

长江口门附近水体溶解性有机质的荧光组分特征

束乐乐¹, 杨红¹, 王春峰¹, 吴建辉²

(1.上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2.上海市水生野生动植物保护研究中心, 上海 200092)

摘要:本研究利用三维荧光光谱 (3DEEMs) 结合平行因子分析 (PARAFAC) 模型, 解析了 2020 年 8 月—2021 年 4 月 4 个季节长江口门附近海域水体溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 的时空变化特征以及组成结构特征。结果表明: 研究区域溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 的浓度秋季 (2.76 mg/L) 最大, 夏季 (2.56 mg/L) 次之, 春季 (1.96 mg/L) 和冬季 (2.11 mg/L) 的浓度较低且二者差异不显著; DOC 浓度的区域分布表征为南支北港 (3.20 mg/L) > 北支 (2.21 mg/L) > 北港北沙 (1.82 mg/L)。水体中的 DOM 可分为 4 个组分, 分别为芳香氨基酸组分 C1、陆源及海洋源类腐殖质组分 C2、类色氨酸组分 C3 以及海洋源类腐殖质组分 C4, 组分 C1、C2 和 C3 间具有同源性, 其中 C1 和 C2 占主体地位, C3 次之, C4 占比最小; 组分 C1 和 C4 的占比随离岸距离的增大呈增大的趋势, 而组分 C3 呈递减趋势; 组分 C1 冬季占比最大, 夏季最小, 组分 C3 与 C1 占比情况相反。荧光特征参数的分析结果表明, 水体 DOM 大部分为陆源输入和水生生物活动的内源共同作用, 且自生源特征较显著, 腐殖化特征较弱, 一定程度上能表明研究区域水体活性较强, 水质状况较好。

关键词: 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 长江口门附近海域; 荧光特征参数

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2023)02-0176-09

Characteristics of fluorescent components of dissolved organic matter in water near the mouth of the Yangtze River

SHU Le-le¹, YANG Hong¹, WANG Chun-feng¹, WU Jian-hui²

(1.College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2.Shanghai Aquatic Wildlife Conservation and Research Center, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this study, three dimensional excitation-emission matrix spectra (3DEEMs) was combined with parallel factor analysis (PARAFAC) model, we analyzed the spatial and temporal variation and composition of dissolved organic matter (DOM) in the water near the mouth of the Yangtze River Estuary from August 2020 to April 2021. The results show that: In the study area, dissolved organic carbon (DOC) concentration was the highest in autumn (2.76 mg/L), followed by summer (2.56 mg/L), and was lower in spring (1.96 mg/L) and winter (2.11 mg/L), with no significant difference between them; The regional distribution of DOC concentration was characterized as the southern branch Beigang (3.20 mg/L) > the northern branch (2.21 mg/L) > the northern branch Beisha (1.82 mg/L). DOM in the water can be divided into four components, namely

收稿日期: 2022-03-18, 修订日期: 2022-05-22

基金项目: 上海市长江口水域重金属监测项目 (2020) (D-8006-20-0029); 上海市滨海典型海域生态环境质量提升技术研究项目 (沪海科 2015-02)

作者简介: 束乐乐 (1998—), 男, 安徽安庆人, 硕士, 主要研究方向为海洋环境科学, E-mail: 474897133@qq.com

通讯作者: 杨红, E-mail: hyang@shou.edu.cn

王春峰, E-mail: cfwang@shou.edu.cn

aromatic amino acid component C1, terrestrial and marine humus component C2, tryptophan-like component C3 and humus-like component C4 of marine origin C4, Components C1、C2 and C3 have homology, among which C1 and C2 occupy the dominant position, C3 takes the second place, and C4 occupies the smallest proportion; The proportions of C1 and C4 increased with the increase of offshore distance, while C3 decreased; The proportion of component C1 was the largest in winter and the smallest in summer, and the proportion of component C3 and C1 was opposite. The analysis results of fluorescence characteristic parameters showed that most of the DOM in the water was the joint action of terrigenous input and aquatic biological activities, and the authigenic characteristics were significant, while the humification characteristics were weak. To some extent, it indicated that the water body in the study area was highly active and the water quality was good.

Key words: dissolved organic matter(DOM); three dimensional excitation-emission matrix spectra(3DEEMs); parallel factor analysis(PARAFAC); the waters near the mouth of the Yangtze River; fluorescence characteristic parameter

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是指分子组成能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜且具有复杂结构的溶解性有机混合物,它是水环境中有机物的主要组成部分。DOM作为水环境中有机污染物、重金属离子等污染物的重要载体,影响着污染物的生物可利用性、毒性和迁移转化^[1]。作为水环境中的主要碳源,DOM对水生生态系统的生物地球化学循环以及全球碳循环产生了重要的影响,因此受到了学者们的广泛关注。天然水体中的DOM来源主要分为两种,一种是外源输入,主要是陆地生物残骸以及人类活动等向水体中输入,另一种是内源排放,主要是浮游植物和微生物的降解以及新陈代谢所产生的DOM^[2]。研究表明,不同水体中DOM的组成成分以及光学性质呈现较大的差异,可反映水体的性质组成,对水环境保护研究具有重要意义。三维荧光光谱技术(three dimensional excitation-emission matrix spectra, 3DEEMs)是获取DOM结构信息的有效技术手段,具有分析速度快、样品需求量少、灵敏度高等优点,目前已被广泛用于河流、湖泊、河口等水体的DOM组成、来源、分布等研究中,并可用于对水质情况进行初步判断。黄文丹等^[3]研究了长江口不同分子量溶解有机质的三维荧光光谱特征,结果表明,荧光物质主要存在于小分子量的有机质中,即小分子量的溶解有机质占比较高。Kowalczyk等^[4]在大西洋海湾Cape Fear河口的研究中探讨了河道水流量对DOM荧光特性的年际差异影响,在干旱年份,CFR河道中陆源腐殖质百分比较大,其中蛋

