

王福利, 郭卫东. 2010. 秋季南海珠江口和北部湾溶解有机物的光降解 [J]. 环境科学学报, 30(3):606-613

Wang F L, Guo W D. 2010. Photodegradation of DOM in the Pearl River Estuary and the Beibu Gulf of the South China Sea in Autumn [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(3):606-613

秋季南海珠江口和北部湾溶解有机物的光降解

王福利 郭卫东*

福建省-教育部共建海洋环境科学联合重点实验室, 厦门大学, 厦门 361005

近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学, 厦门 361005

收稿日期:2009-06-19 修回日期:2009-09-28 录用日期:2009-12-16

摘要:利用三维荧光光谱分析手段,结合吸收光谱测定,分析了2007年10月中国珠江口及北部湾水体中4个典型有色溶解有机物(CDOM)样在太阳光辐照下的光降解特性.结果表明,珠江口及广西沿海CDOM样受陆源输入影响较大,而北部湾中部的HX样具有典型海洋CDOM特征.80m水深的HN样则受到北部湾环流的主要影响.这些CDOM样品中均观测到类腐殖质荧光峰A、C、M以及类色氨酸荧光峰R、T,它们的荧光峰强度及吸收系数 $a(280)$ 在秋季短期日光辐照下发生了较明显的光化学降解,受陆源输入影响较大的珠江口及广西沿海样品的光降解程度高于北部湾的远岸样品,反映出它们含有更多的发色团.光降解未引起CDOM荧光峰位置的显著变化.类腐殖质荧光峰M和A、类蛋白质荧光峰R和T的强度变化趋势一致,表明这两对峰具有相似的性质.A峰区存在的双峰现象表明其为多个荧光组分的叠加.CDOM吸收光谱的光谱斜率 $S(270\sim 350)$ 随光辐射而逐渐增加,可用于指示光降解引起的CDOM分子量的减小趋势.研究表明,光降解在南海生源要素的生物地球化学循环中起重要作用.

关键词:有色溶解有机物(CDOM);光降解;三维荧光光谱(EEMs);吸收;北部湾;珠江口

文章编号:0253-2468(2010)03-606-08 中图分类号:X142 文献标识码:A

Photodegradation of DOM in the Pearl River Estuary and the Beibu Gulf of the South China Sea in Autumn

WANG Fuli, GUO Weidong*

Joint Key Laboratory of Coastal Study, Xiamen University, Xiamen 361005

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005

Received 19 June 2009; received in revised form 28 September 2009; accepted 16 December 2009

Abstract: Fluorescence excitation emission matrix spectroscopy (EEMs) analysis combined with absorption spectroscopy measurement was used to investigate the photodegradation of four typical chromophoric dissolved organic matter (CDOM) samples from the Pearl River Estuary and the Beibu Gulf under natural solar irradiation. CDOM samples from the Pearl River Estuary and Guangxi coastal waters were more influenced by terrestrial input, while a sample from the middle of the Beibu Gulf has typical characteristics of marine CDOM, and another sample from a depth of 80 m in the south of the Beibu Gulf was somewhat influenced by the Beibu Gulf circulation. Humic-like (A, C and M) and tryptophan-like (R and T) fluorescence peaks were observed in all of the CDOM samples. Obvious photochemical degradation of their fluorescence peak intensity and absorption coefficient occurred under five day's solar irradiation in the autumn. The photodegradation degree of samples from the Pearl River Estuary and Guangxi coastal waters was higher than samples from offshore in the Beibu Gulf, suggesting that the two former samples influenced by terrestrial input contained more chromophores. Photodegradation did not cause a significant position variation of CDOM fluorescence peaks. The fluorescence intensity of the humic-like peaks M and A, protein-like peaks R and T have the same variation trend, indicating that each pair of peaks was closely interrelated. Double peaks were found in the fluorescence peak A area, suggesting that peak A was actually a superposition of multiple fluorescence components. The spectrum slope $S(270\sim 350)$ of the CDOM absorption spectra increased gradually with irradiation time, which can be used to indicate the decrease of CDOM molecular weight caused by photochemical degradation. Our results show that photodegradation could play an important role in the biogeochemical cycling of biogenic elements in the South China Sea.

Keywords: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); photodegradation; EEMs; absorption; Beibu Gulf; Pearl River Estuary

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40776041, 40676046); 新世纪优秀人才支持计划; 国家“908”专项(No. 908-01-ST09)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40776041, 40676046), the Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University and the National 908 Program(No. 908-01-ST09)

作者简介: 王福利(1983—), 男, E-mail: flwang@xmu.edu.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: wdguo@xmu.edu.cn

Biography: WANG Fuli (1983—), male, E-mail: flwang@xmu.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: wdguo@xmu.edu.cn

1 引言 (Introduction)

溶解有机物 (DOM) 是海洋中第二大活性碳储库,同时也是光合固碳的归宿和微食物网的营养来源,在海洋碳循环中扮演着至关重要的角色 (Hansell *et al.*, 2002). 近海溶解有机碳的主要来源包括陆源输入及现场生物活动的产生,其归宿则包括细菌降解以及光降解等,其中,光降解过程的重要性近年来尤其受到重视 (Kieber *et al.*, 1990; Mopper *et al.*, 1991; Miller *et al.*, 1995; Andrews *et al.*, 2000) 并被认为是开阔海洋中陆源 DOM 指示信号近乎缺乏的重要原因 (Hedges *et al.*, 1997; Opsahl *et al.*, 1997).

