富营养化条件下浙江象山港可溶性有机质的光谱和分子特征初探

赵辰¹, 周玉萍¹, 庞宇¹, 章妍真¹, 黄伟², 王云涛², 何丁^{1,2*}

1. 浙江大学地球科学学院地质学研究所, 杭州 310027;

2. 自然资源部第二海洋研究所, 杭州 310027

* 通讯作者, E-mail: dinghe@zju.edu.cn

收稿日期: 2020-10-20; 收修改稿日期: 2020-12-27; 接受日期: 2021-01-22; 网络版发表日期: 2021-06-04

国家自然科学基金项目(批准号: 41973070、41773098)和自然资源部第二海洋研究所卫星海洋环境动力学国家重点实验室青年“海星学者”开放课题项目(编号: QNHX2124)资助

摘要 利用碳稳定同位素、紫外-可见吸收和三维荧光光谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱等手段, 分区域研究了2019年5月浙江象山港这一代表性的半封闭富营养化港湾水体可溶性有机质(DOM)的组成、来源, 并初步推断了其迁移转化过程. 通过三维荧光建模识别出一个类蛋白荧光组分(C1)和两个类腐殖质荧光组分(C2和C3), 利用高分辨率质谱获得了各类分子的数量和相对强度. 可溶性有机碳(DOC)浓度, C2、C3和黑碳类分子组分的相对强度均和盐度呈显著负相关, 指示象山港存在海水对陆源信号的稀释作用. 象山港在空间上光透射能力存在差异从而导致光降解程度不同, 光降解作用可能在象山港惰性有机质转化中发挥了重要作用. C1组分和盐度的弱相关性表明自生源不能主导象山港地区的类蛋白荧光组分, 富营养化条件下外源(如人类输入、孔隙水释放)均影响了类蛋白荧光组分的分布. 将象山港和我国其他代表性沿海港湾对比, 可发现象山港的类蛋白荧光组分在荧光溶解有机质(FDOM)中的相对占比处于中等水平. 在富营养化背景下, 人类活动输入可能是我国港湾DOM的重要来源.

关键词 可溶性有机质, 三维荧光光谱, 超高分辨率质谱, 富营养化海湾, 分子组成, 有机质运移和转化

1 引言

厘清陆源有机质在向海洋迁移过程中的来源变化、转化路径、降解特征和归宿对全面了解河口边缘海碳收支具有重要意义(Hedges, 1992; Koch等, 2005; Bianchi, 2011). 陆源有机碳在海洋中的转化路径和归宿是河口边缘海有机碳循环的重要科学问题. 海湾紧邻近岸河口区, 具有分布广、水滞留时间长等特征,

使得其不仅是陆地向海输送有机质的“管道”, 更可能成为有机质的“反应炉”, 其内部生物地球化学过程直接影响输送至边缘海的有机碳的组成和通量, 在河口碳循环中扮演了重要的角色(Asmala等, 2018; Retelletti Brogi等, 2018; Hu等, 2020). 海湾作为人类经济活动密集区域, 近年来随着经济快速发展, 遭受污水排放、养殖活动等强烈人类活动影响, 普遍处于富营养化状态(Wang等, 2012; Jiang等, 2019c; Zhou等, 2019; Ke

中文引用格式: 赵辰, 周玉萍, 庞宇, 章妍真, 黄伟, 王云涛, 何丁. 2021. 富营养化条件下浙江象山港可溶性有机质的光谱和分子特征初探. 中国科学: 地球科学, 51(8): 1258–1274. doi: 10.1360/SSTe-2020-0292

英文引用格式: Zhao C, Zhou Y, Pang Y, Zhang Y, Huang W, Wang Y, He D. 2021. The optical and molecular signatures of DOM under the eutrophication status in a shallow, semi-enclosed coastal bay in southeast China. Science China Earth Sciences, 64(7): 1090–1104. <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9728-4>

等, 2020; Zhang等, 2020), 由此导致的港湾高初级生产力可能直接影响海湾水体有机质的组成, 例如, 加入的大量活性物质在微生物参与的生态过程中可能成为惰性有机质的重要来源, 并形成海洋碳汇从而影响全球气候变化(Jiao等, 2010). 海湾还受到河流输入、潮汐作用和底层沉积物再悬浮等多种因素驱动(Chen和Zheng, 2013; Zhou等, 2019; Lee等, 2020), 进一步增加了有机碳来源及转化过程的复杂性, 已成为河口碳循环研究的薄弱环节之一. 而海湾是陆地和海岸带-海洋生态系统的重要连接地带, 在区域和全球碳循环中都发挥着重要作用.

可溶性有机质(DOM)是能通过一定孔径滤膜(0.22~0.7 μm), 具有复杂分子组成的有机混合物. 作为水体中最大的活性碳库(Hedges, 1992), DOM是微生物碳泵(MCP)研究的主要对象, 参与海洋中多种生物地球化学过程(焦念志, 2012; 焦念志等, 2013; 张传伦等, 2019). 其中河口-港湾-边缘海界面的水体DOM输送是全球碳循环的重要环节. 同时, 作为海洋有机质埋藏的中间介质, 孔隙水是沉积物与上覆水体之间进行物质交换的重要介质, 沉积物孔隙水DOM的性质对于研究水体中有机质的来源、归宿以及制约DOM在沉积物中的周转时间具有重要意义(Burdige, 2001; Burdige等, 1999). 然而, 目前从分子层面解译的DOM成分主要局限于糖类、氨基酸等小分子及木质素酚等小部分物质(Hernes和Benner, 2003; Repeta, 2015), DOM的组成和性质仍然有很大的不确定性. DOM研究的光谱方法包括紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(EEMs), 均具有用量少、样品处理简单、无损测试且经济省时等优点(McKnight等, 2001; Ohno, 2002; Helms等, 2008). 三维荧光光谱结合平行因子分析(PARAFAC)技术是近年来研究荧光溶解有机物(FDOM)的常用分析手段, 能够灵敏地定性或半定量表征FDOM的组成和来源(Coble, 1996; Stedmon等, 2003; Stedmon和Bro, 2008). 相较于光谱技术, 近年来快速发展的超高分辨质谱分析技术如傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICRMS), 可通过改进的芳香指数(AI_{mod})、等效双键数(DBE)等代用指标和范式图等(Koch等, 2005; Minor等, 2014), 在分子层面精细地刻画DOM的组成. 国内外学者已在杭州湾(Zhou等, 2019)、渤海湾(Chen和Zheng, 2013)、切萨皮克湾(Sleighter和Hatcher, 2008)、佛罗里达湾(Jaffe等, 2014)、孟加拉湾

(Chari等, 2012)、伊势湾(Yamashita等, 2008)等海湾开展了光谱或分子水平水体DOM的研究, 初步揭示了海水稀释作用、光漂白降解作用等海湾有机质迁移转化机制. 然而, 目前的研究对于港湾对河口碳循环的意义揭示有限, 其主要原因之一是不同的测试手段各自存在局限性, 而多技术联用能从多角度出发分析有机质的组成性质, 全面了解其来源和可能的迁移转化过程.

浙江象山港是我国临近东海的一个富营养化半封闭式港湾, 地形较为狭长, 长约60km, 宽约3~8km, 水深较浅, 通常仅有约10m深, 港内有铁港、黄墩港和西沪港三个支港, 目前是浙江省最大的水产养殖基地(Jiang等, 2019a; Jiang等, 2020). 自20世纪80年代以来, 城市化和水产养殖业的快速发展使整个港的水质处于严重的富营养化状态, 赤潮频发(郑云龙等, 2000). 象山港的氮、磷和硅等营养成分均有不同程度增加, 无机氮含量增长了数十倍, 且均呈现出由港顶到港口逐渐减少的分布特征(中国海湾志编纂委员(ECBCC), 1992; 张丽旭等, 2006, 2008; 吕华庆等, 2009; Jiang等, 2013a). 象山港地形狭长, 流域内特别是港顶有凫溪等多条河流汇入. 受港外六横、梅山等岛屿的阻挡作用, 象山港和边缘海之间物质和能量交换受限. 这种代表性的地理格局导致港内水体滞留时间长, 90%水体交换时间可达60~80天(中国海湾志编纂委员(ECBCC), 1992), 远大于近期报道的木质素等陆源大分子两周的周转时间(Ward等, 2013). 象山港较差的生态自调节能力更加剧了富营养化程度, 也导致有机质的生物地球化学过程更加复杂. 此外, 近年来建设的两个大型燃煤电厂排放的废气和温排水对象山港浮游植物群落特征等造成了显著影响(Jiang等, 2019b). 本研究综合运用稳定碳同位素、紫外-可见吸收、三维荧光光谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱等多项技术, 分析象山港这一代表性半封闭富营养化港湾在夏季DOM光谱和分子特征的水平变化和垂直变化规律, 探究DOM的主要来源, 并初步探讨DOM在海湾环境下的转化路径和归宿, 以为富营养化港湾碳循环的研究提供一定科学依据.

