

东黄渤海 11 - 12 月有色溶解有机质的分布特征

梁文健^{1,2}, 秦礼萍¹, 刘兆冰^{2,3}, 唐建辉²

(1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 3. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 采集了 2016 年 11 - 12 月期间东、黄、渤海表、中、底海水样品, 分析了海水中溶解有机质的紫外-可见光吸收光谱特征, 探讨了渤海和黄东海海域秋冬季有色溶解有机物(CDOM)的分布特征、来源和影响因素。结果表明: 在渤海和黄东海, 表、中、底层 CDOM 均呈现近岸高、远海低的分布特征, 渤海 CDOM 含量高于黄东海。吸收系数 a_{355} 和光谱斜率 $S_{275-295}$ 呈显著负相关。结合 CDOM 的 a_{355} 分布和 $S_{275-295}$, 表明 CDOM 受到陆源输入的显著影响。渤海海区黄河口海域由于黄河水的直接输入和在大风影响下黄河口的泥沙再悬浮作用, CDOM 含量最高。12 月渤海中心存在 CDOM 和 DOC 的低值区, 位置和夏季渤海双中心冷水团一致。在黄东海海域, 高盐度台湾暖流的导致了黄东海 DOC 低浓度区域的产生, 但对 CDOM 的含量分布没有明显影响。在渤海和黄东海, CDOM 和 DOC 无显著相关性。

关键词: 有色溶解有机物; 溶解有机碳; 渤海; 黄东海; 吸收光谱; 平面分布

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2019)06-0905-06

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2019.06.013

Spatial distribution of colored dissolved organic matter(CDOM) in the Bohai , Yellow and East China Seas in November and December

LIANG Wen-jian^{1,2}, QIN Li-ping¹, LIU Zhao-bing^{2,3}, TANG Jian-hui²

(1. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. Shandong University of Science and Technology, College of Earth Science and Engineering, Qingdao 266590, China)

Abstract: UV-Vis spectral data was analyzed for the surface, middle and bottom layer water samples of the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea in November and December 2016. The distribution characteristics, sources and influencing factors of CDOM in the study area had been investigated. The results showed that CDOM concentrations in the Bohai Sea were higher than those in the Yellow Sea and the East China Sea. In these three Chinese marginal seas, the CDOM concentration showed a decreased trend from the nearshore to the open sea. Strong correlations were observed between value a_{355} and spectra slope $S_{275-295}$. Considering the distribution patterns of a_{355} and $S_{275-295}$, a dominant terrestrial source of CDOM was concluded. In the Bohai Sea, the highest concentration of CDOM was detected in the Yellow River estuary, due to the combining effects of the direct riverine discharge and sediment re-suspension by strong wave movement in winter. The lowest DOC and CDOM concentrations in the Bohai sea were observed in the regions, where the double-center cold-water mass areas occurred in the summer. The invasion of the Taiwan Warm Current, characterized by high salinity and low DOC, resulted in an obvious regional low value of DOC except for CDOM concentration.

收稿日期: 2018-03-30, 修订日期: 2018-09-21

基金项目: 中国科学院海洋战略先导专项(XDA11020401); 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14)

作者简介: 梁文健(1993-), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋地球化学, E-mail: wslwj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 唐建辉, 研究员, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

CDOM and DOC did not show remarkable correlation in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea.

Key words: colored dissolved organic matter; dissolved organic carbon; the Bohai Sea; the Yellow and East China Seas; UV-Vis spectral; distribution

有色溶解有机物 (colored dissolved organic matter, 简称 CDOM) 是存在于各种水体中的一类成分和结构相当复杂、含有多种高活性化学官能团的无定型大分子聚合物^[1], 是水体溶解有机质 (DOM) 的重要组成部分之一^[2], 也是全球碳循环中的重要环节。CDOM 含有光特性基团因而具有光吸收和荧光特性, 能有效吸收对生物体有害的紫外辐射。CDOM 通过对水体光场的影响, 从而影响浮游植物的光合作用, 进而影响到海洋初级生产力和生态系统结构^[3-4]。CDOM 也是海洋光学遥感研究中的重要参数。因此, CDOM 的研究在海洋生物地球化学、海洋光化学、海洋遥感等研究领域都具有重要意义。