DOM 的光降解可将耐生物降解的高分子量有机物降解成生物可利用的低分子量有机物以及矿化成无机 C、N (Kieber *et al.*, 1990; Bushaw *et al.*, 1996; Moran *et al.*, 1997), 对这些生源要素的生物地球化学循环过程有重要的影响,并可提高水体的生物生产力. 与此同时,光降解可导致 DOM 对紫外辐射的吸收能力减弱,使对生物有害的 UV-B 辐射可以穿透更深的水体,对水生态系统带来不利影响 (Buma *et al.*, 2001; Blough *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 2005) 因此,DOM 的光化学过程与海洋生态系统之间有着密切而复杂的联系. DOM 光降解产生的许多含 C、含 S 气体可通过海-气界面进入大气 (Valentine *et al.*, 1993; Zepp *et al.*, 1994) 不仅是海-气界面物质通量的一个重要来源,并且还会对大气气候产生一定的影响,因此,水体有机物的光化学过程也是海-气相互作用研究不可忽视的一个重要领域. 近年来,由于全球臭氧层的破坏,海洋表层接受到的太阳 UV-B 辐射有所加强,这将进一步增强 DOM 的光降解作用.

国内有关海洋 DOM 光化学过程的研究主要集中于河口 (Callahan *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2009), 有关近海海域以及河口与近海海域 DOM 光降解的比较研究还未见报道,特别是在海区现场开展光降解研究很少. 南海位处太阳辐射很强的热带亚热带海区,即使在秋冬季节太阳辐射也很强烈,DOM 的光降解作用较温带和高纬度海区更为显著 (Stedmon *et al.*, 2007). 鉴于此,本文于 2007 年 10 ~ 11 月,在珠江口和南海北部湾开展现场实验,探讨秋季短期太阳辐射作用下海洋 DOM 的吸收和三维荧光光谱特性的变化,并分析比较河口与近海

CDOM 光降解程度的差异,以期对南海碳及其他生源要素的生物地球化学循环研究提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集与光降解实验

2007 年 10 ~ 11 月,在珠江口及北部湾海域设置 4 个站位 (图 1, 图审字 [2009] 第 1831 号), 分别采集 3 个表层及 1 个深层海水样. 样品采集后,立即用 0.2 μm Millipore 聚碳酸酯滤膜过滤,滤液分装到洁净的 50mL 具塞石英管中加盖密封,其中一半的石英管用铝箔包裹避光,作为对照组. 然后将石英管悬放在船上装有流动海水的实验箱中,连续接受光照辐射 5d,实验从上午 9:00 开始,每天下午 17:00 各取走一组石英管 (实验组和对照组各取 1 支), 收集样品于 40mL 棕色玻璃瓶 (经 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 浸泡过夜,用纯水洗净后置于马弗炉中 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 5h) 中冷冻避光保存,带回实验室后进行分析.

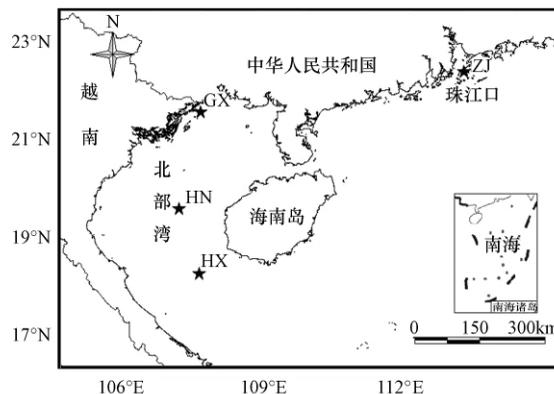


图 1 采样站位图

Fig. 1 Map of sampling station

2.2 样品分析

2.2.1 吸收光谱 采用 UV-2300 紫外-可见分光光度计进行测定,以 Mill-Q 水为空白,用 10cm 石英比色皿在 240 ~ 800nm 范围内进行光吸收测定,测量精度为 ± 0.001 . CDOM 的光吸收系数 $a(\lambda)$ 采用非线性回归方法进行计算 (Guo *et al.*, 2007), 以 280nm 和 355nm 处的吸收系数 $a(280)$ 和 $a(355)$ 表示 CDOM 的相对浓度;光谱斜率系数采用两种计算方法:分别在 275 ~ 295nm 和 350 ~ 400nm 通过线性回归计算其斜率,然后计算它们的比值 S_R (Helms *et al.*, 2008); 在 270 ~ 350nm 范围内通过非线性回归拟合 ($a_\lambda = a_{\lambda_0} e^{S(\lambda_0 - \lambda)} + k$) 得到 $S(270 \sim 350)$.