2 采样与分析

2.1 样品采集和前处理

2019年5月15日至16日在象山港海域14个站位采

样, 分表层水(0.5m)、底层水(和水深相同, 约5~25m)和底层沉积物(0~2cm). 采样范围为29°~31°N, 122°~124°E, 站位如图1所示. 点位T1~T2、H1~H2、X1~X2分别位于铁港、黄墩港和西沪港支港内, M1~M3位于主港内段, M4~M8位于港口, 在下文中样品名后缀“S”代表表层水, 后缀“B”代表底层水, 后缀“P”代表孔隙水. 主港内段和港口的水动力有显著差异: 主港内以底层向海的重力环流为主而港口段以垂向弥散震荡为主(董礼先和苏纪兰, 2000). 各层水样均用Niskin采水器采集, 并用1L的Nalgene采样瓶收集. 在船上采集站点水样后即使用0.7 μ m的GF/F滤膜(预先于马弗炉中470℃灼烧5h)过滤水样, 水样进行荧光测定前恢复至室温并用孔径为0.22 μ m的纤维素酯滤膜过滤, 分别收集于40mL的Nalgene瓶以及1L透明Nalgene瓶中于实验室4℃避光冷藏保存并在7天内测试完毕. 孔隙水是将沉积物装入离心管后, 在实验室中高速离心(3600转, 10min)获得. 溶解性营养盐(硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、铵盐)用QuAatro-SFA营养盐全自动分析仪(Bran-Luebbe GmbH Co, 德国)测定. DOC浓度利用TOC-Analyzer总有机碳分析仪(Shimadzu, 日本)测定.

2.2 总有机碳同位素分析

本研究中对表层水、底层水利用固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)的方法将DOM富集(PPL柱选用Agilent Bond Elut, 200mg, 3mL), 并用甲醇(HPLC级)洗脱至4mL细胞瓶中(Dittmar等, 2008), 吸取少量(相当于50 μ g有机碳)萃取液至锡杯中于40℃蒸干上样至同位素质谱仪(MAT253, Thermo Scientific, 美国), 碳同位素标样为VPDB, 仪器测试的长期运行误差控制在0.1%以下.

2.3 紫外-可见吸收和三维荧光光谱分析

有色溶解有机质(CDOM)采用Horiba公司的Aqua-log紫外荧光光谱仪测定, 配1cm四通石英比色皿, 以Milli-Q水作空白对样品在240~600nm进行扫描, 步长3nm. 基于紫外-可见吸收光谱的主要参数有: a_{355} 是样品在355nm时的吸光系数, 单位为 m^{-1} ; $SUVA_{254}$ 是波长为254nm时样品的单位浓度吸收系数, 单位为 $L\ mg\ C^{-1}\ m^{-1}$ (Weishaar等, 2003); $S_{275-295}$ 是275~295nm间光谱斜率; S_R 是两个光谱斜率 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 的比值(Helms等, 2008).

图1 象山港各港区图和站位图

荧光溶解有机质的测试设备与CDOM相同; 以 Milli-Q 水为空白, 进行荧光扫描. 激发波长(Ex)设置为 240~600nm, 发射波长(Em)设置为 248~825nm. 样品测试后扣除空白去除拉曼散射和瑞利散射, 并以拉曼单位(R.U.)将荧光强度标准化. 基于荧光光谱的主要参数有: HIX, Ex=254nm 时, Em 在 438~480nm 处和 300~345nm 处荧光强度积分值的比值(Ohno, 2002); BIX, Ex=310nm 时, Em 在 380nm 处和 430nm 处荧光强度积分值的比值(Huguet 等, 2009); FI, Ex=370nm 时, Em 在 470 和 520nm 处荧光强度积分值的比值(Cory 等, 2010).

在计算荧光光谱参数的基础上开展平行因子建模. 首先对 EEMs 原始矩阵去除拉曼散射、瑞利散射和内滤效应的影响, 并利用 DOMFlour 工具包在 Matlab 2017a 平台上进行平行因子建模(Murphy 等, 2010), 将 EEMs 矩阵利用交替最小二乘法迭代分解成三线性组分(Murphy 等, 2013; Stedmon 和 Bro, 2008), 光谱荧光信号进而分离成几个主要的荧光组分(Components), 并给出每个荧光组分的荧光强度, 基于折半法(Split-half)和随机检验法(Random Analysis)检验建模组分数量的合理性.

2.4 傅里叶变换离子回旋共振质谱分析

依据象山港内各段盐度梯度和生境差异, 选取了分别位于黄墩港(H1)、西沪港(X2)和港口(M7)的 3 个代表性站位的表层水、底层水样共 6 个样品开展高分辨质谱测试. 具体来说, 通过固相萃取 PPL 柱洗脱得到的 SPE-DOM 样品, 经浓缩至 100mg L⁻¹ 的最佳上样浓度后, 上样至 9.4T Bruker Daltonics 高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)分析. 以 250μg L⁻¹ 的进样速度在负离子软电离喷射源模式(ESI)下进样. 根据前人的分类方法按照不同参数范围限定, 将质谱数据中的分子组分划分为不同化合物: 黑碳类化合物(Black Carbon, C>15, AI_{mod}>0.66)、多酚类化合物(Polyphenols, 0.5≤AI_{mod}≤0.66)、高不饱和化合物(Highly Unsaturated Compounds, AI_{mod}<0.5, H/C<1.5, O/C<0.9)、不饱和脂肪族化合物(Unsaturated Aliphatic Compounds, 1.5≤H/C<2, O/C<0.9, N=0)、多肽类化合物(1.5<H/C<2, O/C≤0.9, N>0)、糖类化合物(Sugars, O/C>0.9)、饱和脂肪酸化合物(Saturated Fatty Acids, H/C≥2, O/C<0.9)以及多羧基脂环族分子化合物(Car-

boxyl-rich Alicyclic Molecules; DBE/C<0.68, 0.2<DBE/H<0.95, 0.77<DBE/O<1.75)(Seidel 等, 2015).

3 结果

3.1 总体化学参数和稳定碳同位素

表 1 为本研究象山港各站位的总体化学参数和光谱参数. 夏季象山港靠港顶的铁港和黄墩港盐度较低, 而靠外的西沪港、主港和港口盐度较高, 各站位叶绿素(Chla)含量在 0.8~2.5μg L⁻¹, 与之前 Jiang 等(2019b, 2019c)海洋调查得出的年平均叶绿素含量为 2.02μg L⁻¹ 相符. 各港段站位(铁港、黄墩港、西沪港、主港、港口)的主要营养盐浓度(取表层、底层营养盐浓度平均值)、DOC 浓度、碳同位素值变化情况如图 2 所示. 水体 DOC 浓度范围为 1.00~1.70mg L⁻¹, 孔隙水 DOC 浓度范围为 3.84~20.65mg L⁻¹. 港顶的铁港、黄墩港各有一个站位(T1、H1)的 DOC 浓度较高, 各段在表层和底层之间差异较小(<0.37mg L⁻¹). SPE-DOM 的 δ¹³C 值在 -26.5~-24.2‰ 之间, 各港段的碳同位素 δ¹³C 平均值分别为: 铁港 -25.9‰、黄墩港 -26.2‰、西沪港 -25.0‰、主港 -25.7‰、港口 -25.6‰, 差异明显, 提示象山港不同港段间 DOM 的来源可能存在明显差别. 西沪港和港口段的表层同位素值均大于底层, 其余港段表底间无明显差异; 如不考虑支港, 港口的底层碳同位素值明显较主港的偏低.

3.2 光谱参数和 PARAFAC 荧光组分

象山港夏季表层水体、底层水体和孔隙水荧光光谱参数 HIX 范围分别为 0.40~0.51、0.41~0.53 和 0.23~0.73, FI 的范围为 1.55~1.80、1.57~1.87 和 1.82~2.26, SUVA₂₅₄ 范围分别为 3.2~5.5、3.5~6.0 和 0.7~3.6 L mg C⁻¹ m⁻¹ (表 1 和 2; 图 3), 表层水、底层水的各光谱参数差别不大. 从象山港各区域来看, 水体 HIX 为黄墩港>铁港>西沪港>主港>港口, S_R 为港口>西沪港>主港>铁港>黄墩港, BIX 为港口>主港>黄墩港>西沪港>铁港, 而铁港和黄墩港代表的港顶与西沪港、主港和港口间差异显著(学生 t 检验, p<0.01), 提示港顶 DOM 具有高芳香度、高分子量的性质.

