

养马岛附近海域藻华期间有色溶解有机质的生物可利用性研究

吕孝清^{1,2}, 高学鲁^{1,2}, 赵建民¹, 刘永亮^{1,2}, 王 斌^{1,2}, 杨 波³, 谢 磊^{1,2},
张乃星⁴

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广东海洋大学深圳研究院, 广东 深圳 518114; 4. 国家海洋局北海预报中心, 山东 青岛 266061)

摘要: 本研究利用吸收光谱和荧光激发-发射矩阵光谱-平行因子分析(EEMs-PARAFAC), 研究了养马岛附近海域海水中有色溶解有机质(CDOM)的浓度、组成、来源和生物可利用性, 并估算了浮游植物生长繁殖对 CDOM 及具有生物可利用性 CDOM 的贡献。结果表明, 表、底层海水中 CDOM 浓度(以吸收系数 a_{350} 计)平均值分别为 $1.62 \pm 0.42 \text{ m}^{-1}$ 和 $1.30 \pm 0.47 \text{ m}^{-1}$, 光谱斜率($S_{275-295}$)平均值分别为 $0.022 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$ 和 $0.023 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$ 。利用 PARAFAC 模型识别出 4 种荧光组分, 分别为陆源类腐殖酸 C1、类色氨酸 C2、类酪氨酸 C3 和微生物源类腐殖酸 C4。荧光指数(FIX)、腐殖化指数(HIX)和生物指数(BIX)显示, CDOM 受陆源输入和海洋自生源的综合影响。降解实验结果显示, 表、底层海水中生物可利用性 CDOM 百分比($\% \Delta a_{350}$)平均值分别为 $(23.36\% \pm 17.94\%)$ 和 $(8.93\% \pm 20.30\%)$ 。C1、C2 和 C4 组分的荧光强度在培养之后降低, 而 C3 组分的荧光强度上升。各荧光组分生物可利用性依次递减的顺序为: $\% \Delta C1 (23.75\% \pm 8.96\%) > \% \Delta C4 (20.83\% \pm 11.71\%) > \% \Delta C2 (11.67\% \pm 38.87\%) > \% \Delta C3 (-29.61\% \pm 39.90\%)$, 显示培养之后 CDOM 的平均分子量和腐殖化程度降低。表层海水中 a_{350} 、 $\% \Delta a_{350}$ 与 Chl *a* 之间存在显著线性相关关系, 据此可以估算出浮游植物生长繁殖对 CDOM 的贡献为 36.9%, 对具有生物可利用性 CDOM 的贡献为 85.0%。

关键词: 吸收光谱; EEMs-PARAFAC; 有色溶解有机质(CDOM); 生物可利用性; 浮游植物
中图分类号: X145 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2023)6-0030-12
DOI: 10.11759/hyhx20230208003

有色溶解有机物(CDOM)是溶解有机物(DOM)的光活性部分, 能够强烈吸收紫外及蓝光波段辐射, 并参与多种元素的生物地球化学过程^[1-2]。近岸海水中 CDOM 主要来源于陆源输入以及与浮游动植物、细菌等各种生物相关的原位生物生产^[3-4]。微生物降解作为 CDOM 迁移的重要途径, 在水圈中无处不在, 可以实现溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC)和微生物之间的碳循环^[5-6]。

国内外学者主要利用其光学性质进行研究分析, 包括紫外-可见吸收光谱和荧光激发-发射矩阵光谱(EEMs)^[5, 7-11]。吸收光谱的吸收系数(a_λ)和光谱斜率(S), 可以表征 CDOM 的浓度和分子量等信息。EEMs 可以表征 CDOM 的组成^[12], 能够追踪 CDOM 的来源和转化。平行因子分析(PARAFAC)可用于描述 CDOM 复杂的特征, 能够将 EEMs 谱图分解为几个独立的荧光组分, 可以获得更多关于 CDOM 浓度、组成和来源的信息^[13-14]。