白质类物质贡献较大;在水流量大的年份,DOM的腐殖质含量与干旱年份类似,而蛋白质类物质贡献较小。高连敬等^[5]通过三维荧光光谱技术结合区域积分法评估了净水厂有机物的去除效果,结果表明,该方法能够有效监测水体中低浓度有机物的去除情况,可作为一种净水厂的日常运行和水质监测的技术手段。

长江口作为中国第一大河口,其邻近水体中超过90%的淡水由长江输入,区域内人口稠密、工业发达、水域环境复杂。作为咸淡水的交汇处,长江口DOM的生物地球化学循环过程异常复杂,除了包括海洋水体循环中的所有过程(海-气界面交换、沉积物-海水界面交换和水体中的垂直运输等)之外,还包括海水与淡水之间的交换,是研究DOM分布来源等相关特性的复杂水体。同时,长江口海域营养盐含量较高,温度和盐度变化大,底栖生物物种多样性丰富,是中华鲟等国家一级重点保护动物江海洄游的唯一通道^[6],而DOM等有机污染物浓度过高会对中华鲟等底栖生物造成一定的毒害作用。因此,非常有必要对长江口附近海域水体DOM的相关特性进行探究。目前,国内外对DOM的来源、分布特征以及生物地球化学循环过程展开了一系列研究,但研究内容多集中在某一个季节或者时间上,而从时间尺度上探究DOM的生物地球化学循环也是十分有必要的。本文依托长江口门附近海域的水域调查数据,分析讨论了长江口门附近海域DOM的季节分布特征以及三维荧光光谱特征,为进一步探究长江口门区域有机污染

物、重金属离子的迁移转化以及生物有效性提供理论依据,从而为该区域的水质污染防治以及中华鲟等水生生物的保护提供管理措施。

1 材料与方法

1.1 研究区域与站位设置

研究区域为长江口门附近海域,采样航次为上海市水生野生动植物保护研究中心中华鲟自然保护区的水域调查航次,在长江口门附近海域共布设 10 个采样点,按照空间分布可分为 3 个区域,具体采样点的分布情况见表 1,分别为南支北港(Z1、Z2、Z3 号站位);北港北沙,即中华鲟自然保护区海域(Z4、Z5、Z6、Z7 号站位);北支(Z8、Z9、Z10 号站位)。

表 1 采样点区域划分及经纬度
Tab.1 Regional division and latitude and longitude of sampling points

研究区域	采样编号	经纬度
南支北港	Z1	31°32'36"N, 121°32'06"E
	Z2	31°27'30"N, 121°45'30"E
	Z3	31°38'00"N, 121°49'60"E
北港北沙	Z4	31°37'00"N, 121°55'00"E
	Z5	31°23'36"N, 121°55'30"E
	Z6	31°36'00"N, 122°00'00"E
	Z7	31°23'12"N, 122°00'00"E
北支	Z8	31°38'00"N, 122°11'00"E
	Z9	31°21'00"N, 122°11'00"E
	Z10	31°24'30"N, 121°50'30"E

1.2 样品采集及处理

分别于 2020 年 8 月(夏季)、2020 年 11 月(秋季)、2021 年 1 月(冬季)、2021 年 4 月(春季)采集了长江口门附近海域 4 个季节共 40 个表层海水水样。使用有机玻璃采样器采集 0~50 cm 表层水样 1~2 L,水样采集后立即用孔径 0.45 μm 的聚碳酸酯滤膜过滤,冷冻避光保存用于溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)和荧光光谱的测定。

1.3 样品的测定

1.3.1 水体 DOC 浓度的测定

取过滤水样 20 mL,使用岛津 TOC-4200 总

有机碳分析仪测定 DOC 的浓度,单位为 mg/L,仪器内置稀盐酸用于去除无机碳,每个样品测试 3 次,采用邻苯二甲酸氢钾溶液作为标准溶液绘制标准曲线,检出限为 0.06 mg/L,在 0~100 mg/L 范围内相对标准偏差小于 3%,所有测定均依据《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》(GB 13193—91)中规定的方法进行^[7]。

1.3.2 水体 DOM 的三维荧光光谱测定

采用日立 F-7000 荧光光谱分析仪对水样进行三维荧光光谱测定,测定条件:激发波长范围为 220~480 nm,步长 5 nm,发射波长范围为 280~550 nm,步长 5 nm;响应时间设为自动,扫描速度设为 1200 nm/min,扫描光谱进行仪器自动校正,测量水样放入 1 cm 石英比色皿中测量。同时,以 Milli-Q 超纯水的三维荧光光谱作为空白对照,各个样品测得的荧光强度数据矩阵扣除空白以去除拉曼散射,将 $\lambda_{Em} \leq \lambda_{Ex} + 5 \text{ nm}$ 以及 $\lambda_{Em} \geq \lambda_{Ex} + 300 \text{ nm}$ 两个范围内的荧光强度用 0 替代以去除瑞利散射,对激发和发射光谱进行矫正以消除内滤波的干扰^[8]。