对象山港水体和孔隙水所有样品 EEMs 矩阵进行平行因子建模, 从 77 个样品集中识别出一个类蛋白荧光组分(C1, Ex=275nm, Em=300nm)和两个类腐殖质

表 1 不同站位水体的总体化学参数和光谱参数

站位		盐度 (psu)	Chla ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DOC (mg L^{-1})	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$S_{275-295}$	S_R	a_{355} (m^{-1})	a_{355}/DOC ($\text{L m}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	SUVA_{254} ($\text{L mg C}^{-1} \text{m}^{-1}$)	FI	HIX	BIX
铁港	T1B	22.4	1.2	1.63	-25.8	0.010	4.30	4.69	2.87	5.96	1.57	0.53	0.92
	T1S	21.7	1.8	1.48	-25.8	0.019	1.12	0.82	0.55	3.31	1.58	0.51	0.97
	T2B	23.3	1.0	1.30	-26.2	0.020	1.01	0.79	0.61	3.53	1.66	0.47	1.02
	T2S	22.7	0.9	1.39	-25.8	0.021	1.04	0.69	0.49	3.19	1.64	0.47	1.02
	平均值	22.5	1.2	1.45	-25.9	0.018	1.87	0.76	1.13	4.00	1.61	0.50	0.98
黄墩港	H1B	20.6	1.6	1.55	-26.4	0.018	0.94	1.30	0.84	4.26	1.79	0.56	0.96
	H1S	20.2	1.0	1.73	-26.2	0.017	0.89	1.28	0.74	3.77	1.80	0.57	0.97
	H2B	22.9	1.2	1.41	-25.9	0.019	1.22	1.12	0.80	3.60	1.70	0.48	1.06
	H2S	22.5	0.8	1.44	-26.3	0.019	0.97	1.08	0.76	3.88	1.76	0.51	1.03
	平均值	21.5	1.2	1.53	-26.2	0.018	1.01	1.20	0.78	3.88	1.76	0.53	1.01
西沪港	X1B	24.4	1.1	1.31	-25.4	0.019	1.37	1.54	1.17	4.70	1.62	0.47	1.03
	X1S	24.2	0.8	1.34	-24.9	0.020	1.41	1.35	1.01	4.19	1.69	0.46	1.07
	X2B	24.3	0.7	1.42	-25.1	0.021	1.45	1.53	1.08	4.66	1.61	0.49	0.95
	X2S	24.0	0.7	1.36	-24.5	0.023	1.16	1.11	0.82	4.15	1.55	0.45	0.97
	平均值	24.2	0.8	1.36	-25.0	0.021	1.35	1.38	1.02	4.42	1.62	0.47	1.00
主港	M1B	24.3	1.0	1.18	-25.7	0.022	1.07	0.83	0.70	3.78	1.64	0.45	1.00
	M1S	23.8	1.0	1.25	-25.8	0.029	1.16	0.73	0.59	3.43	1.65	0.46	1.06
	M2B	24.3	0.5	1.30	-25.7	0.020	1.26	1.15	0.89	4.02	1.66	0.44	1.05
	M2S	23.8	2.5	1.26	-25.9	0.019	1.39	1.30	1.03	4.40	1.72	0.43	1.06
	M3B	24.8	1.7	1.31	-25.7	0.021	1.78	1.34	1.03	4.21	1.87	0.43	1.03
	M3S	24.5	0.5	1.26	-25.5	0.018	1.37	1.46	1.17	4.55	1.67	0.45	1.03
	平均值	24.2	1.2	1.26	-25.7	0.022	1.34	1.14	0.90	4.07	1.70	0.44	1.04
港口	M4B	25.2	1.0	1.12	-25.8	0.020	1.28	1.43	1.27	4.99	1.62	0.43	1.06
	M4S	25.1	1.0	1.25	-25.4	0.017	1.48	2.08	1.66	5.51	1.62	0.44	1.08
	M5B	25.3	1.4	1.11	-25.9	0.020	1.47	1.71	1.54	5.42	1.66	0.44	1.01
	M5S	24.9	2.5	1.11	-25.5	0.019	1.46	1.46	1.31	4.90	1.68	0.40	1.12
	M6B	25.6	1.4	1.12	-25.8	0.020	1.36	1.49	1.33	4.84	1.71	0.46	1.05
	M6S	25.5	1.3	1.19	-25.3	0.018	1.41	1.71	1.44	5.13	1.62	0.44	1.01
	M7B	25.7	1.7	1.22	-25.8	0.020	1.32	1.53	1.25	4.81	1.67	0.41	1.08
	M7S	25.5	0.9	1.03	-25.5	0.020	1.37	1.32	1.28	4.86	1.66	0.44	1.07
	M8B	25.8	1.5	1.38	-25.7	0.020	1.39	1.23	0.90	3.98	1.73	0.41	1.12
	M8S	25.7	1.1	1.01	-25.7	0.018	1.41	1.56	1.54	5.48	1.67	0.44	1.05
	平均值	25.4	1.4	1.16	-25.6	0.019	1.39	1.55	1.35	4.99	1.66	0.43	1.06

荧光组分(C2, Ex=250nm, Em=450nm和C3, Ex=275/350nm, Em=450nm), 并可顺利通过折半检验. 各站位表底的荧光组分含量无明显差异. 水体中C1、C2和C3的相对含量占比变化范围分别为39.8~55.8%、34.9~49.5%和9.3~13.6%, 孔隙水的变化范围为

23.9~80.0%、14.2~64.1%和5.7~16.4%. C1总体略有从港顶到港口增加的趋势(图4), C2和C3组分与盐度的分布有很好的一致性, 显示显著的负相关关系, 说明C2和C3很可能均与陆源维管植物输入等有关. 本研究中, 孔隙水和水体的各荧光组分有很大差异, 孔隙水总体

图 2 象山港各段水质因子和碳同位素值变化情况

表 2 不同站位孔隙水的总体化学参数和光谱参数

站位	DOC (mg L ⁻¹)	S ₂₇₅₋₂₉₅	S ₃₅₀₋₄₀₀	S _R	a ₃₅₅ (m ⁻¹)	SUVA ₂₅₄ (L mg C ⁻¹ m ⁻¹)	FI	HIX	BIX
T1	20.65	0.048	0.017	2.755	1.835	1.2	1.92	0.31	1.010
T2	10.82	0.043	0.012	3.594	1.177	1.0	1.97	0.47	0.876
H1	7.65	0.033	0.016	2.026	2.635	2.4	1.83	0.38	0.948
H2	7.81	0.024	0.028	0.876	4.647	1.1	1.86	0.35	0.991
M1	8.65	0.040	0.015	2.788	1.112	1.1	1.82	0.43	0.947
M2	8.27	0.033	0.017	2.001	1.036	0.9	1.94	0.50	0.857
M3	8.96	0.037	0.019	2.003	0.698	0.7	2.05	0.47	0.886
X1	15.26	0.056	0.021	2.629	1.317	1.2	1.83	0.23	0.962
M4	12.35	0.036	0.020	1.815	1.260	0.9	1.83	0.51	0.894
M8	3.84	0.027	0.014	1.891	2.349	3.6	2.26	0.73	0.771

图3 表层水、底层水体和孔隙水光谱参数对比图

图4 各站位表层水、底层水体和孔隙水的荧光组分相对占比

明显有较多的类蛋白荧光组分。通过OpenFluro(<http://www.openfluro.org>)将本研究中的荧光组分与已发表的组分对比, C1是一个已经在近岸海水、深海和极地等自然水体中广泛发现的类酪氨酸峰(Cory和McKnight, 2005; Murphy等, 2008; Yamashita等, 2010a),

C2类似海洋腐殖质M峰(Coble, 1996), 在佛罗里达湾、北极孔隙水和热带河流研究中也有所报道(Yamashita等, 2013, 2010b; Chen等, 2016); C3也是在湖泊、孔隙水、深海等多种水生环境中发现的类腐殖质荧光峰(Yamashita等, 2010c; Osburn等, 2011)。

3.3 超高分辨率质谱

在选取的6个象山港SPE-DOM样品中可鉴定的分子式数目范围为5083~6497种(均值为 (5685 ± 539) , $n=6$), 包括CHO、CHOS、CHON、CHONS这4种类型的化合物, 其中有8217种分子在至少一个样品中有检出. 每种类型化合物绝对强度归一化后得到相对强度占比: CHO类化合物的相对强度范围为64.7~77.1%, 平均值为 $(71.1 \pm 4.0)\%$; CHON类化合物的范围为13.2~17.9%, 平均值为 $(15.2 \pm 1.5)\%$; CHOS类化合物的范围为6.5~20.9%, 平均值为 $(12.9 \pm 4.9)\%$; CHONS类化合物的范围为0.4~1.3%, 平均值为 $(0.9 \pm 0.3)\%$.