营养盐通过河流、大气沉降和沿海水产养殖等方式输入黄海, 导致该海域富营养化严重, 为浮游植物暴发式生长提供了生源要素, 导致沿岸藻华频发^[15-17]。浮游植物生长繁殖能够将 DOM 释放到水生生态系统中, 是河口及近岸海域 DOM 的主要来源^[18-19]。同时其生长代谢过程产生的有机质及死亡后的残骸最终被异养原核生物消耗。因此, 浮游植物和微生物降解对于全球碳循环动态非常重要^[20]。在 2021 年 10 月下旬, 山东半岛烟威近岸大规模暴发了以多纹膝沟藻为优势藻种的藻华^[21], 持续时间长

收稿日期: 2023-02-08; 修订日期: 2023-02-23
基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA23050303)
[Foundation: Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA23050303]
作者简介: 吕孝清(1996—), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: lvxiaqing1020@163.com; 高学鲁(1976—), 通信作者, 男, 山东招远人, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: xlgao@yic.ac.cn

达 50 d。在此期间我们采集海水样品, 通过室内微生物降解实验, 并利用吸收光谱和荧光激发-发射矩阵光谱-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)研究了养马岛附近海域藻华发生期 CDOM 的光谱特征和微生物可利用性, 并估算了浮游植物生长繁殖对 CDOM 的贡献。这项研究为理解藻华发生期 CDOM 的特征及环境归趋提供了新的视角, 对于探究近岸海域的碳循环具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究海区(养马岛附近海域, 37°44'~37°63'N, 121°39'~122°87'E)位于北黄海, 紧邻烟台东部海岸线^[7](图 1), 属于典型的半封闭海域, 受陆源输入影响强烈, 有重要的研究意义。另外, 该海域是我国北方重要的海湾扇贝(*Argopecten irradians*)养殖基地之一, 养殖周期为每年的 5—11 月^[7]。气候变化主要以东亚季风为主^[22], 具明显的季节周期性, 降水主要集中在每年的 6—9 月。

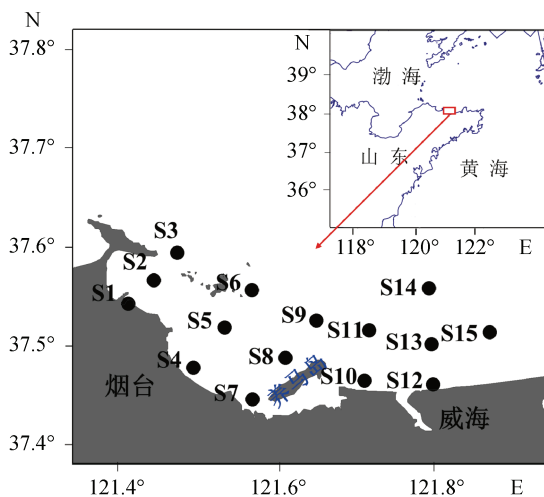


图 1 养马岛附近海域采样站位图(审图号: GS(2020)4618 号)
Fig. 1 Sampling sites in the coastal waters adjacent to Yangma Island (On drawing No. GS(2020)4618)

1.2 样品采集

于 2021 年 11 月 15 至 17 日, 对养马岛附近海域开展常规调查, 站位分布如图 1 所示。使用 Niskin 采水器采集 15 个站位的表层(水深 1~2 m 处)、底层(距海床 1 m 深度左右)海水样品, 体积约 500 mL, 并于当天运回实验室。使用 0.7 μm Whatman GF/F(灼烧 550 $^{\circ}\text{C}$, 5 h)滤膜过滤水样, 并将滤膜用铝箔包裹于

-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存, 用于 Chl *a* 的分析测定^[23-24]。一部分滤液(100 或 300 mL)用于微生物降解实验, 剩余于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存以便后续实验操作。