2.2.2 三维荧光光谱 采用 Cary Eclipse 荧光分光

光度计 (Varian, 美国) 进行三维荧光光谱测定, 配以 1cm 石英比色皿, 以 Mill-Q 水为空白, 进行荧光扫描. 扫描速度为 $1920\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 激发和发射单色仪的狭缝宽度分别为 10nm 和 5nm, 扫描光谱进行仪器自动校正. 激发波长 (E_x) 范围为 220 ~ 450nm, 增量 5nm; 发射波长 (E_m) 范围为 230 ~ 600nm, 增量 2nm. 荧光峰的强度采用国际通行的 QSU 单位表示.

3 结果 (Results)

3.1 4 个样品的光谱特征比较

从表 1 可见, 4 个样品具有不同的吸收光谱特征. ZJ 样 $a(355)$ 和 $a(280)$ 最高, GX 样次之, 前者显然受到珠江冲淡水的影响, 而后者则受到北部湾沿岸陆地淡水输入的影响, 其 $S(270 \sim 350)$ 都较低. 远离陆地的 HN 和 HX 样的 $a(355)$ 都很低并且

相差不大, 反映了南海海水输入的影响. HN 样的 $S(270 \sim 350)$ 较高, 表现出典型的海洋 CDOM 特征, 但 HX 样的 $S(270 \sim 350)$ 则与近岸的 ZJ 和 GX 样接近.

由表还 1 可知, 各荧光峰强度的变化趋势与吸收系数相似, 但 HX 样的 C 峰和 A 峰强度略高于 HN 样. 与相对高的 $S(270 \sim 350)$ 相对应, HN 样品中 M/C 和 T/C 比值都很高, 也与其海洋自生来源的属性相一致. 但 80m 水深的 HX 样荧光峰比值却与 ZJ 和 GX 样接近, 其 $S(270 \sim 350)$ 也是如此, 与表层的 HN 样具有一定的差异, 其原因可能与秋冬季北部湾的逆时针环流携带部分越南沿岸流到该海域有关 (Xia *et al.*, 2001), 这从 HX 样的 C、A 峰高于 HN 样也可得到证实.

表 1 样品的初始光谱特征

Table 1 Initial spectral features of four samples

站位	采样时间	水深 /m	盐度	$a(355)$ / m^{-1}	$a(280)$ / m^{-1}	$S(270 \sim 350)$ / nm^{-1}	荧光峰强度/QSU					M/C	T/C
							A	C	M	T	R		
ZJ	2007-10-16	1	32.2	0.788	2.76	0.0313	28.73	8.78	11.52	18.09	51.32	1.82	2.85
GX	2007-10-22	1	30.2	0.420	2.20	0.0288	22.78	4.71	7.71	9.22	39.99	1.64	1.96
HN	2007-10-27	1	33.6	0.080	0.69	0.0414	7.48	0.79	3.13	4.56	19.54	3.96	5.78
HX	2007-10-31	80	34.1	0.069	0.70	0.0306	8.19	1.74	2.72	3.65	19.74	1.57	2.10

3.2 光降解过程中荧光峰位置的变化

图 2 给出了 4 个 CDOM 样品光照前和光照 5d 后的 EEMs 谱图, 荧光谱峰的识别参照 Coble (1996) 的方法进行. 图 2 结果显示, 各水样均观测到两类 5 个荧光峰, 分别是类腐殖质荧光峰 A (230nm/380nm)、C (350nm/450nm) 和 M (290nm/374nm) 以及类蛋白质荧光峰 T (275nm/340nm)、R (225nm/340nm). 通常认为 C 峰反映陆源输入的影响, 而 M 峰代表海洋自生来源的 CDOM 贡献, T 峰等类蛋白质峰则被认为是海水中生物活动 (如水华等) 的一种指标 (Mopper *et al.*, 1993), 或者与外来污水输入有关 (Henderson *et al.*, 2009).

从图 2 可见, 光降解过程中各荧光峰位置变化不大, 这与九龙江口的观测结果一致 (Cheng *et al.*, 2009). 但 ZJ 样的类腐殖质 A 峰在实验前 4d 的位置都在 $E_x/E_m = 230\text{nm}/(380 \sim 420)\text{nm}$, 而第 5d 除该位置外, 另在 $E_x/E_m = 250\text{nm}/448\text{nm}$ 处又出现一个峰值 (图 2b), 即该样品的 A 峰出现双峰现象.