从分子层面识别SPE-DOM来源, 可鉴别出黑碳类化合物、多酚类化合物、高不饱和化合物、多肽类化合物以及不饱和脂肪族化合物: 黑碳类化合物相对强度为0.2~0.5%, 平均值 $(0.3 \pm 0.1)\%$; 多酚类化合物相对强度为2.3~4.1%, 平均值 $(2.9 \pm 0.7)\%$; 高不饱和化合物相对强度为71.0~80.1%, 平均值 $(75.0 \pm 3.3)\%$; 不饱和脂肪族化合物相对强度为14.4~22.1%, 平均值为 $(17.6 \pm 3.0)\%$; 多肽类化合物相对强度为1.4~2.4%, 平均值为 $(1.9 \pm 0.4)\%$. 高不饱和化合物以及多酚类化合物中有大量陆源分子信息, 多肽类和不饱和脂肪族化合物中包含大量微生物代谢分子信息. 系列化合物的比例表明在分子层面象山港水体SPE-DOM同时具有陆源和自生源的组分.

4 讨论

4.1 象山港水体DOM的来源

宏观层面上稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)是有机物来源的指标(Hayes, 1993). 通常来说海洋中浮游植物利用 HCO_3^- ($\delta^{13}\text{C}=0\text{‰}$)光合作用, 而陆地植物利用大气中的($\delta^{13}\text{C}=-7\text{‰}$). 因此水生微生物倾向于有更重的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 其中海洋浮游植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较高, 为 $-23\sim-16\text{‰}$, 淡水浮游植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低, 为 $-33\sim-25\text{‰}$ (Keeley和Sandquist, 1992; Meyers, 1997). 夏季水体的SPE-DOM稳定碳同位素变化范围为 $\delta^{13}\text{C}=-26.5\sim-24.2\text{‰}$ 之间, 提示明显的陆源(高等植物碎屑、土壤输入)和自生源(浮游植物输入、微生物输入)的混合特征. 各支港的 $\delta^{13}\text{C}$ 有明显差异, 提示支港间生境差异明显, 总体而言港外 $\delta^{13}\text{C}$ 较港内的高, 表征陆源输入的贡献由

港内到港外逐渐减少. 尽管铁港内T1、T2两个站位直接受到象山港流域内最大入港河流鳃溪的影响, 但其SPE-DOM的碳同位素值相对偏高, 与之对应的类蛋白荧光组分(C1)相对占比也偏高, 说明铁港内的原位生产(相较陆源有机质富 ^{13}C)可能相对较多. 有研究指出磷是象山港浮游植物生长的主要限制元素, 也是富营养化的关键制约元素(Jiang等, 2013a). 本研究中铁港两个点位的磷营养盐含量显著偏高(如图2), 推测铁港内浮游植物活动相对强烈, 导致类蛋白荧光组分占比相对偏高, 且T1和T2相对较高的DOC浓度(1.63 和 1.48mg L^{-1})也支持该解释. Jiang等(2013b)于2010年对象山港的浮游植物丰度调查也显示港内支港的浮游植物含量大于主港航段,

富营养化程度相对较高. 港口区各站位碳同位素值的生长趋势消失, 且变化范围不大, 对应至荧光组分比例上C1组分变化范围也不大, 这可能是由于港口区域潮水震荡作用导致沉积物再悬浮作用增强, 水体浊度变大, 抑制了浮游植物的生长, 导致原位生产力相对不高(Medeiros等, 2015). 从光谱数据看, HIX和FI变化范围分别在 $0.40\sim0.63$ 和 $1.55\sim1.87$, 均显示一定的混源特征, 类蛋白荧光组分C1和类腐殖质荧光组分C2和C3在FDOM中的相对占比大致相同. C1组分强度和盐度无明显关系, 可能是由于外来活性组分信号的稀释减弱和象山港现场来源加入的共同作用所致. 本研究中山港的叶绿素含量通常低于 $2\mu\text{g L}^{-1}$, 说明除了生物现场生产之外, 其他来源如人类生活污水、土壤剥蚀淋滤、下覆沉积物孔隙水释放等因素可能也是象山港水体类蛋白荧光组分FDOM的重要来源(Burdige, 2001; Roth等, 2019).

通常孔隙水中的DOC可达上覆水体的10倍以上, 这与沉积物中颗粒有机质(POM)的降解和再矿化有关(Burdige等, 1999; Chen和Hur, 2015). 高浓度的孔隙水中通常有相当含量的CDOM和FDOM, 可能随浓度梯度扩散到水中对水体DOM性质产生显著影响(Burdige和Komada, 2015). 孔隙水的HIX、SUVA₂₅₄、FI和 $S_{275-295}$ 都提示其较水柱DOM更富活性(图3). 孔隙水DOM的FI整体偏高($1.82\sim2.26$), 远高于自然水体的范围($1.2\sim1.8$), 显示孔隙水可能与流域内人类污水输入有关(Dong和Rosario-Ortiz, 2012). 此外, 孔隙水各参数的变化范围明显比水体大, 这是由于孔隙水DOM相对于水体混合能力差, 其性质主要取决于更小空间尺

度的生物地球化学过程(Lu等, 2020; Valle等, 2020), 因此各站位的孔隙水DOM异质性更大. 目前对孔隙水DOM性质的认识尚不明确, 一般而言, 陆源和海源有机质中的活性组分会在微生物作用下转化为较惰性组分. 辽河湿地、北极湖泊、切萨皮克湾等地的孔隙水研究均显示孔隙水中DOM更富惰性组分(Burdige, 2001; Lu等, 2020; Valle等, 2020), 并将其归因于早期成岩过程较强的生物降解作用以及高芳香度DOM的选择性保存(Qualls和Richardson, 2003; Chen和Jaffé, 2014)以及孔隙水相对上覆水体受到较弱的光降解等(Lu等, 2020). 同时孔隙水的性质也和生物活动密切相关(Burdige, 2001); 近年来发现东海沉积物孔隙水中类蛋白荧光组分含量占比大于50%, 表明类蛋白荧光组分具有多重来源, 如沉积物中病毒降解作用、水体中的细菌沉降等(Rowe和Deming, 2011; Sipler和Bronk, 2015; Li等, 2020). 在本研究中, 除了上述原因外, 象山港整体处于富营养化状态, 且受温排水作用, 冬季浮游植物丰度较高(Jiang等, 2019b), 孔隙水中有明显较高含量的活性组分可能也与水体中细菌裂解或胞外分泌物所产生的类蛋白荧光组分沉降到底部有关(Mendoza等, 2012; Thornton, 2014). 此外Coble最早对荧光性质的研究也发现类蛋白荧光组分峰在水-沉积物界面信号更强(Coble, 1996).

在分子层面, 从港内到港外, CHOS类化合物的相对强度降低, 在表层迅速由20.87%迅速降至7.00%. 含硫化合物通常与人类活动污水有关, 有研究提出人类活动污水中含硫有机分子含量通常远超自然水体(Wagner等, 2015; He等, 2019). 从M1、X2和M7三个站位表层水的CHOS类化合物中可解译出一系列具有较高强度的O₃S和O₅S化合物(图5), 数量变化范围为152~272种, 相对强度占比为3.0~4.2%. 该类O₃S化合物(如C₁₆H₂₆O₃S、C₁₇H₂₈O₃S、C₁₈H₃₀O₃S和C₁₉H₃₂O₃S)很可能与一种存在于清洁用品和个人护理用品中的表面活性成分有关(McAvoy等, 1993). O₅S类化合物(C₉H₈O₅S、C₁₁H₂₂O₅S和C₁₂H₂₄O₅S)可能与磺苯基羧酸盐(Sulfophenyl Carboxylates, SPC)有关, 该类物质是LAS有氧条件下的降解产物, 也具有一定的界面活性和毒性(Debelius等, 2008; Utsunomiya等, 1997). 该类O₃S和O₅S化合物能够在生活污水以及有人为输入的内陆水体中大量检测到. 因此该类化合物的检出也一定程度支持人类活动对象山港DOM有所贡献. 从H1

到X2再到M7, 这两类化合物的相对强度逐渐变小, 表明人类输入信号渐弱. 海水的稀释作用或异养的微生物利用在含硫化合物含量的变化中发挥了作用.