1.4 PARAFAC 数学建模

将扣除空白的三维荧光光谱数据采用仪器自带的 FL Solutions 软件读取并导出,然后建立 PARAFAC 模型对实验数据进行分析,通过残差分析和裂半分析验证 PARAFAC 建模的有效性,并确定最优的荧光组分个数,其中 PARAFAC 是在二维 PCA 模型的基础上扩展的三维线性模型,其数学表达式为:

$$x_{i,j,k} = \sum_{f=1}^F a_{i,f} b_{j,f} c_{k,f} + e_{i,j,k} \\ (i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K)$$

式中: $x_{i,j,k}$ 是第 i 个样品的第 j 个发射波长和第 k 个激发波长处的荧光强度; $a_{i,f}$ 是第 i 个样品中 f 组分所占的浓度比例; $b_{j,f}$ 和 $c_{k,f}$ 分别代表第 f 个组分在第 j 个发射波长和第 k 个激发波长上的估算数值; F 为组分数目; $e_{i,j,k}$ 为模型残差,代表模型未计算的变异性。

1.5 荧光光谱特征参数分析

荧光指数 FI 被定义为当激发波长为 370 nm 时,发射波长在 470 nm 与 520 nm 处的荧光强度

比值 ($FI=F_{470}/F_{520}$), 其中 F 为荧光强度; 自生源指数 BIX 被定义为当激发波长为 310 nm 时, 发射波长在 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值 ($BIX=F_{380}/F_{430}$); 腐殖化指数 HIX 被定义为在

255 nm 激发波长下 435 ~ 480 nm 荧光峰值与 300 ~ 345 nm 荧光峰值积分值之商 ($F_{435 \sim 480}/F_{300 \sim 345}$)。荧光特征参数的计算公式及相关特性如表 2 所示。

表 2 荧光特征参数相关特性

Tab.2 Correlation characteristics of fluorescence characteristic parameters

参数名称	计算公式	特性描述
FI	$FI = \frac{F(E_x = 370 \text{ nm}, E_m = 470 \text{ nm})}{F(E_x = 370 \text{ nm}, E_m = 520 \text{ nm})}$	FI 通常用来表征DOM的降解程度和来源, 一般 FI 值越高, 水溶性有机质的芳香性越低
BIX	$BIX = \frac{F(E_x = 310 \text{ nm}, E_m = 380 \text{ nm})}{F(E_x = 310 \text{ nm}, E_m = 430 \text{ nm})}$	BIX 是衡量水体DOM的自生来源的重要指标, 同时它可评价生物可利用性的高低
HIX	$HIX = \frac{F(E_x = 255 \text{ nm}, E_m = 435 \sim 480 \text{ nm})}{F(E_x = 255 \text{ nm}, E_m = 300 \sim 345 \text{ nm})}$	HIX 反映了有机质腐殖化程度, HIX 数值越高表明DOM腐殖化程度越高

2 结果与讨论

2.1 长江口门附近海域水体 DOC 浓度时空分布特征

2020 年 8 月—2021 年 4 月, 长江口门附近海域水体 DOC 的浓度范围为 1.21 ~ 6.21 mg/L, 平均值为 2.35 mg/L, 比典型大洋的 DOC 浓度 (一般不超过 0.8 mg/L) 高出数倍。图 1 表征了该区域 4 个季节以及不同区域 DOC 浓度的变化情况, 其中, 秋季 DOC 浓度 (2.76 mg/L) 显著高于春季 (1.96 mg/L) 和冬季 (2.11 mg/L), 夏季 DOC 浓度 (2.56 mg/L) 与秋季差别较小, 春季和冬季的 DOC 浓度最低, 且二者差异不显著。季节之间的浓度变化特征与邢建伟等^[9]的研究结果一致, 即夏、秋季 DOC 浓度较高, 春季和冬季 DOC 呈现较低的浓度水平。从区域分布来看, 崇明岛

南北两侧的 DOC 浓度较高, 高值区主要集中在南支北港, 表现为南支北港 (3.20 mg/L) > 北支 (2.21 mg/L) > 北港北沙 (1.82 mg/L)。

长江口门附近海域水体 DOC 浓度时空分布特征可能与河口输入、大气沉降以及水域初级生产力等变化有关。研究结果显示, 夏季和秋季长江口门的 DOC 浓度较高, 这是由于夏季温度较高, 表层浮游植物生产旺盛, 贡献了较多的 DOC。同时, 夏季为丰水期, 水动力条件较为强烈, 长江口门的径流量较大, 长江口门附近海岸分布着上海的两个主要排污口 (即吴淞口排污口和竹园排污口), 在长江径流的作用下会携带大量的陆源 DOC 进入海洋, 而秋季在夏季的积累下 DOC 浓度呈现较高的范围。春季和冬季由于温度较低, 水生生物生长代谢较为缓慢, 水域初级生产力较弱, 使得 DOC 的生产减少, 并且冬季为枯水期, 径流较小, 较弱的水动力条件下 DOC 浓度呈现较低的水平。从长江口内到外海, DOC 浓度呈现梯度递减的趋势, 表明陆源输入对 DOC 浓度的影响较大, 咸淡水交换、沿岸的工业生产等陆源输入是 DOC 的重要来源。由于南支北港离岸距离较近, 海水与淡水间的水体循环较为复杂, 同时人类活动较为频繁, 海岸工程的建设、污水排放等会带来大量的陆源 DOC, 而北港北沙靠近外海区域, 陆源影响较小, 因此, 南支北港 DOC 的浓度显著高于北港北沙。