3.3 光降解过程中荧光强度的变化

如表 2 所示, 类腐殖质荧光、类色氨酸荧光在秋

季短期日光辐照下均发生了不同程度的光化学降解. 为了比较同类荧光峰的相对降解程度, 分析了 M/A、R/T 等两对峰荧光强度比值的变化趋势 (图 3). 由图 3 可知, 随辐照时间的延长, 这两对比值基本保持不变, 表明这两对峰具有基本相似的光降解动力学过程. 对两类荧光峰进行比较, 则发现海洋类腐殖质荧光的降解速率稍快于类蛋白质荧光. 不同样品之间, 峰 A、M 的降解程度是近岸的 ZJ、GX 样高于外海的 HX 和 HN 样; 而峰 R、T 是近岸的 ZJ 样远高于近岸的 GX 样, 外海表层的 HN 样次之, 深层的 HX 样最低; C 峰的降解趋势是 $GX > HX > HN$, 位于珠江口的 ZJ 样降解程度最低.

3.4 吸收系数 $a(280)$ 及光谱斜率 S 值的变化

图 4 给出了各样品 CDOM 吸收系数 $a(280)$ 在光降解过程中的变化. 由图 4 可知, 与对照组相比, 随辐照时间增加, $a(280)$ 总体呈不断降低的趋势. 光照 5d 后, ZJ、GX、HN、HX 样的 $a(280)$ 分别下降了 28.5%、17.6%、15.5% 和 10.2%, 受陆地淡水输入影响的 ZJ 和 GX 样的降幅总体大于外海样品. 图 5 则给出了光谱斜率 $S(270 \sim 350)$ 的动力学变化过

程. 由图 5 可知 随光照时间的增加,各样品对照组的 $S(270 \sim 350)$ 值基本不变,而降解组的 $S(270 \sim 350)$ 值却逐渐升高,表明光降解可引起海洋中耐生

物分解的高分子量 CDOM 的平均分子量不断减小,这与文献报道结果一致(Helms *et al.*, 2008).

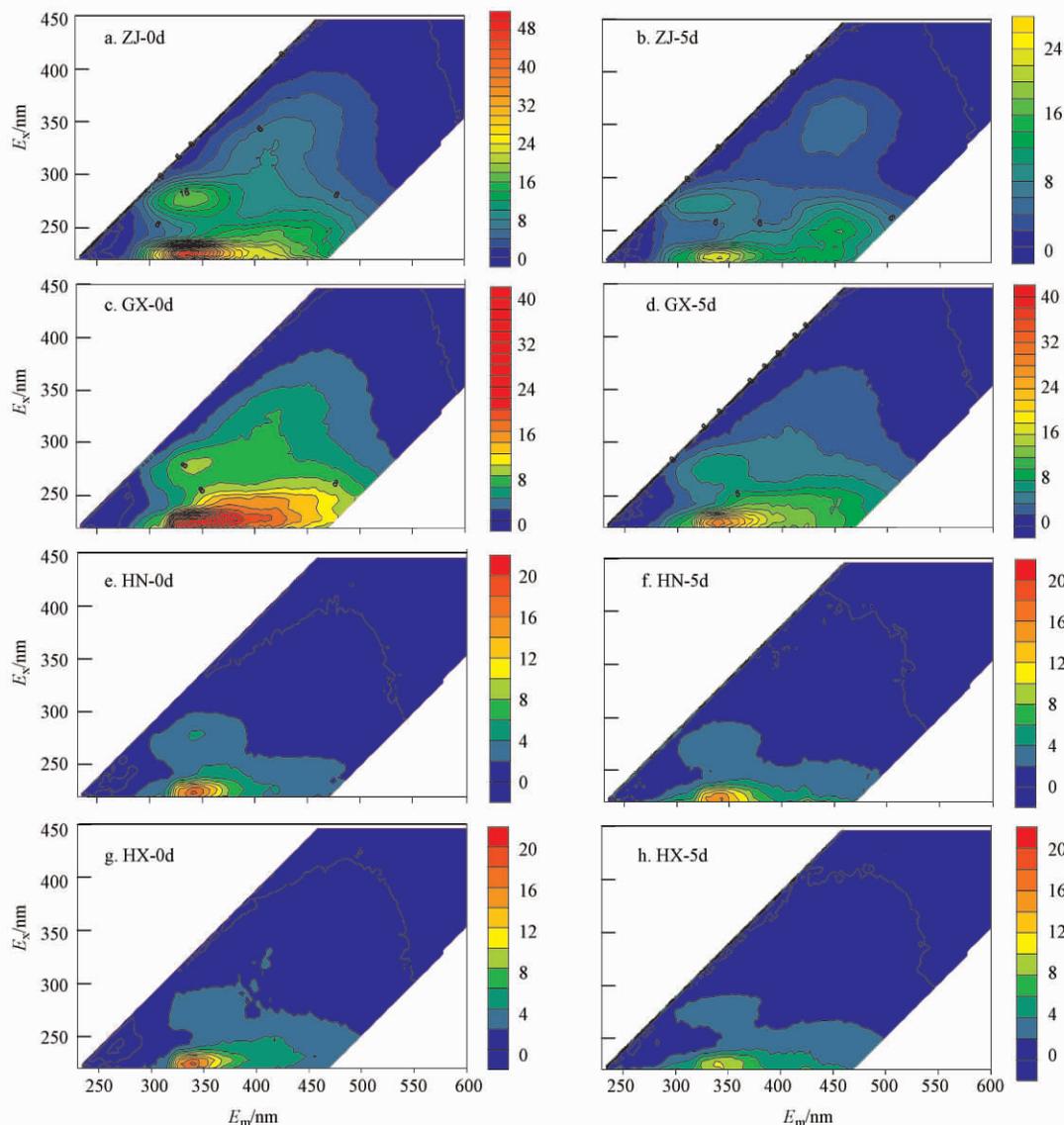


图 2 4 个 CDOM 样品光照前和光照 5d 后的 EEMs 谱图比较

Fig. 2 Comparison of EEMs contour plots between original and photodegraded CDOM samples