含氮化合物(CHON)与生物代谢活动密切相关. 3个站位的含氮化合物的相对强度为13.2~17.9%, 和盐度没有显著的相关关系. 这和C1类蛋白荧光组分随盐度分布没有明显规律一致, 可能的原因包括: (1) 象山港内有广泛的人工水产养殖, 特别是完全依靠人工投饵的网箱养鱼(Jiang等, 2013a). 有研究报道这种养殖方式仅有约1/5~2/5的饵料可被养殖的水产利用(Islam, 2005; Wu, 1995), 因此有大量含氮饵料在港内参与水体交换, 使港内普遍有含氮化合物. 以M7的表层水范式图(网络版附图1, <http://earthcn.scichina.com>)为例, 有个别含量较高的含氮化合物, 而该站位处于港口区域, 浮游植物丰度以及生物代谢强度相对较低(见上文讨论); (2) 无论是光谱参数和三维荧光建模定量结果都显示各站位的孔隙水均有更强的活性组分信号. 高浓度的孔隙水可释放到水体中并导致各站位水体含氮化合物含量升高; (3) 长江冲淡水(CDW)是象山港港口段潜在的氮源, 可能也是使象山港内外都有较高含氮化合物含量的原因. 黄墩港、西沪港和港口的3个站位的含氮化合物含量相差不大, 和盐度无明显相关关系(如表3), 没有体现出海水稀释作用的影响. 这可能是由于Yang等(2018)所报道的象山港港内NO₃主要来自鳊溪, 港外主要来自长江冲淡水, 而NO₃又是象山港最重要的氮源(图2); (4) 本次选取的进行高分辨率质谱测试的3个站位的各主要营养盐浓度没有显著变化, 可能代表采样时3个站位的生物活动条件相似, 生物代谢水平差异不大.

4.2 象山港水体DOM的转化过程及其主要控制因素

本研究中, DOC、HIX、C2和C3组分和盐度均有显著的负相关性(图6a、6c、6e、6f), 说明虽然海湾由内向外盐度变化小, 但淡水混合稀释作用仍然较为明显, 海水的稀释作用和自生源的CDOM和FDOM含量的加入使得陆源组分信号逐渐相对变少, 这种现象已经在世界范围内的河流羽流区和近海陆架海域被广泛发现(Medeiros等, 2015; Stedmon等, 2010; Zhu等, 2018). 同时从港内到港外, 象山港水体DOM也受到一定程度的降解转化影响. 同其他水生环境相比, 独特的

图 5 H1、X2和M8表层水CHO和CHOS柱状图

表 3 DOM样品强度加权后的FT-ICRMS相关参数

样品	No.	C	H	O	N	S	<i>m/z</i>	O/C	H/C	AI	DBE	CHO (%)	CHON (%)	CHOS (%)	CHONS (%)
H1S	6497	19.43	25.22	0.23	6.77	0.22	377.36	0.35	1.35	0.231	7.438	64.7	13.2	20.9	1.3
H1B	6352	19.75	25.25	0.26	6.81	0.14	379.57	0.35	1.33	0.248	7.754	70.3	15.7	13.3	0.8
X2S	5366	19.42	25.39	0.24	7.20	0.17	382.47	0.38	1.37	0.220	7.343	68.9	14.6	15.4	1.2
X2B	5308	20.08	25.60	0.28	7.46	0.07	392.32	0.38	1.33	0.242	7.918	75.0	17.9	6.6	0.7
M7S	5083	20.19	25.79	0.24	7.42	0.07	392.66	0.37	1.33	0.241	7.915	77.1	15.6	7.0	0.4
M7B	5508	19.22	25.16	0.23	7.14	0.15	378.28	0.38	1.38	0.223	7.257	71.0	14.1	14.1	0.9

地理格局使得象山港相对较封闭, 泥沙较少, 较易受到光降解作用影响, 有必要单独考察光降解在象山港水体DOM转化中的作用. 从港顶到港外 a_{355} 有逐渐增长的趋势, 呈现出港口>西沪港>主港>黄墩港>铁港的特征, 并且和盐度有显著正相关关系, 没有受到稀释作用的显著影响, 并且 a_{355} 和DOC并无显著相关关系. 然而, 我们用 a_{355}/DOC 表征DOM中CDOM的相对含量, 象山港各段铁港、黄墩港、主港、西沪港、港口的 a_{355}/DOC 分别为0.55、0.78、0.90、1.05和1.35 $\text{L m}^{-1} \text{mg}^{-1}$ (表1), 且港内各站位的 a_{355}/DOC 随盐度升高而迅速增加(图6b). CDOM是一类易于吸收光而发生光漂白或降解的物质, CDOM与DOC的弱相关性可能提示, 象山港的易光降解DOM在空间上有明显差异以及可能存在不同程度的光降解作用(Medeiros等, 2015; Stubbins等, 2010). 象山港光透射能力在空间上有所差异, 由于外部岛屿的阻挡作用港内水质清澈, 光透射能力强, 光降解程度因而可能较高, 导致港内较低的 a_{355}/DOC ; 在港口外主要以潮水的垂直弥散震荡为主, 沉积物的再悬浮作用显著, 浊度相对更高, 光的透射能

力较弱, CDOM的相对丰度较高(Jiang等, 2019c). 象山港附近长江口和钱塘江的 a_{355}/DOC 变化范围分别为1.06~1.34和0.81~1.34 $\text{L m}^{-1} \text{mg}^{-1}$ (Guo等, 2014, 2007), 象山港港内部分铁港、黄墩港和主港的 a_{355}/DOC 相对于河流端元有所下降, 同样提示光降解作用在象山港较为显著. 此外, 港顶的 a_{355}/DOC 较低也有可能是非吸收性的DOM加入, 如已经有报道城市化和工业化发展可能引入较多的非吸收性DOM(Heydebreck等, 2015; Pan等, 2010).

从高分辨率质谱解析出的分子组分变化情况来看, 代表陆源组分的黑碳类化合物相对强度随盐度升高明显下降(图6h), 与荧光组分C2和C3随盐度的负相关变化情况一致, 均说明陆源信号的相对减弱. 用不饱和脂肪族化合物(UA)与高不饱和化合物(HU)的比值表征高分子量、腐殖质程度高分子的转化情况(图6i), 结果显示其与盐度的负相关性. DOM光降解的整体趋势通常是使DOM的平均分子量变小, 芳香性和腐殖质程度减少(Hansen等, 2016; Moran和Zepp, 1997). 前文讨论已经说明, 象山港光透射能力的差异性对光

图6 光谱和质谱相关参数与盐度的关系图

降解的能力产生重要影响。H1位于黄墩港最内端,且属于低盐度端元部分,是所有站位中盐度最低,总荧光强度最高的,其DOC、C2、C3、HIX、BC组分相对强度均较高,在本研究中H1站位的黑碳类和多酚类化合物相对强度较高,是另外两个站位(X2和M7)的2倍左右,说明其受到陆源输入影响较强。然而H1的高不饱和化合物组分的相对强度是3个站位中最少的,不饱和脂肪族化合物的相对强度又相对变高。通常认为,高不饱和化合物组分含有木质素降解产物,而不饱和脂肪族化合物与细菌和藻类有机质代谢产物有关。Stubbins等(2010)对刚果河样品的光降解实验表明,脂肪族化合物90%以上是光降解产生型化合物,因此该站位的高不饱和化合物组分表明可能陆源惰性有机质已经发生了显著的转化降解。H1的磷营养盐含量无明显偏高,且叶绿素含量小于 $2\mu\text{g L}^{-1}$,因此该处生物H1站位DOM可能在主要光降解条件下向小分子量,低芳香度有机质转变,产生不饱和脂肪族化合物。然而,以上推

论还有待进一步的培养实验来证实(He等, 2020; Pang等, 2021)。

4.3 象山港光谱和分子数据对河口海岸带碳循环的启示

海湾作为人类经济活动密集区域,近年来随着经济快速发展而普遍处于富营养化状态,对人居环境和经济可持续发展产生显著负面影响。我们对比了本研究夏季象山港和全球其他港湾各项总体化学参数和光谱性质(表4)。象山港夏季DOC相对较低, HIX也偏低,显示象山港DOM的腐殖化程度总体相对较低,这可能与象山港地形相对封闭,水色清澈,受光降解作用强有关。目前国内外对港湾利用PARAFAC开展DOM的半定量研究较少,从国内港湾已发表的数据看,象山港的类蛋白荧光组分相对占比位于中等水平,如杭州湾约90%(Zhou等, 2019)、渤海湾约64%(Chen和Zheng, 2013)、大亚湾约23%(Zeng等, 2019)。Zhou等(2019)报