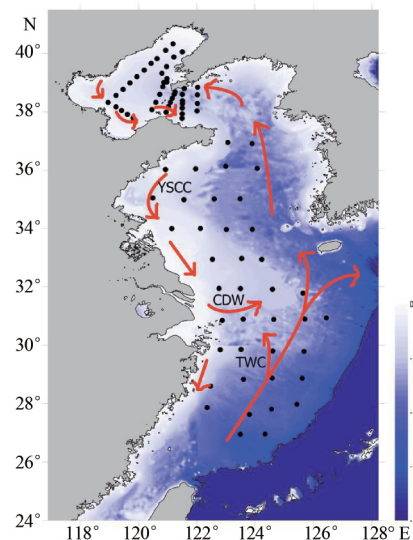
渤海是典型的半封闭内海, 有黄河、海河、辽河等多条大型河流输入。河流带来大量的淡水和营养盐等陆源物质, 同时也带来人类排放的污染物。渤海周围是人口密集区, 受人为因素影响强烈, 同时渤海海水交换能力弱, 海流较弱, 自净能力差^[5]。黄海是典型的陆架边缘海, 陆海相互作用强烈, 海流众多, 秋冬季有北上的黄海暖流、南下的苏北沿岸流和来自东海的高盐黑潮水及其分支台湾暖流, 还有长江冲淡水的输入, 这使黄海的水文环境较为复杂^[6]。东海是比渤、黄海更开阔且深度更大的边缘海, 每年通过长江等淡水水系输入到东海的营养盐浓度不断增加, 导致东海近海海域富营养化面积居中国四大海区之首。本文根据 2016 年 11 - 12 月期间对渤海、黄海及东海北部的调查航次, 分析水体中的 CDOM 紫外-可见光吸收光谱特征及其与 DOC 浓度的关系, 进一步讨论 CDOM 的主要来源及影响因素, 为研究不同海区的 CDOM 提供资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

2016 年 11 月 10 日至 12 月 9 日参加青岛海洋科学与技术国家实验室“黄、东海综合调查航次”, 搭乘“北斗”号海洋调查船, 使用 CTD 采样器 (SBE 19Plus) 采集南黄海及东海北部表、中、底三层海水样品, 并同时获取海水的温度、盐度等水文

数据。2016 年 12 月 16 日至 12 月 31 日搭乘中国科学院烟台海岸带研究所“创新一”海洋调查船参加渤海冬季航次, 使用 CTD 采样器 (SeaBird 911Plus) 采集了北黄海和渤海表中底三层海水样品, 并同时获取水文数据。所有采样站点如图 1 所示。



CDW: 长江冲淡水; TWC: 台湾暖流; YSCC: 黄海沿岸流

图 1 采样站位图及主要海流^[14]

Fig. 1 Schematic map of the sampling sites and main ocean currents in the study area

样品采集后立即用 0.2 μm 孔径的聚醚砜 (PES) 膜 (PALL®) 过滤, 滤液于 -20℃ 避光保存直至测量前解冻。

1.2 分析方法

DOM 吸收光谱的扫描使用日本 Horiba Aqualog 光谱仪 (Aqualog-UV-800-C)。吸收光谱的具体扫描步骤: 使用 Millipore 一级水作为空白, 用光程为 1 cm 的石英比色皿, 在 200 ~ 800 nm 波长范围内进行吸收扫描, 波长间隔为 1 nm, 积分时间为 0.1 s。

吸收系数的计算公式为:

$$a(\lambda) = 2.303A(\lambda) / l$$

式中: $a(\lambda)$ 表示当波长为 λ 时的吸收系数 (1/m); $A(\lambda)$ 为吸光度; l 为光程路径 (m)^[7]。所有 $A(\lambda)$ 均预先扣除各自 700 ~ 750 nm 处吸光值的平均值, 以校正由海水和参比的纯水之间折射率差异及水样中细小颗粒物散射引起的基线漂移^[8]。