表 2 光降解后荧光峰强度损失率比较

Table 2 Percent loss of fluorescence intensity of fluorophores after photodegradation

样品来源		谱峰强度损失率					参考文献
		A	C	M	R	T	
北部湾及珠江口 (5d)	ZJ	41.65%	2.98%	42.86%	42.84%	41.79%	本研究
	GX	27.54%	36.10%	27.67%	24.87%	17.26%	
	HN	17.38%	7.21%	20.38%	11.78%	15.31%	
	HX	15.73%	20.99%	11.86%	11.70%	9.00%	
九龙江口(5d)	5月	/	62%~66%	/	57%~67%	/	Guo <i>et al.</i> , 2008;
	9月	71%	84%	78%	/	60%	Cheng <i>et al.</i> 2009
珠江口(3.5d)		/	~71%	/	/	/	Callahan <i>et al.</i> 2004

注 “/”表示无数据.

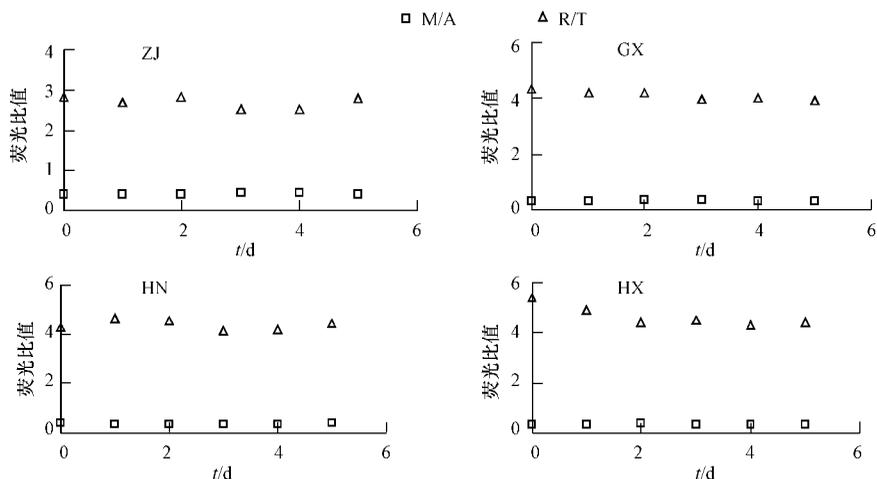


图 3 类腐殖质荧光与类蛋白质荧光强度比值随辐照时间的变化

Fig. 3 Variation of humic-like and protein-like fluorescence intensity ratios during solar radiation

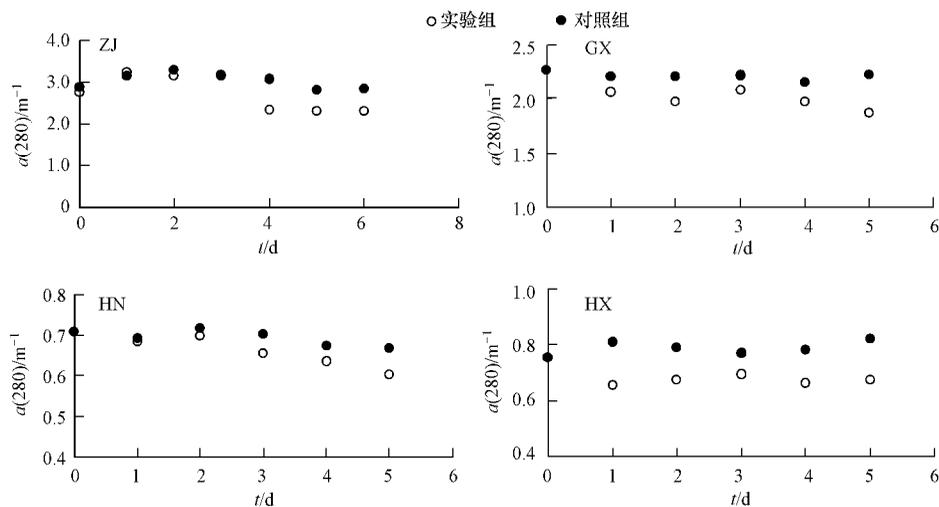


图 4 $a(280)$ 随辐照时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of $a(280)$ during the solar irradiation experiment