表 4 不同港湾的总体化学参数和光谱参数的对比

研究区域	盐度	Chla ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DOC (mg L^{-1})	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$S_{275-295}$	a_{355}	SUVA ₂₅₄ ($\text{L mg C}^{-1} \text{m}^{-1}$)	FI	HIX	参考文献
世界范围										
切萨皮克湾	N/A	N/A	0.4~1.5	N/A	N/A	1.20~1.93	N/A	N/A	N/A	Rochelle-Newall 和Fisher, 2002
达尔文湾	N/A	N/A	1.8~4.8	N/A	N/A	4~6	N/A	N/A	N/A	Del Vecchio和 Blough, 2004
孟加拉湾	2.3~14	9.1~4.3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.97~1.27	0.19~0.90	Chari等, 2012
利物浦湾	30.4~33.8	0.1~1.1	1.02~1.58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Yamashita等, 2010c
剑桥湾	22.9~26.0	1.2±1.5	0.97~2.56	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Retelletti Brogi等, 2018
佛罗里达湾	N/A	N/A	3.44±1.44	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Yamashita等, 2013
国内										
杭州湾	6.91±0.39	2~4	2.17±1.00	-24.8±0.3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Zhou等, 2019
莱州湾	5~30	N/A	2.8~11	N/A	0.017~0.033	0.22~6.53	2.8	N/A	0.40~0.73	Jiang等, 2017
渤海湾	30.5~32.1	2.5~4.5	1.98~5.42	N/A	N/A	N/A	N/A	1.50~1.69	0.51~0.69	Chen和Zheng, 2013
大亚湾	19.4~33.0	N/A	0.96~2.78	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Zeng等, 2019
象山港	20.2~25.8	1.2	1.0~1.7	-25.7±0.4	0.010~0.023	0.69~2.08	4.41	1.67	0.40~0.53	本研究

道的杭州湾DOC含量和象山港大致相同($(2.17 \pm 1.00) \text{mg L}^{-1}$, 2SD), 而FDOM中高达90%的类蛋白荧光组分占比提示杭州湾可能受到严重的人类活动输入, 与其受到长江、钱塘江的大量冲淡水有关, 其中可能含有大量人类活动污染输入。国际上孟加拉湾的类蛋白荧光组分也可达到70%以上(Chari等, 2012)。近年来快速工业化使海湾环境广泛处于富营养化状态, 我们统计了国内代表性的海湾(杭州湾、渤海湾、大亚湾和象山港)的类蛋白荧光组分在FDOM中的相对占比(图7)。结果显示港湾的类蛋白荧光组分占比和其平均盐度有显著的负相关关系。通常而言, 随着海水加入水体的盐度升高, 陆源信号受到稀释作用相对减弱, 海洋中浮游植物等的自生源贡献逐渐占据主导(Medeiros等, 2015; Seidel等, 2014)。而类蛋白荧光组分相对占比和盐度的负相关关系提示人类活动输入可能是海湾类蛋白荧光组分的重要来源, 导致河流端元有较多的活性物质。

为了进一步探究富营养化背景下象山港水体DOM分子组成的特性, 我们将其与目前国内已发表的河口DOM分子组成的数据进行了对比(图8), 包括长江

图 7 中国各港湾类蛋白荧光组分与盐度的关系

口以及辽河和大辽河口(He等, 2019; Zhou等, 2021)。长江口临近象山港, 其最大浑浊带对有机质有显著的絮凝沉降作用(Zhou等, 2021); 水文模型模拟发现辽河三角洲感潮河段水滞留时间也可长达60天(王鹏程,

图8 象山港、辽河和大辽河口、长江口DOM样品分子组成(H/C和O/C)对比

2013), 长江口和辽河三角洲感潮河段均有助于有机质发生降解转化。通过对比象山港、辽河和大辽河口和长江口DOM的分子组成, 发现象山港DOM具有显著更高的H/C和更低的O/C, 相对更富不饱和脂肪族和蛋白类活性分子, 提示在象山港惰性分子被强烈降解或转化, 这可能与象山港水滞留时间长、水深浅、光照强烈, 惰性有机质在强光照条件下降解转化显著有关。

本研究中结合光谱和质谱手段初步刻画了象山港这一代表性的半封闭富营养化港湾的夏季水体和孔隙水DOM性质, 分析了在特殊地理格局下转化机制的影响, 为海湾碳源/汇格局的研究提供了一定科学依据。然而, 本研究局限于夏季象山港具有较高温度(25℃)和较高盐度(22~25psu)的情况, 但在冬季主要含有长江冲淡水和钱塘江输入的浙闽沿岸流是象山港的重要水源, 将显著改变象山港的水动力和富营养化情况(Jiang等, 2013b), 从而可能显著影响DOM的来源和转化机制, 而沿海港湾也普遍受到海洋水团的影响(Lin等, 2016), 因此未来有待对比象山港DOM性质的季节变化, 全面了解DOM动态变化的控制因素, 为其治理提供一定科学依据。

5 结论

本研究综合分析了象山港夏季14个站位水体和部分孔隙水的光谱和分子组成性质, 发现象山港各段之

间的生境存在显著差异, 水体FDOM中的类腐殖质和类蛋白荧光组分贡献分别占FDOM的44~58%和42~56%, 大致相同。从港顶到港底, 无论是光谱和分子性质都体现出陆源信号逐渐减弱的特点, 主要受到海水稀释作用的影响, 同时在象山港类蛋白荧光组分可能有多种来源。CDOM和DOM的弱相关性说明此处CDOM难以代表DOC的浓度, a_{355}/DOC 随盐度显著升高提示可能象山港各段光透射和降解能力有显著差异。象山港海水深度较浅, 光降解作用较强, a_{355}/DOC 整体较河流端元低, 且象山港DOM相对于长江口等更富活性分子。相较于全球其他港湾DOM的性质, 发现象山港DOC相对较低, 腐殖化程度较低, 同时人类输入类蛋白荧光组分在海湾富营养化过程中有重要作用。将来有必要进一步综合考察多季节下象山港的DOM性质, 以期更全面地认识象山港DOM组成和转化的控制因素, 为海湾碳循环的研究提供科学依据。

致谢 感谢三位匿名审稿人的及时审阅和建设性意见。

参考文献

- 董礼先, 苏纪兰. 2000. 象山港盐度分布和水体I. 盐度分布和环流结构. 海洋与湖沼, 31: 410-415
- 焦念志. 2012. 海洋固碳与储碳——并论微生物在其中的重要作用. 中国科学: 地球科学, 42: 1473-1486
- 焦念志, 张传伦, 李超, 王晓雪, 党宏月, 曾庆璐, 张锐, 张瑶, 汤凯, 张子莲, 徐大鹏. 2013. 海洋微生物碳泵储碳机制及气候效应. 中国科学: 地球科学, 43: 1-18
- 吕华庆, 常抗美, 石钢德. 2009. 象山港氮、磷营养盐环流和分布规律的研究. 海洋与湖沼, 40: 138-144
- 王鹏程. 2013. 大辽河口物质输运时间的数值研究. 博士学位论文. 青岛: 中国海洋大学
- 张传伦, 孙军, 刘纪化, 蔡阮鸿. 2019. 海洋微生物碳泵理论的发展与展望. 中国科学: 地球科学, 49: 1933-1944
- 张丽旭, 蒋晓山, 蔡燕红. 2006. 近4年来象山港赤潮监控区营养盐变化及其结构特征. 海洋通报, 25: 1-9
- 张丽旭, 蒋晓山, 蔡燕红. 2008. 象山港海水中营养盐分布与富营养化特征分析. 海洋环境科学, 27: 488-491
- 郑云龙, 朱红文, 罗益华. 2000. 象山港海域水质状况评价. 海洋环境科学, 19: 56-59
- 中国海湾志编纂委员会(ECBCC). 1992. 中国海湾志(第五分册). 北京: 海洋出版社. 217-218
- Asmala E, Haraguchi L, Markager S, Massicotte P, Riemann B, Staehr