对于河口区域 DOC 浓度特征, 不同学者也进行了一定的探究。表 3 给出了长江口及其他

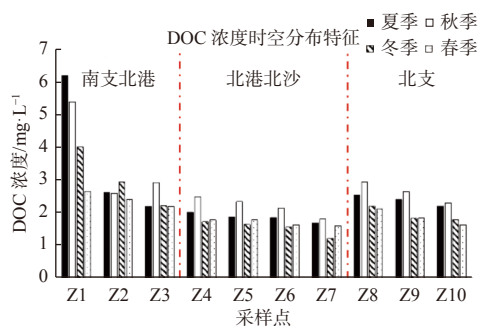


图 1 长江口门附近海域水体 DOC 浓度时空分布特征

Fig. 1 Temporal and spatial distribution characteristics of DOC concentration in waters near the mouth of the Yangtze River

河口 DOC 浓度变化特征的历史数据。谢肖勃等^[10]1985—1986 年在长江口的研究结果显示, DOC 的整体浓度范围为 1.10~5.50 mg/L, 平均值为 2.36 mg/L; 与 19 世纪 80 年代比较, 2020 年 8 月—2021 年 4 月长江口水域整体 DOC 浓度范围变化不大, 各季节有一定的改变, 主要体现在夏季 DOC 浓度降低, 秋季 DOC 浓度升高。同时, 本研究结果与李宁^[11]2003 年春季调查的结果接近。自 2005 年以来, 长江口附近海域 DOC 浓度呈现递增的趋势, 本研究数据显著大于林晶^[12]2005 年 8 月以及邢建伟 2012 年的研究结果, 可能是由于近年来长江口区域人口增长迅速、经济快速发展、工业化的发展使得温室气体大量排放, 海洋工程的建设使得人类活动干扰强烈, 碳排放量大大增加, 从而导致了 DOC 浓度的显著增大。本研究与王江涛等^[13]1996 年 5 月调查的鸭绿江以及张向上^[14]2004 年 4 月和 9 月在黄河口测得的数据接近, 较 Chen 等^[15]1999 年夏季在珠江口测得的数据偏高。

表 3 长江口及中国其他河口 DOC 浓度

Tab.3 DOC concentration in Yangtze Estuary and other estuaries in China

调查区域	时间	浓度范围/mg·L ⁻¹	平均值/mg·L ⁻¹	文献来源
长江口	2020-08	1.69~6.21	2.56	本文
	2020-11	1.80~5.41	2.76	
	2021-01	1.21~4.02	2.11	
	2021-04	1.60~2.67	1.96	
长江口	2012-02	0.53~5.21	1.61	[9]
	2012-05	0.95~2.92	1.55	
	2012-08	1.27~4.38	1.95	
	2012-11	1.48~3.43	2.31	
长江口	2005-08	1.10~1.85	1.27	[12]
长江口	2003-05	1.39~3.05	2.04	[11]
长江口	1986-01	1.10~5.10	2.03	[10]
	1986-05	1.21~5.50	2.38	
	1986-08	2.20~5.50	2.78	
	1986-11	1.28~5.20	2.23	
黄河口	2004-04	1.88~3.04	[14]	
	2004-09	1.96~2.61		
珠江口	1999-07	1.03~3.00	[15]	
鸭绿江口	1996-05	2.10~2.88	2.15	[13]

2.2 长江口门附近海域水体 DOM 荧光组分特征

通过 PARAFAC 平行因子分析对样品的三维荧光图谱进行分析, PARAFAC 模型对组分数要求较高, 只有选择正确的组分数且信噪比合适, 解析的结果才能反映真实的谱图。当组分数从 3 变为 4 时, 残差平方和显著降低, 组分数从 4 变为 5 时, 残差平方和变化不大(图 2), 对组分数为 4 的结果进行裂半分析, 核一致性系数位于 80% 附近且处于急剧下降段, 因此确定当组分数为 4 时最合适。

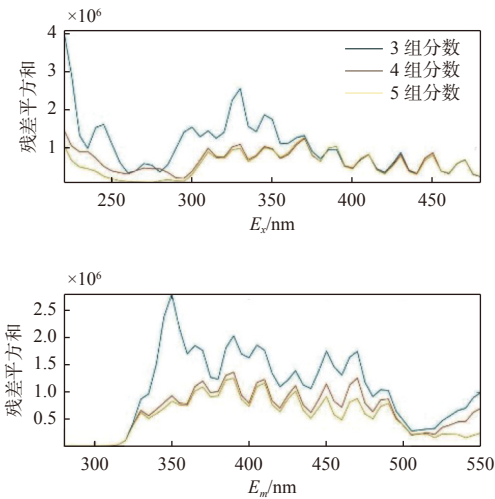


图 2 长江口门附近海域水体 DOM 荧光组分的残差分析
Fig. 2 Residual analysis of DOM fluorescence components in waters near the mouth of the Yangtze River