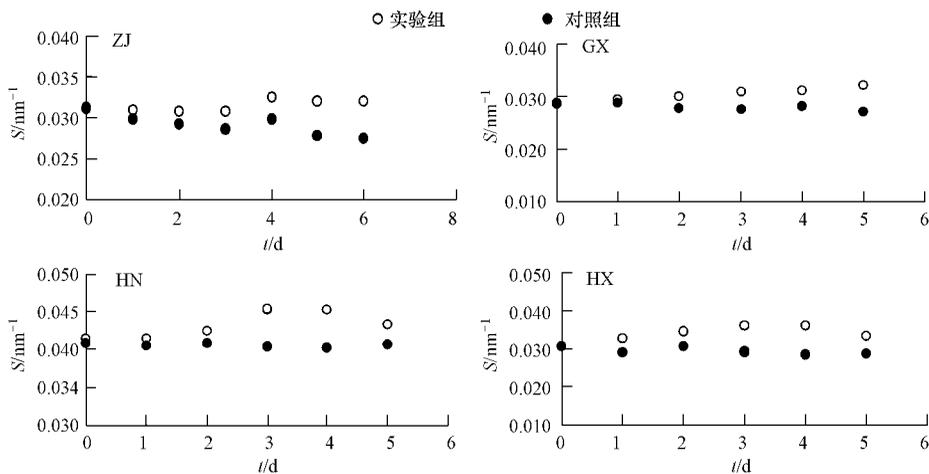


图 5 光谱斜率 $S(270 \sim 350)$ 随辐照时间的变化曲线

Fig. 5 Variation of spectral slope $S(270 \sim 350)$ during the solar irradiation experiment

4 讨论 (Discussion)

4.1 不同 CDOM 样品光降解的比较及影响因素分析

4 个样品中 ZJ 和 GX 受到陆源冲淡水的影响, 而 HN 和 HX 为远岸表层水和底层水, 基本代表了南海近海的典型 CDOM 样品. 总体而言, 受陆源输入影响较大的 ZJ 和 GX 样光降解程度高于外海样品. 陆源 CDOM 分子量相对于海洋自生 CDOM 普遍更大, 含有的发色团也更多, 因此, 其光降解程度也更高一些.

表 2 同时给出了九龙江口和珠江口低盐度区 CDOM 的光降解数据, 这些样品的光降解程度普遍高于本次实验的样品. 一方面与它们的成分以陆源 CDOM 为主有关; 另一方面, 太阳辐射强度的差异也有重要的影响. 5 月和 9 月的平均太阳辐射强度强于 10 月 (Peng *et al.*, 2007), 所以, 其降解程度也会高一些. 此外, 对外海表、底层样的光降解程度的比较发现, 底层的光降解程度略高于表层, 这可能与底层样没有光降解历史有关, 因而其光降解潜力更大一些 (Chen *et al.*, 1992).

4.2 吸收系数波长及光谱斜率 S 计算波长范围的选择

较多的文献都选用波长 350 或 355nm 处的吸收系数 $a(355)$ 或 $a(350)$ 来表示 CDOM 的含量, 但南海海水 CDOM 含量很低, 在 350nm 处的吸光值信号普遍较小, 分析测定容易带来较大偏差. 而 UV-B 区 (275 ~ 320nm) CDOM 吸收信号则要强得多, 并且 280nm 处的物质的量比吸收包含了 CDOM 芳香度的信息 (Chin *et al.*, 1994), 所以, 本文选用 $a(280)$ 来表示南海 CDOM 的相对含量.

最近, Helms 等 (2008) 提出利用线性回归方法计算出的光谱斜率 $S(275 \sim 295)$, 或者它与 $S(350 \sim 400)$ 的比值 S_R 更能反应 CDOM 的相对分子量大小. 但对于海水样品, 由于在 350 ~ 400nm 范围内的吸光值信号低, $S(350 \sim 400)$ 的计算容易带来较大偏差, 而使 S_R 的规律性不明显. 同时, 采用线性回归对基线漂移的校正效果不好. 因此, 本文选择波长范围为 270 ~ 350nm, 采用非线性回归方法, 既能有效校正基体漂移等带来的误差, 也可方便计算 $a(280)$ 值. 从图 6 可见, $S(270 \sim 350)$ 与 $S(275 \sim 295)$ 之间相关性显著 ($r = 0.92$, $n = 64$, $p < 0.0005$), 因此, 本文选用 $S(270 \sim 350)$ 来表示 CDOM 相对分

子量的变化. 当然, 如能采用尺寸排阻色谱技术进行分子量的直接测定 (Wu *et al.*, 2007; Yue *et al.*, 2006), 则能更好地验证和支持该参数的可靠性.