- P A, Carstensen J. 2018. Eutrophication leads to accumulation of recalcitrant autochthonous organic matter in coastal environment. *Glob Biogeochem Cycle*, 32: 1673–1687
- Bianchi T S. 2011. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108: 19473–19481
- Burdige D J. 2001. Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. *Org Geochem*, 32: 487–505
- Burdige D J, Berelson W M, Coale K H, McManus J, Johnson K S. 1999. Fluxes of dissolved organic carbon from California continental margin sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 1507–1515
- Burdige D J, Komada T. 2015. Sediment Pore Waters. In: Hansell D A, Carlson C A, eds. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. 2nd ed. London: Academic Press. 535–577
- Chari N V H K, Sarma N S, Pandi S R, Murthy K N. 2012. Seasonal and spatial constraints of fluorophores in the Midwestern Bay of Bengal by PARAFAC analysis of excitation emission matrix spectra. *Estuar Coast Shelf Sci*, 100: 162–171
- Chen H, Zheng B. 2013. Sources of fluorescent dissolved organic matter in high salinity seawater (Bohai Bay, China). *Environ Sci Pollut Res*, 20: 1762–1771
- Chen M, Hur J. 2015. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. *Water Res*, 79: 10–25
- Chen M, Jaffé R. 2014. Photo- and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland. *Water Res*, 61: 181–190
- Chen M, Kim J H, Nam S I, Niessen F, Hong W L, Kang M H, Hur J. 2016. Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments. *Sci Rep*, 6: 39213
- Coble P G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem*, 51: 325–346
- Cory R M, McKnight D M. 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 39: 8142–8149
- Cory R M, Miller M P, McKnight D M, Guerard J J, Miller P L. 2010. Effect of instrument-specific response on the analysis of fulvic acid fluorescence spectra. *Limnol Oceanogr Meth*, 8: 67–78
- Debelius B, Forja J M, Del Valls A, Lubián L M. 2008. Effect of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and atrazine on marine microalgae. *Mar Pollut Bull*, 57: 559–568
- Del Vecchio R, Blough N V. 2004. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight. *Mar Chem*, 89: 169–187
- Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, Kattner G. 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol Oceanogr Meth*, 6: 230–235
- Dong M M, Rosario-Ortiz F L. 2012. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter. *Environ Sci Technol*, 46: 3788–3794
- Guo W, Yang L, Zhai W, Chen W, Osburn C L, Huang X, Li Y. 2014. Runoff-mediated seasonal oscillation in the dynamics of dissolved organic matter in different branches of a large bifurcated estuary—The Changjiang Estuary. *J Geophys Res*, 119: 776–793
- Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, Wu F, Yu X X, Hu M H. 2007. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters. *Mar Chem*, 107: 357–366
- Hansell D A, Carlson C A. 2014. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. London: Academic Press
- Hansen A M, Kraus T E C, Pellerin B A, Fleck J A, Downing B D, Bergamaschi B A. 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnol Oceanogr*, 61: 1015–1032
- Hayes J M. 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar Geol*, 113: 111–125
- He D, He C, Li P, Zhang X, Shi Q, Sun Y. 2019. Optical and molecular signatures of dissolved organic matter reflect anthropogenic influence in a coastal river, Northeast China. *J Environ Qual*, 48: 603–613
- He D, Wang K, Pang Y, He C, Li P, Li Y, Xiao S, Shi Q, Sun Y. 2020. Hydrological management constraints on the chemistry of dissolved organic matter in the Three Gorges Reservoir. *Water Res*, 187: 116413
- Hedges J I. 1992. Global biogeochemical cycles: Progress and problems. *Mar Chem*, 39: 67–93
- Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, Minor E C, Kieber D J, Mopper K. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr*, 53: 955–969
- Hernes P J, Benner R. 2003. Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments. *J Geophys Res*, 108: C9
- Heydebreck F, Tang J, Xie Z, Ebinghaus R. 2015. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and Chinese river/estuary systems. *Environ Sci Technol*, 49: 8386–8395

- Hu J, Zou L, Wang J, Ren Q, Xia B, Yu G. 2020. Factors regulating the compositions and distributions of dissolved organic matter in the estuaries of Jiaozhou Bay in North China. *Oceanologia*, 62: 101–110
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond J M, Parlanti E. 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org Geochem*, 40: 706–719
- Islam M S. 2005. Nitrogen and phosphorus budget in coastal and marine cage aquaculture and impacts of effluent loading on ecosystem: Review and analysis towards model development. *Mar Pollut Bull*, 50: 48–61
- Jaffe R, Cawley K M, Yamashita Y. 2014. Applications of Excitation Emission Matrix Fluorescence with Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC) in assessing environmental dynamics of natural dissolved organic matter (DOM) in aquatic environments: A review. In: Rosario-Ortiz F, ed. *Advances in the Physicochemical Characterization of Dissolved Organic Matter: Impact on Natural and Engineered Systems*. ACS Symposium Series, Vol. 1160. Washington, DC: American Chemical Society. 27–73
- Jiang T, Skjellberg U, Bjorn E, Green N W, Tang J, Wang D, Gao J, Li C. 2017. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved mercury in Xiaqing River-Laizhou Bay estuary, Bohai Sea, China. *Environ Pollut*, 223: 19–30
- Jiang Z, Du P, Liao Y, Liu Q, Chen Q, Shou L, Zeng J, Chen J. 2019a. Oyster farming control on phytoplankton bloom promoted by thermal discharge from a power plant in a eutrophic, semi-enclosed bay. *Water Res*, 159: 1–9
- Jiang Z, Du P, Liu J, Chen Y, Zhu Y, Shou L, Zeng J, Chen J. 2019b. Phytoplankton biomass and size structure in Xiangshan Bay, China: Current state and historical comparison under accelerated eutrophication and warming. *Mar Pollut Bull*, 142: 119–128
- Jiang Z, Gao Y, Chen Y, Du P, Zhu X, Liao Y, Liu X, Zeng J. 2019c. Spatial heterogeneity of phytoplankton community shaped by a combination of anthropogenic and natural forcings in a long narrow bay in the East China Sea. *Estuar Coast Shelf Sci*, 217: 250–261
- Jiang Z, Liao Y, Liu J, Shou L, Chen Q, Yan X, Zhu G, Zeng J. 2013a. Effects of fish farming on phytoplankton community under the thermal stress caused by a power plant in a eutrophic, semi-enclosed bay: Induce toxic dinoflagellate (*Prorocentrum minimum*) blooms in cold seasons. *Mar Pollut Bull*, 76: 315–324
- Jiang Z, Liu J, Li S, Chen Y, Du P, Zhu Y, Liao Y, Chen Q, Shou L, Yan X, Zeng J, Chen J. 2020. Kelp cultivation effectively improves water quality and regulates phytoplankton community in a turbid, highly eutrophic bay. *Sci Total Environ*, 707: 135561
- Jiang Z, Zhu X, Gao Y, Chen Q, Zeng J, Zhu G. 2013b. Spatio-temporal distribution of net-collected phytoplankton community and its response to marine exploitation in Xiangshan Bay. *Chin J Ocean Limnol*, 31: 762–773
- Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, Benner R, Kattner G, Wilhelm S W, Kirchman D L, Weinbauer M G, Luo T, Chen F, Azam F. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. *Nat Rev Microbiol*, 8: 593–599
- Ke Z, Chen D, Liu J, Tan Y. 2020. The effects of anthropogenic nutrient inputs on stable carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate organic matter in Jiaozhou Bay, China. *Cont Shelf Res*, 208: 104244
- Keeley J E, Sandquist D R. 1992. Carbon: Freshwater plants. *Plant Cell Environ*, 15: 1021–1035
- Koch B P, Witt M R, Engbrodt R, Dittmar T, Kattner G. 2005. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 3299–3308
- Lee S A, Kim T H, Kim G. 2020. Tracing terrestrial versus marine sources of dissolved organic carbon in a coastal bay using stable carbon isotopes. *Biogeosciences*, 17: 135–144
- Li M, Xie W, Li P, Yin K, Zhang C. 2020. Establishing a terrestrial proxy based on fluorescent dissolved organic matter from sediment pore waters in the East China Sea. *Water Res*, 182: 116005
- Lin H, Cai Y, Sun X, Chen G, Huang B, Cheng H, Chen M. 2016. Sources and mixing behavior of chromophoric dissolved organic matter in the Taiwan Strait. *Mar Chem*, 187: 43–56
- Lu Q, He D, Pang Y, Zhang Y, He C, Wang Y, Zhang H, Shi Q, Sun Y. 2020. Processing of dissolved organic matter from surface waters to sediment pore waters in a temperate coastal wetland. *Sci Total Environ*, 742: 140491
- McAvoy D C, Eckhoff W S, Rapaport R A. 1993. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. *Environ Toxicol Chem*, 12: 977–987
- McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, Doran P T, Kulbe T, Andersen D T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol Oceanogr*, 46: 38–48
- Medeiros P M, Seidel M, Ward N D, Carpenter E J, Gomes H R, Niggemann J, Krusche A V, Richey J E, Yager P L, Dittmar T. 2015. Fate of the Amazon River dissolved organic matter in the tropical Atlantic Ocean. *Glob Biogeochem Cycle*, 29: 677–690
- Mendoza W G, Kang Y, Zika R G. 2012. Resolving DOM fluorescence fractions during a *Karenia brevis* bloom patch on the Southwest Florida Shelf. *Cont Shelf Res*, 32: 121–129
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic,

- paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org Geochem*, 27: 213–250
- Minor E C, Swenson M M, Mattson B M, Oyler A R. 2014. Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis. *Environ Sci Process Impacts*, 16: 2064–2079
- Mopper K, Schultz C A. 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar Chem*, 41: 229–238
- Moran M A, Zepp R G. 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr*, 42: 1307–1316
- Murphy K R, Butler K D, Spencer R G M, Stedmon C A, Boehme J R, Aiken G R. 2010. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: An interlaboratory comparison. *Environ Sci Technol*, 44: 9405–9412
- Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, Bro R. 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal Methods*, 5: 6557–6566
- Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, Ruiz G M. 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Mar Chem*, 108: 40–58
- Ohno T. 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 36: 742–746
- Osburn C L, Wigdahl C R, Fritz S C, Saros J E. 2011. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the U.S. Great Plains. *Limnol Oceanogr*, 56: 2371–2390
- Pan X, Tang J, Li J, Guo Z, Zhang G. 2010. Levels and distributions of PBDEs and PCBs in sediments of the Bohai Sea, North China. *J Environ Monit*, 12: 1234–1241
- Pang Y, Wang K, Sun Y, Zhou Y, Yang S, Li Y, He C, Shi Q, He D. 2021. Linking the unique molecular complexity of dissolved organic matter to flood period in the Yangtze River mainstream. *Sci Total Environ*, 764: 142803
- Qualls R G, Richardson C J. 2003. Factors controlling concentration, export, and decomposition of dissolved organic nutrients in the Everglades of Florida. *Biogeochemistry*, 62: 197–229
- Repeta D J. 2015. Chemical characterization and cycling of dissolved organic matter. In: Hansell D A, Carlson C A, eds. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. 2nd ed. London: Academic Press. 21–63
- Retelletti Brogi S, Ha S Y, Kim K, Derrien M, Lee Y K, Hur J. 2018. Optical and molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) in the Arctic ice core and the underlying seawater (Cambridge Bay, Canada): Implication for increased autochthonous DOM during ice melting. *Sci Total Environ*, 627: 802–811
- 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. *Mar Chem*, 77: 7–21
- Roth V N, Lange M, Simon C, Hertkorn N, Bucher S, Goodall T, Griffiths R I, Mellado-Vázquez P G, Mommer L, Oram N J, Weigelt A, Dittmar T, Gleixner G. 2019. Persistence of dissolved organic matter explained by molecular changes during its passage through soil. *Nat Geosci*, 12: 755–761
- Rowe G T, Deming J W. 2011. An alternative view of the role of heterotrophic microbes in the cycling of organic matter in deep-sea sediments. *Mar Biol Res*, 7: 629–636
- Seidel M, Beck M, Riedel T, Waska H, Suryaputra I G N A, Schnetger B, Niggemann J, Simon M, Dittmar T. 2014. Biogeochemistry of dissolved organic matter in an anoxic intertidal creek bank. *Geochim Cosmochim Acta*, 140: 418–434
- Seidel M, Yager P L, Ward N D, Carpenter E J, Gomes H R, Krusche A V, Richey J E, Dittmar T, Medeiros P M. 2015. Molecular-level changes of dissolved organic matter along the Amazon River-to-ocean continuum. *Mar Chem*, 177: 218–231
- Sipler R E, Bronk D A. 2015. Dynamics of Dissolved Organic Nitrogen. In: Hansell D A, Carlson C A, eds. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. 2nd ed. London: Academic Press. 127–232
- Sleighter R L, Hatcher P G. 2008. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Mar Chem*, 110: 140–152
- Stedmon C A, Bro R. 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. *Limnol Oceanogr Meth*, 6: 572–579
- Stedmon C A, Markager S, Bro R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar Chem*, 82: 239–254
- Stedmon C A, Osburn C L, Kragh T. 2010. Tracing water mass mixing in the Baltic-North Sea transition zone using the optical properties of coloured dissolved organic matter. *Estuar Coast Shelf Sci*, 87: 156–162
- Stubbins A, Spencer R G M, Chen H, Hatcher P G, Mopper K, Hernes P J, Mwamba V L, Mangangu A M, Wabakanghanzi J N, Six J. 2010. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry. *Limnol Oceanogr*

- nogr, 55: 1467–1477
- Thornton D C O. 2014. Dissolved organic matter (DOM) release by phytoplankton in the contemporary and future ocean. *Eur J Phycology*, 49: 20–46
- Utsunomiya A, Watanuki T, Matsushita K, Tomita I. 1997. Toxic effects of linear alkylbenzenesulfonate and quaternary alkylammonium chloride on *Dunaliella* sp. as measured by ¹H-NMR analysis of glycerol. *Chemosphere*, 35: 1215–1226
- Valle J, Harir M, Gonsior M, Enrich-Prast A, Schmitt-Kopplin P, Bastviken D, Hertkorn N. 2020. Molecular differences between water column and sediment pore water SPE-DOM in ten Swedish boreal lakes. *Water Res*, 170: 115320
- Wagner S, Riedel T, Niggemann J, Vähätalo A V, Dittmar T, Jaffé R. 2015. Linking the molecular signature of heteroatomic dissolved organic matter to watershed characteristics in world rivers. *Environ Sci Technol*, 49: 13798–13806
- Wang Y, Liu D, Dong Z, Di B, Shen X. 2012. Temporal and spatial distributions of nutrients under the influence of human activities in Sishili Bay, northern Yellow Sea of China. *Mar Pollut Bull*, 64: 2708–2719
- Ward N D, Keil R G, Medeiros P M, Brito D C, Cunha A C, Dittmar T, Yager P L, Krusche A V, Richey J E. 2013. Degradation of terrestrially derived macromolecules in the Amazon River. *Nat Geosci*, 6: 530–533
- Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, Fram M S, Fujii R, Mopper K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ Sci Technol*, 37: 4702–4708
- Wu R S S. 1995. The environmental impact of marine fish culture: Towards a sustainable future. *Mar Pollut Bull*, 31: 159–166
- Yamashita Y, Boyer J N, Jaffé R. 2013. Evaluating the distribution of terrestrial dissolved organic matter in a complex coastal ecosystem using fluorescence spectroscopy. *Cont Shelf Res*, 66: 136–144
- Yamashita Y, Cory R M, Nishioka J, Kuma K, Tanoue E, Jaffé R. 2010a. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Res Part II-Topic Stud Oceanogr*, 57: 1478–1485
- Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, Tanoue E. 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnol Oceanogr*, 53: 1900–1908
- Yamashita Y, Maie N, Briceño H, Jaffé R. 2010b. Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela. *J Geophys Res*, 115: G00F10
- Yamashita Y, Panton A, Mahaffey C, Jaffé R. 2010c. Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dyn*, 61: 569–579
- Yang Z, Chen J, Li H, Jin H, Gao S, Ji Z, Zhu Y, Ran L, Zhang J, Liao Y, Bai Y. 2018. Sources of nitrate in Xiangshan Bay (China), as identified using nitrogen and oxygen isotopes. *Estuar Coast Shelf Sci*, 207: 109–118
- Zeng J, Chen M, Guo L, Lin H, Mu X, Fan L, Zheng M, Qiu Y. 2019. Role of organic components in regulating denitrification in the coastal water of Daya Bay, southern China. *Environ Sci Process Impacts*, 21: 831–844
- Zhang Y, Santos I R, Li H L, Wang Q Q, Xiao K, Guo H M, Wang X J. 2020. Submarine groundwater discharge drives coastal water quality and nutrient budgets at small and large scales. *Geochim Cosmochim Acta*, 290: 201–215
- Zhou Y, He D, He C, Li P, Fan D, Wang A, Zhang K, Chen B, Zhao C, Wang Y, Shi Q, Sun Y. 2021. Spatial changes in molecular composition of dissolved organic matter in the Yangtze River Estuary: Implications for the seaward transport of estuarine DOM. *Sci Total Environ*, 759: 143531
- Zhou Y, Li Y, Yao X, Ding W, Zhang Y, Jeppesen E, Zhang Y, Podgorski D C, Chen C, Ding Y, Wu H, Spencer R G M. 2019. Response of chromophoric dissolved organic matter dynamics to tidal oscillations and anthropogenic disturbances in a large subtropical estuary. *Sci Total Environ*, 662: 769–778
- Zhu W Z, Zhang H H, Zhang J, Yang G P. 2018. 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 Mar Syst*, 180: 9–23

(责任编辑: 张锐)