本研究共识别出 4 个 DOM 荧光组分(表 4), 分别为 C1($E_x/E_m=260/500$ nm)、C2($E_x/E_m=240, 300/395$ nm)、C3($E_x/E_m=225, 280/370$ nm)、C4($E_x/E_m=310/420$ nm)。图 3 表征了 DOM 组分的图谱及激发发射波长位置, 组分 C1 具有一个激发峰和发射峰, 位于传统的 T 峰区域, 被认为是一种相对分子量较高的芳香氨基酸, 荧光特征与富里酸类似, 是一种较为普遍的一类腐殖质^[16]。组分 C2 具有两个激发峰和一个发射峰, 其中短波 240/395 nm 位于传统的 A 峰区域, 为陆生源类腐殖质物质, 长波激发峰 300/395 nm 位于传统的海洋类腐殖质荧光峰 M 峰区域, 因此, C2 被认为是传统 A 峰与 M 峰的混合体, 称为陆源及海洋源类腐殖质。通常情况下, 荧光峰 A 主要与高分子量、高芳香度的基团有关, 不易被生物降解利用, 多用于指示外源输入。荧光峰 M 相对分

子质量较大, 结构比较复杂且稳定, 通常与异养生物代谢产生的 DOM 有关, 指示海洋源类腐殖物质^[17]。因此, 可以推断陆生源腐殖质也存在于海洋水体中, 可能与长江口门区域附近 DOM 的生物地球化学循环以及人类活动有关。组分 C3 具有两个激发峰和发射峰, 其中短波 225/370 nm 位于传统的 T1 峰(220 ~ 240 nm/330 ~ 370 nm), 长波 280/370 nm 位于 T2 峰, 被认为是类色氨酸类物质, 通常游离或结合在蛋白质中, 荧光特性类似于游离的氨基酸, 指示了完整的蛋白质或者较少降解的缩氨酸^[18]。组分 C4 具有一个激发峰和一个发射峰, 位于传统的 M 峰(290 ~ 310 nm/370 ~ 420 nm)区域, 是一种海洋源

类腐殖质, 主要来源于海洋^[19]。

表 4 长江口门附近海域水体 DOM 的荧光组分
Tab.4 Fluorescence components of DOM in waters near the mouth of the Yangtze River

荧光组分	荧光类型	传统峰值($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$)	参考文献
C1	芳香氨基酸	PeakT:250 ~ 290 nm/ 478 ~ 504 nm	[16]
C2	陆源及海洋 源类腐殖质	PeakA:230 ~ 260 nm/ 380 ~ 460 nm PeakM:290 ~ 312 nm/ 370 ~ 420 nm	[17]
C3	类色氨酸	PeakT1:220 ~ 240 nm/ 330 ~ 370 nm PeakT2:260 ~ 280 nm/ 320 ~ 370 nm	[18]
C4	海洋源类腐殖质	PeakM:290 ~ 312 nm/ 370 ~ 420 nm	[19]

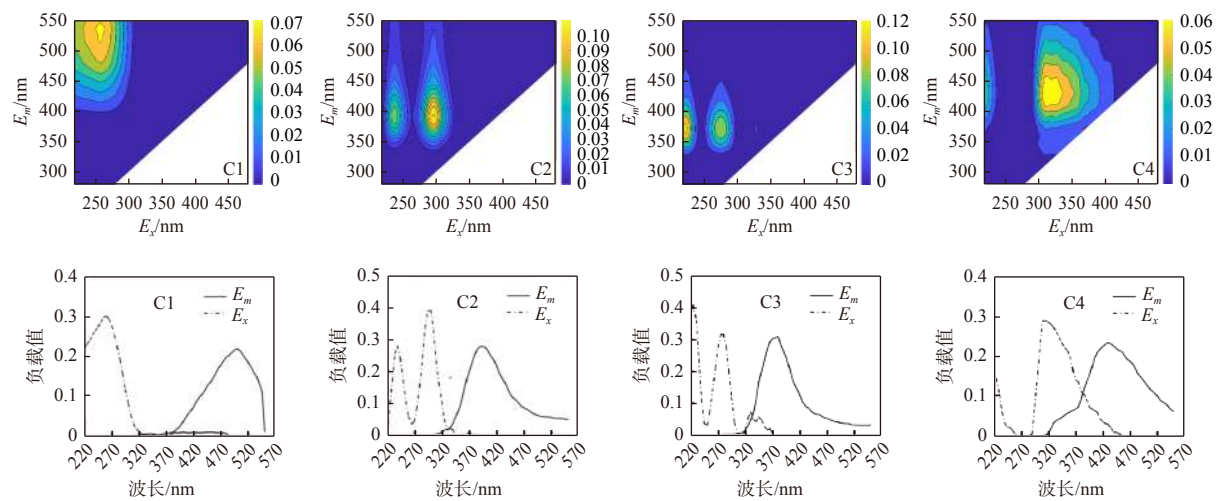


图 3 长江口门附近海域水体 DOM 的荧光组分及其激发发射波长位置

Fig. 3 Fluorescence components and excitation emission wavelength positions of DOM in waters near the mouth of the Yangtze River