1.3 培养实验

取 100 mL 滤液转移至 HDPE 塑料瓶(HCl 浸泡并用超纯水多次冲洗)中, 瓶盖未旋紧, 以便瓶内系统与空气相通。将其置于培养箱中于 25 $^{\circ}\text{C}$ 、黑暗条件下避光培养 28 d^[13], 分别于培养前(第 0 d)和培养后(第 28 d)取样 50 mL, 用 0.22 μm 聚醚砜滤膜(PALL)过滤, 滤液转移至经酸洗并高温灼烧(550 $^{\circ}\text{C}$, 5 h)的棕色硼硅酸盐玻璃瓶中, 用于 CDOM 光学特性的分析^[9]。滤液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存直至测定前恢复至室温。其中, 在 S3、S5、S7、S10、S13 和 S15 站位的表、底层降解实验中, 每组设置 3 个平行实验, 测定结果取其平均值。

1.4 样品测定

1.4.1 Chl *a* 测定

将滤膜浸于 10 mL 90% 的丙酮溶液中低温(4 $^{\circ}\text{C}$)、避光萃取 12 h, 在台式离心机上以 4 000 rpm 的转速离心 10 min, 取其上清液用特纳 Trilogy 7200 型荧光仪进行测定^[24-26], 其精度为 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4.2 吸收光谱测定

使用配有 10 cm 石英比色皿的普析 TU-1810 型紫外-可见分光光度计, 在 200~800 nm 波长范围内以 1 nm 的间隔扫描 CDOM 吸收光谱^[9, 27]。并对通过 0.22 μm 聚醚砜滤膜过滤的超纯水进行扫描, 将其作为空白值。吸收系数(a_{λ})及光谱斜率 *S* 的计算方法和指示意义见表 1。本文选取波长在 350 nm 处的吸收系数(a_{350})作为评价 CDOM 浓度的指标^[28], 对 275~295 nm 波长范围的吸光度进行非线性拟合得到光谱斜率 $S_{275-295}$ ^[29]。

1.4.3 荧光光谱测定

三维荧光激发-发射矩阵(EEMs)由日立 F-7000 型荧光分光光度计测定。激发波长(E_x)的范围为 200~500 nm(间隔 5 nm), 发射波长(E_m)的范围为 200~500 nm(间隔为 2 nm), 将过滤后(0.22 μm 聚醚砜滤膜)的超纯水作为空白样品。用 MATLAB(R2018b)软件中的 DOMFluor 工具箱对 EEMs 进行平行因子分析(PARAFAC), 并用当日测定的超纯水在 $\lambda_{EX}=350$ nm 下的积分面积进行拉曼单位(R.U.)校正^[30]。根据公式计算了荧光指数(FIX)、腐殖化指数(HIX)和生物指数(BIX), 具体的计算方法及指示意义见表 1。

表 1 本文中使用的光学指数的描述及计算

Tab. 1 Descriptions and calculations of the optical indices used in the text

光学指数	计算公式	指示意义
吸收系数 a_λ	$a_\lambda=2.303A_\lambda/l$	用于表征 CDOM 浓度 ^[31]
光谱斜率 S	$a_\lambda=a_{20} \exp[-S(\lambda_0 - \lambda)]+K$	用于表征 CDOM 的分子量, 较高的值表示较低的分子量和较低的芳香度 ^[32]
荧光指数(FIX)	$FIX=I_{Ex\ 370\ nm, Em\ 450\ nm}/I_{Ex\ 370\ nm, Em\ 500\ nm}$	用于比较陆源和微生物源 CDOM 相对贡献, 较高的值表示微生物源 CDOM 的贡献较高 ^[33]
腐殖化指数(HIX)	$HIX=I_{Ex\ 255\ nm, Em\ 434-480\ nm}/I_{Ex\ 255\ nm, Em\ 300-346\ nm}$	用于表征 CDOM 的腐殖化程度, 值越高表示腐殖化的程度越高 ^[34]
生物指数(BIX)	$BIX=I_{Ex\ 310\ nm, Em\ 380\ nm}/I_{Ex\ 310\ nm, Em\ 430\ nm}$	用于表征自生源 CDOM 的相对贡献, 较高的值表示海洋自生源 CDOM 的贡献高 ^[35]