通常使用 355 nm 处的吸收系数 a_{355} 来表示有色溶解性有机质的相对浓度^[9-10]。吸收系数 a_{355} 值越高,CDOM 含量越高。

275 ~ 295 nm 吸光区间的光谱斜率计算公式为:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp [S(\lambda_0 - \lambda)]$$

式中: λ 是测定波长(nm); λ_0 是参照波长(nm)。

$S_{275-295}$ 为 275 ~ 295 nm 波长段采用非线性拟合获得的光谱斜率,是 DOM 吸收光谱模型中的重要参数,能显示 DOM 组成特征信息,例如分子量大小,光化学反应活性等^[11]。 $S_{275-295}$ 值越小,CDOM 平均分子量越大。

特征参数比紫外吸收系数 $SUVA_{254} = A_{254} / [DOC]$,为 254 nm 处吸光系数与该溶液 DOC 浓度比值,该值越大,DOM 芳香性越强^[12]。

溶解性有机碳(DOC)采用 GE InnovOx Laboratory 总有机碳分析仪进行测定,单位 mg/L。具

体测定流程根据《海洋监测规范》(GB17378. 4-2007)^[13]进行。测量水样为过滤后水样,TOC 浓度即为水体中 DOC 浓度。

2 结果与讨论

2.1 渤海和北黄海海域 CDOM 分布特征

渤海和北黄海表层 a_{355} 变化范围为 0.74 ~ 1.60 /m,平均值为 1.03 ± 0.20 /m。如图 2 所示,黄河入海口(B14 和 B28 站位,其表层水 a_{355} 平均值为 1.33 ± 0.38 /m)附近海域 CDOM 含量最高,并向渤海中部呈逐渐降低趋势。渤海内部 CDOM 含量(平均值为 1.04 ± 0.18 /m)高于渤海海峡(平均值 0.88 ± 0.04 /m)和北黄海区域(平均值 0.85 ± 0.11 /m)。在渤海中部,双冷水团附近站位 B16 (0.86 /m)和 B22(0.84 /m)是区域低值点。

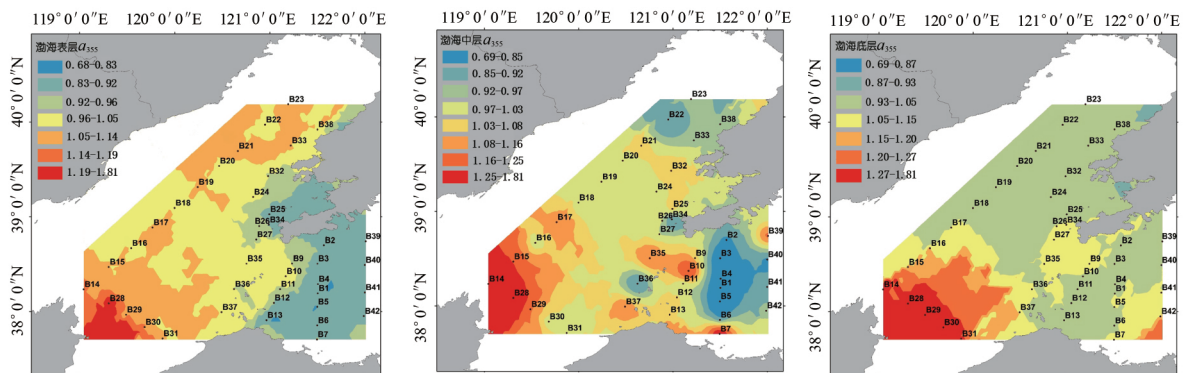


图 2 渤海和北黄海表中底层海水中 CDOM 含量分布

Fig. 2 Spatial distribution of CDOM in the surface, middle and bottom seawater of Bohai Sea and North Yellow Sea

渤海和北黄海中层 a_{355} 变化范围为 0.68 ~ 1.52 /m,平均值为 1.05 ± 0.17 /m。CDOM 含量从黄河入海口(B14 和 B28 站位,其中层水 a_{355} 平均值为 1.48 ± 0.06 /m)向渤海中部(平均值为 1.01 ± 0.14 /m)逐渐减少,北黄海的 B2-B7 断面的平均值最低(0.76 ± 0.07 /m)。和表层 CDOM 分布类似,渤海内部 B16(0.97 /m)和 B20(0.97 /m)站位为区域低值点。