2.3 长江口门附近海域 DOM 组分时空分布特征
通常情况下, DOM 的组分含量可由荧光强度表征, 荧光强度的分布差异可以揭示 DOM 的组分分布特征, 图 4 显示了长江口门附近海域各采样点 4 个季节不同组分的荧光强度特征, 表 5 表征了 DOM 的组分占比情况。荧光强度在一定程度上可以表征 DOC 浓度的高低, 不同站位的荧光强度呈现较大的差异, 由图 4 可以得到, DOC 浓度较大的站位荧光强度显著大于浓度较小的站位, 荧光强度与 DOC 浓度之间呈现显著正相关关系。同时, 不同站位以及不同季节间 DOM 组分荧光强度也呈现出一定的差异, 其中

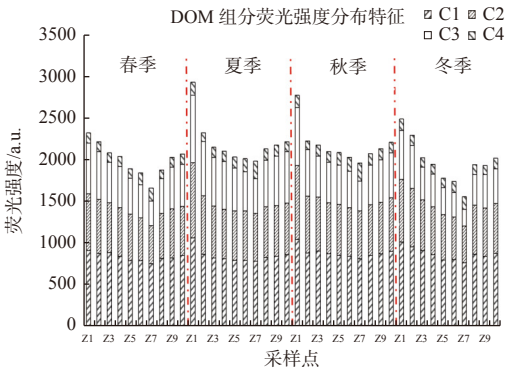


图 4 长江口门附近海域 DOM 荧光强度时空分布特征

Fig. 4 Temporal and spatial distribution characteristics of DOM fluorescence intensity in the sea area near the mouth of the Yangtze River

腐殖质类组分 C1(41.2%)和陆地及海洋混合类腐殖质组分 C2(29.3%)占据主体地位,类蛋白类组分 C3(23.0%)次之,海洋类腐殖质组分 C4(6.5%)占比最小。

表 5 长江口门附近海域 DOM 组分占比特征
Tab.5 Characteristics of DOM component proportion in the sea area near the mouth of the Yangtze River

季节	组分占比/(%)(均值±标准偏差)			
	C1	C2	C3	C4
春季	0.417±0.0176	0.287±0.0061	0.233±0.0239	0.063±0.0139
夏季	0.384±0.0100	0.291±0.009	0.261±0.0233	0.064±0.0167
秋季	0.406±0.0125	0.297±0.0096	0.230±0.021	0.067±0.0183
冬季	0.443±0.0229	0.298±0.0064	0.195±0.0304	0.064±0.0135

DOM 组分的空间变化特征与水体中水生生物的新陈代谢水平、人类活动以及海陆相互作用等相关,组分 C3 的空间占比情况为南支北港(24.7%)>北支(23.7%)>北港北沙(21.1%),而组分 C4 的占比情况与 C3 相反。由于组分 C3 是一种类蛋白质类物质,离岸距离越近,人类活动越频繁,海陆相互作用更为显著,水体活性较强,水生生物的新陈代谢较强,DOM 来源更为复杂,对组分 C3 的来源有一定的促进作用。组分 C4 是一种海洋类腐殖质,在海洋环境中较为常见,随着离岸距离的增大,组分 C4 呈现递增的趋势,并且长江口门南支附近海岸的两个主要排污口(即吴淞口排污口和竹园排污口)会带来大量的陆源 DOM,而海洋源类腐殖质组分 C4 为海洋内源产生的 DOM,因此,南支北港组分 C4 的占比呈现一个较低的水平。

DOM 组分的季节性变化表征着水体活性及水域初级生产力等相关性质的季节性变化,组分 C1 冬季占比最大,夏季最小,其占比情况为冬季(44.2%)>春季(41.7%)>秋季(40.6%)>夏季(38.4%),而组分 C3 与 C1 占比情况相反。C3 是类色氨酸类蛋白类,与水体的活性以及生物体的生命活动密切相关,夏季温度较高,水体活性较强,生物体生长代谢迅速,因此 C3 组分占比较大。随着温度的降低,组分 C3 占比减小,其中一部分经微生物分解转化成了腐殖质,使组分 C1 占比增大。

2.4 长江口门附近海域 DOM 荧光特征参数分析
荧光指数 FI 是用来表征 DOM 来源的特征

参数,当 $FI>1.9$ 时,表明 DOM 主要是以藻类活动或者自养微生物等内源输入的 DOM 为主,当 $FI<1.4$ 时,表明是以陆源输入为主的外源 DOM^[20]。各站位的 FI 为 1.49 ~ 2.38(图 5),其中, Z5、Z6、Z7 以及冬季的 Z8、Z9 的 FI 大于 1.9,表征着 DOM 的来源主要是内源输入,其余站位 FI 为 1.4 ~ 1.9,表征着 DOM 为陆源输入的外源和水生生物活动的内源共同作用。其中,北港北沙(2.057)>北支(1.787)>南支北港(1.653),南支北港由于其附近村庄以及公园较多,人类活动较为显著,因此陆源特征较为明显。季节性变化为冬季(1.960)>秋季(1.863)>春季(1.828)>夏季(1.770),表明春季和夏季水体 DOM 陆源输入特征比秋季和冬季更强。单因素方差分析结果表明,FI 区域间变化的 P 值为 0.014,季节性变化的 P 值远大于 0.05,即荧光指数 FI 区域间变化的差异性较大,而季节性变化并不显著,DOM 来源的季节性变化较小。

