归模拟关系式为: $\ln[\text{DOC}] = 4.94 - 0.87 \ln[a(275)] + 0.90 \ln[a(295)]$, $a(275) < 8.0 \text{ m}^{-1}$; $\ln[\text{DOC}] = 4.77 - 6.79 \ln[a(275)] + 8.05 \ln[a(295)]$, $a(275) \geq 8.0 \text{ m}^{-1}$ 。

致谢 在航次采样过程中, 同济大学首席科学家范代读教授及润江 1 号船长和全体船员给予了帮助, 华东师范大学张卫国课题组提供温盐数据, 中国海洋大学杨桂朋教授及吴冠伟老师在 DOC 测定过程中

提供了帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 孙湘平, 2006. 中国近海区域海洋. 北京: 海洋出版社, 6
- 苏纪兰, 2001. 中国近海的环流动力机制研究. 海洋学报, 23(4): 1—16
- 邱训平, 穆宏强, 支俊峰, 2001. 长江河口水环境现状及趋势分析. 人民长江, 32(7): 26—28
- 陈 欣, 张霄宇, 雷 惠, 2012. 长江口 CDOM 的光谱吸收特征以及 DOC 物源示踪意义. 海洋环境科学, 31(5): 625—530
- 季乃云, 赵卫红, 2006. 河流与海洋溶解有机物荧光激发-发射矩阵光谱的测定. 海洋环境科学, 25(3): 86—88
- 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. 环境科学学报, 29(3): 641—647
- 潘孝辉, 吴 敏, 王 悦, 2008. 黄浦江水环境污染风险的模糊数学综合评价. 四川环境, 27(6): 60—62, 67
- Babin M, Stramski D, Ferrari G M *et al*, 2003. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978—2012), 108(C7): 3211
- Benner R, Biddanda B, 1998. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnology and Oceanography*, 43(6): 1373—1378
- Bricaud A, Morel A, Prieur L, 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography*, 26(1): 43—53
- Chipman L, Podgorski D, Green S *et al*, 2010. Decomposition of plankton-derived dissolved organic matter in permeable coastal sediments. *Limnology and Oceanography*, 55(2): 857—871
- Coble P G, 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4): 325—346
- Fichot C G, Benner R, 2011. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters*, 38(3): L03610
- 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. *Marine Chemistry*, 107(3): 357—366
- Guo W D, Yang L Y, Zhai W D *et al*, 2014. Runoff-mediated seasonal oscillation in the dynamics of dissolved organic matter in different branches of a large bifurcated estuary-the Changjiang estuary. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119(5): 776—793
- Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D *et al*, 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photo bleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3): 955—969
- Hu C M, Muller-Karger F E, Zeep R G, 2002. Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts. *Limnology and Oceanography*, 47(4): 1261—1267
- Lawaetz A J, Stedmon C A, 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied Spectroscopy*, 63(8): 936—940
- Obernosterer I, Benner R, 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 49(1): 117—124
- Rochelle-Newall E J, Fisher T R, 2002. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 77(1): 23—41
- Stedmon C A, Bro R, 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11): 572—579
- Stedmon C A, Markager S, Bro R, 2003a. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82(3—4): 239—254
- Stedmon C A, Markager S, 2003b. Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5—6): 973—979
- Stedmon C A, Markager S, 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2): 686—697
- Vodacek A, Blough N V, DeGrandpre M D *et al*, 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photo oxidation. *Limnology and Oceanography*, 42(4): 674—686
- Walker S A, Amon R M W, Stedmon C *et al*, 2009. The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G4): G00F06
- Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A *et al*, 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37(20): 4702—4708

OPTICAL CHARACTERIZATION, DISTRIBUTION AND SOURCES OF CHROMOPHORIC DISSOLVED ORGANIC MATERIAL (CDOM) IN THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY IN JULY 2014

LI Yi-Jie¹, SONG Gui-Sheng¹, HU Su-Zheng¹, XIE Hui-Xiang^{1,2}

(1. *Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;*

2. *Institut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada*)

Abstract Absorption and fluorescence spectroscopy, along with dissolved organic carbon (DOC) quantification, were employed to examine the sources and estuarine mixing behavior of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Changjiang River estuary in July 2014. CDOM abundance (as quantified by the absorption coefficient at 355 nm, $a(355)$), the absorption spectral slope over 275-295 nm ($S_{275-295}$), and the specific UV absorbance at 254 nm ($SUVA_{254}$) were all generally conservative across the freshwater-saltwater transitional zone. A localized elevation of CDOM occurred downstream in the mouth of the Huangpu River, revealing a subtle difference in the mixing pattern of CDOM between the North Port and the South Port, where as the constitutive property between the two ports was similar. DOC concentration ([DOC]) can be predicted from the CDOM absorption coefficients at 275 nm ($a(275)$) and 295 nm ($a(295)$): $\ln[DOC] = 4.94 - 0.87\ln[a(275)] + 0.90\ln[a(295)]$, $a(275) < 8.0 \text{ m}^{-1}$; $\ln[DOC] = 4.77 - 6.79\ln[a(275)] + 8.05\ln[a(295)]$, $a(275) \geq 8.0 \text{ m}^{-1}$. The regression results demonstrate that CDOM absorbance could be used as the DOC tracer along the Changjiang River estuary. EEMs-PARAFAC (excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy-parallel factor) analysis identified three humic-like components (C2, C4, and C5) and three protein-like components (C1, C3 and C6). The humic-like components possessed similar origins and correlated with $a(355)$ and salinity. The protein-like components C1 and C6 were not significantly correlated to salinity and $a(355)$, suggesting the protein-like components were closely related to the in situ microbial activities.

Key words CDOM; DOC; EEMs-PARAFAC; absorption spectra; estuarine mixing behavior