渤海和北黄海底层 a_{355} 变化范围为 0.70 ~ 1.81 /m,平均值为 1.08 ± 0.25 /m。最高的区域是黄河入海口附近海域(B14、B28 站位),向渤海中部递减。

整体来看,渤海 CDOM 分布呈现黄河口附近海域高,向渤海中部递减的趋势,北黄海最低,表

明 CDOM 受陆源输入影响较大,其中黄河的输入影响最为明显。在渤海中部,双冷水团 B15、B16 和 B20 站位是区域低值点。

2.2 黄东海 CDOM 分布特征

11 月份,黄东海表层 a_{355} 变化范围为 0.10 ~ 0.98/m,平均值为 0.40 ± 0.22 /m。如图 3 所示, a_{355} 呈现从北向南,从沿岸向深海逐渐减少的特征。黄东海中层 a_{355} 变化范围为 0.15 ~ 1.11 /m,平均值为 0.37 ± 0.23 /m,分布特征与表层类似,均呈现近岸高、外海低的分布特征。黄东海底层 a_{355} 变化范围为 0.16 ~ 0.92 /m,平均值为 0.40 ± 0.18 /m,分布规律和表层、中层相同;最高值出现在近海海域 H1、H4 站位附近,东海东部为低值区。

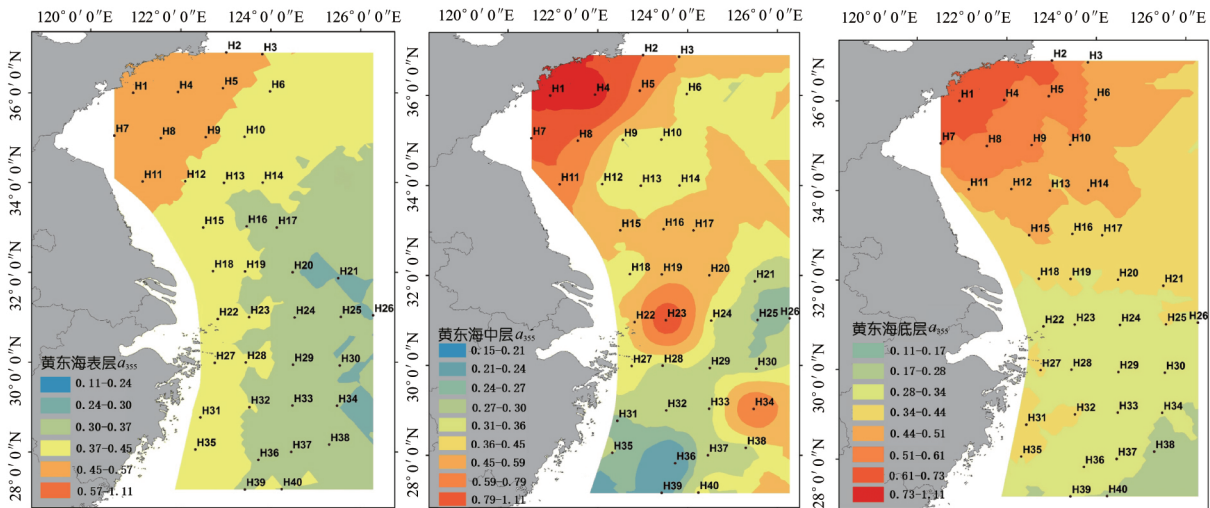


图3 黄东海表、中、底层海水中 CDOM 含量平面分布

Fig. 3 Spatial distribution of CDOM in the surface, middle and bottom seawater of Yellow Sea and the East China Sea

在此次调查中,渤海水体 a_{355} 平均值为 $1.04 \pm 0.21 / m$,黄海水体 a_{355} 平均值为 $0.63 \pm 0.31 / m$,东海北部水体 a_{355} 平均值为 $0.33 \pm 0.20 / m$,渤海 CDOM 含量高于黄海,黄海高于东海北部。由于渤海是内海,接纳了海湾、河流等从陆地上带来的大量有机物质,同时对外海水交换能力弱^[5],因此 CDOM 含量整体高于离岸相对较远的黄东海海域。