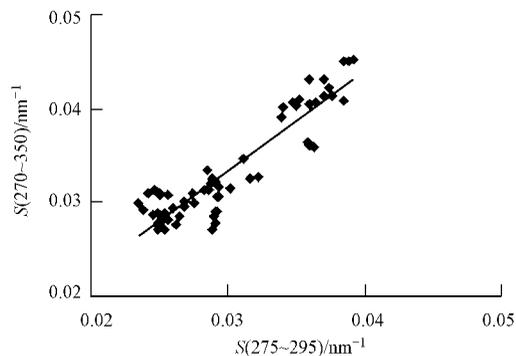


图 6 光谱斜率 $S(270 \sim 350)$ 与 $S(275 \sim 295)$ 之间的相关性

Fig. 6 Correlation between spectral slope $S(270 \sim 350)$ and $S(275 \sim 295)$

4.3 双 A 峰现象

由图 2 可知, 光降解 5d 后的 ZJ 样品可识别出明显的 2 个 A 峰, 出现双 A 峰现象. 研究表明, 利用平行因子分析 (PARAFAC) 处理 CDOM 三维荧光光谱可识别出多个类腐殖质荧光组分 (Stedmon *et al.*, 2005a; 2005b; Kowalczyk *et al.*, 2009), 其中不少组分有 2 个激发波长, 如 Kowalczyk 等 (2009) 在美国南大西洋湾 (South Atlantic Bight) 报道的类腐殖质组分 C1 的激发波长为 240nm 和 350nm, 类腐殖质组分 C3 的激发波长为 240nm 和 310nm. 因此, A 峰的双峰现象实际上反映了样品中若干类腐殖质荧光组分在短波区的叠加. 这从 A 区与 C 区相比具有更宽的范围也可看出, 这往往也导致 A 峰的位置识别比较困难, 或认为不同样品之间存在 A 峰的红移或蓝移现象.

类蛋白质的荧光组分, 无论是类色氨酸还是类酪氨酸有 2 个激发波长已是众所周知的事实, 类腐殖质组分也出现类似情况, 表明短波激发的 A 峰与 C 峰或 M 峰之间应存在某种内在联系. 从图 6 的 M/A 比值基本不变也可证实这一点, 因此, 习惯上将峰 A 与 C 或 M 峰视为完全独立的 2 种荧光组分可能是欠妥的.

4.4 光降解对营养盐循环的影响

本研究表明, 即使在太阳辐射不是一年当中最强的秋季, 南海表层海水中的 CDOM 也能发生显著的光降解作用. 由于南海海域纬度较低, 冬季这里的光照仍很强烈, 夏季更是一年中辐照最强的时

候,很显然这里一年四季都应存在显著的 DOM 的光化学反应过程. 许多研究表明,CDOM 可通过光降解矿化释放出氮(即光铵化过程)、磷等浮游生物和细菌可直接吸收利用的营养要素(Bushaw *et al.*, 1996; Moran *et al.*, 1997; Vähätalo *et al.*, 2007),在波罗的海估算出的 CDOM 光铵化日产率($37 \sim 237 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计)竟与大气氮沉降输入通量($40 \sim 196 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计)相当(Stedmon *et al.*, 2007),这表明 CDOM 光降解在表层海洋生态系统营养盐动力学中起着重要作用. 南海海域接受到的太阳辐射远比波罗的海更强,不难推断南海 CDOM 的光降解也应是海水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的一个重要来源. 南海是一个典型的寡营养海域,受河水影响小的外海区通常呈氮限制,在这些海域光铵化的作用究竟有多强,它与其它氮的输入通量相比在氮循环中起的作用有多大,这些都有待进一步的深入探讨.

5 结论(Conclusions)

1) 珠江口(ZJ)及广西沿海(GX) CDOM 样受陆源输入影响较大,而北部湾中部的 HX 样具典型海洋 CDOM 特征,80m 水深的 HN 样则主要受到北部湾环流的影响.

2) 秋季太阳光辐射的光降解作用均引起 CDOM 吸收系数 $a(280)$ 和荧光峰强度的降低,受陆源输入影响较大的珠江口及广西沿海样品的光降解程度高于北部湾的远岸样品,表明它们含有更多的发色团.

3) 光降解未引起 CDOM 荧光峰位置的显著变化,类腐殖质荧光峰 M 和 A、类蛋白质荧光峰 R 和 T 的强度变化趋势一致,表明这两对峰具有相似的性质. A 峰区存在的双峰现象表明其为多个荧光组分的叠加.

4) CDOM 吸收光谱的光谱斜率 $S(270 \sim 350)$ 随光辐射而逐渐增加,可用于指示光降解引起的 CDOM 分子量减小的趋势.

责任作者简介:郭卫东(1968—),男,博士,教授,主要从事河口化学和海洋地球化学研究.