自生源指数 BIX 是用来反映 DOM 中自生源强弱的一个指标,当 $BIX>1.00$ 时,DOM 为自生来源且多为新近产生;当 $0.80<BIX<1.00$ 时,自生源特征较为显著,自生源贡献较大;当 $BIX<0.8$ 时,DOM 组分中自生源贡献较小,主要受陆源输入以及人类活动的影响^[21]。长江口门附近海域各站位 BIX 为 0.83 ~ 0.98(图 5),具有较强的自生源特征,各站位间 BIX 呈现较大的差异,离岸距离越近,BIX 越大。由于离岸距离较近,陆源输入以及人类活动的影响较大,DOM 的海陆交换作用较为显著,易产生新近自生源

DOM, 其中南支北港(0.923)>北支(0.899)>北港北沙(0.874)。季节性变化为夏季(0.924)>秋季(0.900)>春季(0.897)>冬季(0.866), 夏季温度较高, 水生生物的生长代谢较强, 同时夏季的水动力条件强烈, 因此, DOM 的生物地球化学循

环过程较快, 而冬季与其相反。经过检验, *BIX* 区域间变化的 *P* 值为 0.054, 季节性变化的 *P* 值为 0.042, 即自生源指数 *BIX* 的季节性变化的差异性较为显著, 自生源特征的变化较大, 而区域间的差异性较小。

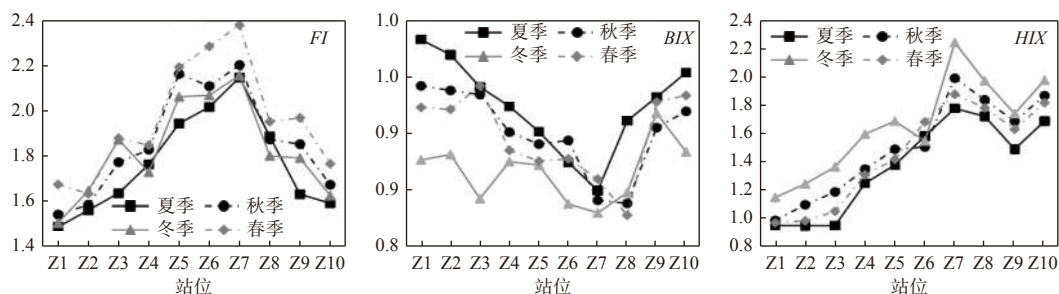


图5 长江口门附近海域 DOM 荧光指数 *FI*、*BIX* 和 *HIX* 分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of DOM fluorescence index *FI*, *BIX* and *HIX* in the sea area near the mouth of the Yangtze River

腐殖化指数 *HIX* 表明了 DOM 的腐殖化程度, *HIX* 越大表明 DOM 腐殖化程度越高, DOM 分子结构越稳定。当 *HIX*<4 时, 具有较弱的腐殖质特征和较强的内源特征^[22]。各站位腐殖化指数 *HIX* 为 0.95~1.99 (图 5), *HIX* 小于 4, 这表明 DOM 腐殖化程度较弱, 自生源明显, 主要来源于藻类和细菌分解产生, 其中北支(1.769)>北港北沙(1.606)>南支北港(1.073), 而 Z7 站位的 *HIX* 最大, *BIX* 最小, 可能是因为 Z7 站位离岸较远, 主要与海洋水生生物生长代谢产生的 DOM 有关, 而陆源输入对其影响较小, 较难产生新近自生源 DOM。季节变化情况为冬季(1.653)>秋季(1.500)>春季(1.452)>夏季(1.374), 表明冬季的腐殖化特征最显著, 相对于其他季节, 夏季腐殖化特征较弱。经过检验, *HIX* 区域间变化的 *P* 值为 0.013, 季节性变化的 *P* 值远大于 0.05, 即腐殖化指数 *HIX* 的区域间变化的差异性较大, 而季节性变化并不显著, DOM 腐殖化程度的季节性变化较小。

综上所述, 长江口门附近海域水体 DOM 主要由陆源输入和内源活动共同产生, 同时自生源特征较为显著, 腐殖化程度较弱, 反映了长江口门附近海域陆地与海洋间的相互作用显著, 水体活性较强, 易产生新近自生源 DOM, 有利于推进该区域 DOM 的生物地球化学循环过程。

2.5 DOM 组分占比和荧光特征参数的相关性分析

DOM 组分、荧光特征参数、DOC 浓度以及温度和盐度的相关性分析结果如图 6 所示, 其中 *T* 代表温度, *S* 代表盐度, 图中 *P*<0.01 为极显著相关, *P*<0.05 为显著相关。组分 C1、组分 C2 以及组分 C3 之间呈极显著正相关关系, 表明它们之间有一定的同源性, 组分 C4 是海洋类腐殖质, 与其他组分相关性不强, 说明海洋类腐殖质组分 C4 与其他 3 个组分在组成和来源上不尽相同。*FI* 与组分 C4 呈极显著正相关关系, 与其他组分呈极显著负相关关系, 这是因为 *FI* 与 DOM 的来源有关, *FI* 越大, DOM 内源输入越强, 组分 C4 主要为海洋水体内源产生, 而其他组分受陆源输入以及人类活动等多种因素影响。*BIX* 与组分 C1、C2 以及 C3 呈极显著正相关关系, 而与组分 C3 相关性最显著, *HIX* 与其相反, 这是由于 C3 表征为一种类蛋白质物质, 与水生生物的生长代谢有关, 类蛋白质物质组分含量越多, 腐殖化程度越弱, 水体活性越强, 易产生新近自生源 DOM。DOC 浓度与 C1、C2 以及 C3 呈极显著正相关关系, 表明 3 个组分对其浓度贡献较大。温度 *T* 与组分 C3 和 *BIX* 呈极显著正相关关系, 这与 *BIX* 的季节性变化研究结果一致, 即生长代谢以及水动力条件等对 C3 有促进作用。盐