2.3 陆源输入的影响

陆源输入对 CDOM 影响较大,渤海海域黄河的输入对 CDOM 的影响最为显著。其中既包括黄河水直接的径流输入,也有部分 CDOM 来源于黄河入海的泥沙再悬浮作用^[15]。并且在北风多发、黄河流量减少的冬季,泥沙再悬浮带来的 CDOM 贡献更为明显。黄东海海域长江入海口附近海域没有明显 CDOM 高值区。在河口环境,淡水和海水的混合会改变水体中盐度和 pH 等条件,CDOM 容易发生吸附、絮凝等现象而形成颗粒物。因此有可能是长江水携带了较多 CDOM,但大量在河口附近海域消失和被稀释。但是,近岸高、外海低的分布特征仍然表明 CDOM 受到了陆

源输入的影响。除了直观的分布特征,我们还可以利用光谱斜率 $S_{275-295}$ 分析 CDOM 来源,进一步阐明陆源输入的影响。 $S_{275-295}$ 与 CDOM 分子量有关,值越大,表明 CDOM 分子量小^[11]。而陆源 CDOM 以大分子量的腐殖酸为主。如图 4 所示,CDOM 含量越高, $S_{275-295}$ 越小,表明陆源 CDOM 更多。结合 CDOM 的分布,近岸海域 CDOM 含量高, $S_{275-295}$ 小,陆源 CDOM 较多,远海海域则相反,表明 CDOM 分布受陆源输入影响显著。

$SUVA_{254}$ 值越高,CDOM 芳香性越强^[12,16]。 $S_{275-295}$ 越小,CDOM 分子量越大。如表 1 所示,在此次调查样品中,渤海、黄东海的 $SUVA_{254}$ 平均值逐渐降低, $S_{275-295}$ 平均值逐渐升高。海洋中的腐殖质主要来源于陆源输入,具有较大的分子量并且含有较高的芳香性组分。受陆源输入影响越大的海域样品, $S_{275-295}$ 值越小, $SUVA_{254}$ 值越大。因此受陆源输入影响最大的海域是渤海,其次是黄海,东海北部受影响最小。本研究中, $SUVA_{254}$ 和 DOC 浓度、 a_{355} 、 $S_{275-295}$ 无显著相关性。

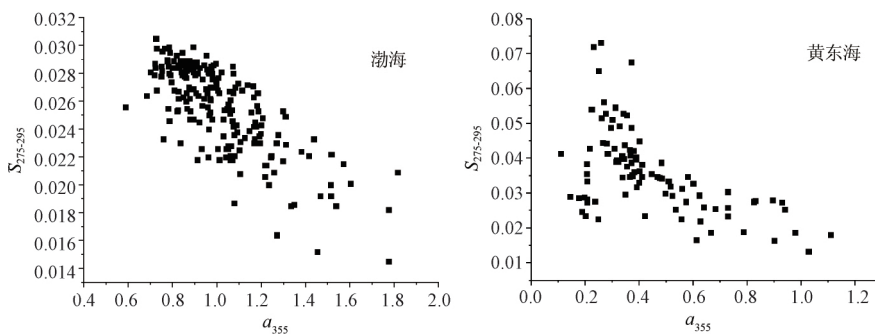


图4 渤海和黄东海海水样品 a_{355} 和 $S_{275-295}$ 相关性

Fig. 4 Correlation between values a_{355} and $S_{275-295}$ in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea

表 1 渤海、黄海和东海水体 DOC、 $S_{275-295}$ 、 a_{355} 、 a_{254} 和 $SUVA_{254}$ 的范围和平均值
Tab. 1 Statistics of DOC, $S_{275-295}$, a_{254} and $SUVA_{254}$ in the Bohai, Yellow and East China Seas

| 参数 | 渤海 | | 黄海 | | 东海 | |
|--------------------------|----------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 |
| DOC/mg · L ⁻¹ | 0.08 ~ 25.30 | 4.40 | 0.34 ~ 21.78 | 5.80 | 0.46 ~ 33.15 | 10.86 |
| $S_{275-295}$ | 0.014 ~ 0.030 | 0.025 | 0.018 ~ 0.087 | 0.034 | 0.013 ~ 0.154 | 0.050 |
| a_{355}/m^{-1} | 0.68 ~ 1.81 | 1.04 | 0.10 ~ 1.11 | 0.63 | 0.14 ~ 1.03 | 0.33 |
| a_{254}/m^{-1} | 2.73 ~ 8.00 | 4.72 | 1.01 ~ 6.81 | 3.14 | 0.71 ~ 3.02 | 1.36 |
| $SUVA_{254}$ | 0.078 ~ 22.553 | 1.216 | 0.026 ~ 4.859 | 0.790 | 0.039 ~ 0.669 | 0.074 |

2.4 台湾暖流的影响

在黄东海 DOC 的平面分布中,观测到东海东北部到黄海南部处有一明显的低 DOC 水舌切入长江入海口断面的 DOC 高值区,最远伸展至接近 30°N。此处海水的盐度较高,约为 34.3 左右,显著高于黄海中部海水 32 的盐度值。台湾暖流的盐度特征值为 34.4,在 11 月份的北侵区域也和 DOC 低值区相吻合^[17]。在之前对相同海域有机磷阻燃剂的分布研究中,高盐度的台湾暖流因为来自远海,受污染程度轻,切入黄海海域后产生了有机磷阻燃剂的低值点^[18]。综合以上几点,判断是高盐、低 DOC 的台湾暖流。在相同海域对比 CDOM 的平面分布,结果表明台湾暖流对 CDOM 分布无显著影响。

2.5 渤海冷水团的影响

在渤海中部,CDOM 和 DOC 有两个明显的含量低值点,分别是 B15、B16 站位附近和 B20 站位附近,B15、B16 站位 a_{355} 平均值为 $0.99 \pm 0.20 / m$,临近站位 B14 和 B17 的 a_{355} 平均值为 $1.20 \pm 0.18 / m$; B20 站位 a_{355} 平均值为 $0.94 \pm 0.05 / m$,临近站位 B19 和 B21 的 a_{355} 平均值为 1.11 ± 0.11

/m。B15、B16 站位与 B20 站位和渤海夏季双中心冷水团的位置十分接近^[19]。渤海在 4 月到 9 月发生季节性层化,此时远岸以浅滩南、北两侧洼地为中心,分别形成相对孤立的两个底层冷水团,也就是双中心冷水团。夏季形成的冷水团存在时间长、稳定,底层水体在缺乏光照的条件下,初级生产力低,CDOM 和 DOC 经过长时间的消耗分解,冷水团水体中两者的含量较低。11 - 12 月份表层水温度下降,并且渤海海域受冷空气影响多发大风,此时的表底混合作用增强。表底的水体混合后对此海区的 CDOM 和 DOC 产生了稀释作用,从而产生低值区。

2.6 CDOM 和 DOC 相关性分析

CDOM 占 DOC 的 20% 到 70%^[2],在有些受影响因素较多的海区,生色团在 DOC 中比例变化较大,两者没有显著相关性^[15-20]。本次调查的渤海和黄东海受多方输入、人类活动等多种因素影响,DOC 和 CDOM 来源多样,化学成分也极其复杂,如图 5 所示,两者含量没有显著相关性。