参考文献(References):

Andrews S S, Caron S, Zafiriou O C. 2000. Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter [J]. *Limnol Oceanogr* 45(2): 267—277

Blough N V, Green S A. 1994. Spectroscopic characterization and remote sensing of non-living organic matter [A]//Zepp R G, Sonntag C. The Role of Non-Living Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle [C]. New York: John Wiley & Sons. 23—45

Buma A G J, de Boer M K, Boelen P *et al.* 2001. Depth distributions of DNA damage in Antarctic marine phyto- and bacterioplankton exposed to summertime UV radiation [J]. *Journal of Phycology* 37(2): 200—208

Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A *et al.* 1996. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter [J]. *Nature* 381(6581): 404—407

Callahan J, Dai M H, Chen R F *et al.* 2004. Distribution of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, China [J]. *Mar Chem* 89(1-4): 211—224

Chen R F, Bada J L. 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater [J]. *Mar Chem* 37(3-4): 191—221

程远月, 郭卫东. 2009. 厦门湾有色溶解有机物光漂白的三维荧光光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 29(4): 990—993

Cheng Y Y, Guo W D. 2009. Characterization of photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in Xiamen Bay by excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 29(4): 990—993 (in Chinese)

Chin Y P, Alken G, O' Loughlin E. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. *Environ Sci Technol* 28(11): 1853—1858

Coble P G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Mar Chem* 51(4): 325—346

郭卫东, 程远月. 2008. 天然日光辐照下河口区 CDOM 的光化学降解 [J]. *环境科学* 29(6): 1460—1468

Guo W D, Cheng Y Y. 2008. Photodegradation of chromophoric dissolved organic matter from Jiulong river estuary under natural solar radiation [J]. *Environmental Science* 29(6): 1460—1468 (in Chinese)

Guo W D, Stedmon C A, Han Y *et al.* 2007. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters [J]. *Mar Chem* 107(3): 357—366

Hansell D A, Carlson C A. 2002. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter [M]. San Diego: Academic Press. 685—715

Hedges J I, Keil R, Benner R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? [J]. *Org Geochem* 27(5-6): 195—212

Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D *et al.* 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight source and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnol Oceanogr* 53(3): 955—969

Henderson R A, Baker A, Murphy K R *et al.* 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review [J]. *Water Res* 43(4): 863—881

Kieber R J, Zhou X, Mopper K. 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea [J]. *Limnol Oceanogr* 35(6): 1503—1515

Kowalczyk P, Durako M J, Young H *et al.* 2009. Characterization of

- dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability [J]. *Mar Chem*, 113 (3-4): 182—196
- Miller W L, Zepp R G. 1995. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic carbon cycle [J]. *Geophys Res Lett* 22(4): 417—420
- Mopper K, Schultz C A. 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components [J]. *Mar Chem* 41(1-3): 229—238
- Mopper K, Zhou X, Kieber R J *et al.* 1991. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle [J]. *Nature* 353(6339): 60—62
- Moran M A, Zepp R G. 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter [J]. *Limnol Oceanogr* 42(6): 1307—1316
- Opsahl S, Benner R. 1997. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean [J]. *Nature*, 386(6624): 480—482
- 彭银生, 王颖, 兰青. 2007. 海南省太阳总辐射的计算及其分布 [J]. *海南大学学报*, 25(3): 259—264
- Peng Y S, Wang Y, Lan Q. 2007. The climatologically calculation and distributive characteristics of global solar radiation in Hainan Province [J]. *Natural Science Journal of Hainan University* 25(3): 259—264 (in Chinese)
- Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, *et al.* 2007. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. *Mar Chem*, 104(3-4): 227—240
- Stedmon C A, Markager S. 2003. Behavior of the optical properties of colored dissolved organic matter under conservative mixing [J]. *Estuar Coast Shelf Sci* 57(5-6): 972—979
- Stedmon C A, Markager S. 2005. Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnol Oceanogr* 50(2): 686—697
- Stedmon C A, Markager S. 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter using fluorescence analysis [J]. *Limnol Oceanogr* 50(5): 1415—1426
- Vähätalo A V, Järvinen M. 2007. Photochemically produced bioavailable nitrogen from biologically recalcitrant dissolved organic matter stimulates production of a nitrogen-limited microbial food web in the Baltic Sea [J]. *Limnol Oceanogr* 52(1): 132—143
- Valentine R L, Zepp R G. 1993. Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters [J]. *Environ Sci Technol* 27(2): 409—412
- Wu F C, Kothawala D N, Evans R D *et al.* 2007. Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream [J]. *Applied Geochem* 22(8): 1659—1667
- Wu F C, Mills B, Cai Y R *et al.* 2005. Photodegradation characteristics of dissolved organic matter in acidic waters [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 62(5): 1019—1027
- 夏化永, 李树华, 侍茂崇. 2001. 北部湾三维风生流及密度流模拟 [J]. *海洋学报* 23(6): 7—23
- Xia H Y, Li S H, Shi M C. 2001. A 3-D numerical simulation of wind-driven currents in the Beibu Gulf [J]. *Acta Oceanologica Sinica* 23(6): 7—23 (in Chinese)
- Yue L X, Wu F C, Liu C Q, *et al.* 2006. Relationship between fluorescence characteristics and molecular weight distribution of natural dissolved organic matter in Lake Hongfeng and Lake Baihua, China [J]. *Chinese Sci Bull* 51(1): 89—96
- Zepp R G, Andreae M O. 1994. Factors affecting the photochemical production of carbonyl sulfide in seawater [J]. *Geophys Res Lett* 21(25): 2813—2816