度 S 与组分 C3 呈显著负相关关系,这可能是因为离岸近的海水容易受到地面淡水河流、雨水和地下淡水等多种因素的影响,导致盐度相对偏低,而陆源输入对组分 C3 有一定促进作用,离岸距离越近,陆源输入越强,组分 C3 占比就越大。

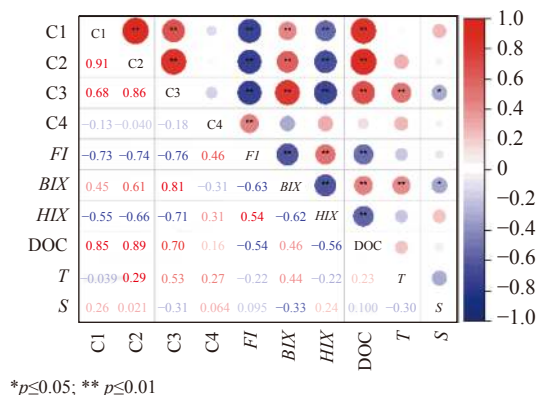


图 6 DOM 组分以及相关参数之间的相关性

Fig. 6 The correlation between DOM components and related parameters

DOM 组分占比和相关参数的相关性分析表征了 DOM 不同组分的相关性质,为研究长江口门附近海域水体中 DOM 的组成结构、来源特性等生物地球化学循环过程提供了理论依据。

3 结论

(1)长江口门附近海域水体中 DOC 浓度范围为 1.21 ~ 6.21 mg/L,均值为 2.35 mg/L。DOC 浓度存在显著季节差异,秋季(2.76 mg/L)>夏季(2.56 mg/L)>冬季(2.11 mg/L)>春季(1.96 mg/L);区域分布上,南支北港(3.20 mg/L)>北支(2.21 mg/L)>北港北沙(1.82 mg/L)。DOC 浓度的时空变化表征着 DOM 的生物地球化学循环过程,即长江口门附近海域水域初级生产力、河口输入以及人类活动等对 DOM 有促进作用。

(2)运用平行因子分析的方法解析了长江口门附近海域水体中的 DOM 的 4 种组分,可分为 3 种类腐殖质(C1、C2、C4)和 1 种类蛋白(C3),组分 C1、C2 占主体地位, C3 次之, C4 占比最小,组分 C1、C2、C3 之间具有显著的相关关系,同源性较强。DOM 的组分占比及相关性表征着 DOM 的组成结构特征,为进一步研究该区域 DOM 的相关特性提供了理论依据。

(3)荧光特征参数(FI、BIX、HIX)分析结果表明,长江口门附近海域水体中 DOM 主要由陆源输入和水生生物的内源共同产生作用,腐殖化程度较弱,自生源特征较为显著,同时,夏季的自生源特征最强,冬季的腐殖化程度最显著;相关性分析表明,组分 C3 与水生生物的生长代谢呈显著正相关关系,而组分 C1、C2、C3 与 HIX 呈显著正相关关系,且同源性较强,组分占比较大,因此它们对 DOM 的腐殖化程度贡献较大。

参考文献:

- [1] HUANG M, LI Z W, LUO N L, et al. Application potential of biochar in environment: insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 220-228.
- [2] 黄廷林,方开凯,张春华,等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3394-3401.
- [3] 黄文丹,周立旻,郑祥民,等. 长江河口不同分子量溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(4): 1000-1004.
- [4] KOWALCZUK P, DURAKO M J, YOUNG H, et al. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: interannual variability[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3/4): 182-196.
- [5] 高连敬,杜尔登,崔旭峰,等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果[J]. *给水排水*, 2012, 38(10): 51-56.
- [6] 房敏,蔡露,王从锋,等. 长江珍稀鱼类中华鲟物种特性及资源保护[J]. *生态学杂志*, 2014, 33(4): 1121-1127.
- [7] 宁成武,包妍,黄涛,等. 夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化[J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3743-3752.
- [8] 杨阳,邹立,简慧敏. 辽河口秋季有色溶解有机物的光谱特征研究[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(1): 94-100.
- [9] 邢建伟,线薇薇,绳秀珍. 2012年长江口水域溶解有机碳分布特征及其与环境因子的关系[J]. *中国海洋大学学报*, 2014, 44(8): 74-82.
- [10] 谢肖勃,戴敏英,苗辉,等. 长江口区海水中溶解有机碳和颗粒有机碳的分布及变化的研究[J]. *海洋科学集刊*, 1992, 33: 131-137.

(下转第 192 页)