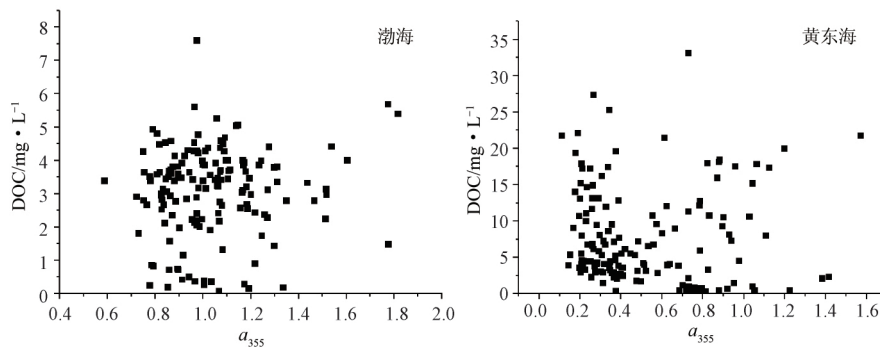


图 5 渤海和黄东海海水样品 a_{355} 和 DOC 含量相关性

Fig. 5 Correlation between a_{355} and DOC in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea

3 结论

(1) 渤海 a_{355} 变化范围为 0.68 ~ 1.81 /m, 黄东海 a_{355} 变化范围为 0.10 ~ 1.11 /m。

(2) 在渤海, 黄河口附近 CDOM 含量最高, 向渤海中部逐渐减小, CDOM 受陆源输入影响显著。渤海双中心冷水团的稀释作用降低了附近海水中 CDOM 和 DOC 的含量。

(3) 黄东海 CDOM 整体分布呈现近岸高、远海低的趋势。高盐度、低 DOC 的台湾暖流的侵入对 CDOM 没有明显影响。

(4) 渤海和黄东海的 CDOM 和 DOC 浓度无显著相关性。

参考文献:

- [1] COBLE P G, DEL CASTILLO C E, AVRIL B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, 45(10/11): 2195-2223.
- [2] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 402-418.
- [3] 郭卫东, 程远月, 余翔翔, 等. 海洋有色溶解有机物的光化学研究进展 [J]. *海洋通报*, 2008, 27(3): 107-114.
- [4] 赵军杰, 张婧, 杨桂朋. 秋季东、黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的光学特性研究 [J]. *海洋环境科学*, 2013, 32(6): 818-823.
- [5] RAABE T, YU Z G, ZHANG J, et al. Phase - transfer of nitrogen species within the water column of the Bohai Sea [J]. *Journal of marine systems*, 2004, 44(3/4): 213-232.
- [6] 李鸿妹, 石晓勇, 商容宁, 等. 秋季黄渤海溶解有机碳的分布特征及影响因素 [J]. *海洋环境科学*, 2013, 32(2): 161-164, 181.
- [7] 黄清辉, 吴加学, 蒋榆林, 等. 舟山海域陆源溶解有机质变化及其对近岸羽状流的响应 [J]. *海洋学报*, 2011, 33(1): 66-73.
- [8] SINGH S, DSA E J, SWENSON E M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3211-3222.
- [9] 陈锡超, 纪颖琳, 胡青, 等. “引江济太”水系有色溶解有机质的特征与来源 [J]. *湖泊科学*, 2010, 22(1): 63-69.
- [10] 王齐磊, 江韬, 赵铮, 等. 三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 879-887.
- [11] FICHOT C G, BENNER R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins [J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1453-1466.
- [12] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [13] GB 17378.4-2007, 海洋监测规范 第4部分: 海水分析 [S].
- [14] 李 屹. 中国东部近海夏季环流特征及其动力机制 [D]. 青岛: 中国科学院研究生院, 2010: 5-6.
- [15] 谢琳萍, 王保栋, 辛明, 等. 渤海近岸水体有色溶解有机物的光吸收特征及其分布 [J]. *海洋科学进展*, 2016, 34(1): 58-69.
- [16] 江韬, 卢松, 王齐磊, 等. 三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 [J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2073-2081.
- [17] 白虹, 王凡. 台湾暖流水和长江冲淡水在 32°N 断面和 PN 断面上的分布及其变化 [J]. *海洋科学集刊*, 2010, (50): 11-22.
- [18] ZHONG M Y, TANG J H, MI L J, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in the Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 121(1/2): 331-338.
- [19] 张华, 李艳芳, 唐诚, 等. 渤海底层低氧区的空间特征与形成机制 [J]. *科学通报*, 2016, 61(14): 1612-1620.
- [20] NELSON N B, SIEGEL D A, MICHAELS A F. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea [J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1998, 45(6): 931-957.