1.5 数据处理与分析

1.5.1 生物可利用性 CDOM 计算

% Δ 可以表示具有生物可利用性有色溶解有机质(或荧光溶解有机质)的百分比^[36], 具体计算公式为:

$$\% \Delta A = (A_{0d} - A_{28d}) / A_{0d} \times 100\%$$

其中, A 是吸收系数 a_{350} 及各荧光组分的强度。

1.5.2 数据处理

利用 OriginPro 2018 对 Chl a 和光谱参数进行显著性分析(Mann-Whitney U 检验)($P < 0.05$ 表示存在显著性差异)和相关性分析。利用 ODV(Ocean Data View)和 MATLAB R2018b 软件绘制采样站位图(图 1)和荧光组分图, 其他绘图均利用 OriginPro 2018 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 Chl a 特征

调查期间表层海水中 Chl a 的浓度为 $4.02 \sim 29.24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($14.97 \pm 8.79 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 显著高于底层 [$0.51 \sim 32.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($5.81 \pm 9.92 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)] ($P < 0.05$), 并远高于

2019 年在该海域的调查结果 ($0.57 \pm 0.18 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[7]。Harrison 等^[37]认为当 Chl $a > 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时具备赤潮发生的可能, 因此表层除 S11 站位外, 其余站均已达到藻华发生的阈值, 尤其是 S9 和位于离岸较近的 S7、S10 和 S12 站位, 其浓度为 $24.67 \sim 29.24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 已达到高度富营养化状态 ($20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} < \text{Chl } a < 60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[38]。

2.2 吸收光谱参数变化特征

a_{350} 作为表征 CDOM 浓度的指标, 总体呈近岸高、远岸低的分布特征(图 1, 表 2 和表 3)。培养前表层、底层海水 a_{350} 分别为 $1.08 \sim 2.33 \text{ m}^{-1}$ ($1.62 \pm 0.42 \text{ m}^{-1}$) 和 $0.85 \sim 2.83 \text{ m}^{-1}$ ($1.30 \pm 0.47 \text{ m}^{-1}$), 明显高于 2019 年的结果(表层: $0.69 \pm 0.14 \text{ m}^{-1}$; 底层: $0.67 \pm 0.11 \text{ m}^{-1}$)^[7], 这可能与调查期间浮游植物的爆发性增殖有关。一方面浮游植物光合作用会向水体中释放有机质, 这一过程可用以下方程式表示: $106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O} + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2$ ^[39]。另一方面由于该海域藻华已持续约 20 d, 微生物对藻类的降解也是海洋 CDOM 的主要来源^[40]。

表 2 表层海水中 Chl a 和降解前后 CDOM 光谱参数汇总

Tab. 2 Summary of Chl a and spectral parameters of CDOM pre- and post-28 days of biodegradation in surface seawater

站位	Chl a ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$a_{350}/(\text{m}^{-1})$		$S_{275-295}/(\text{nm}^{-1})$		$I_{C1}/\text{R.U.}$		$I_{C2}/\text{R.U.}$		$I_{C3}/\text{R.U.}$		$I_{C4}/\text{R.U.}$		FIX		HIX		BIX	
		0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d
S1	5.80	1.31	0.99	0.024	0.026	0.007	0.005	0.010	0.011	0.007	0.010	0.008	0.007	1.72	1.68	1.66	1.15	1.21	1.28
S2	15.22	1.38	1.22	0.023	0.025	0.008	0.006	0.016	0.013	0.010	0.010	0.010	0.006	1.74	1.75	1.65	1.03	1.22	1.25
S3	16.26	1.64	1.24	0.022	0.025	0.008	0.006	0.019	0.010	0.008	0.009	0.009	0.007	1.71	1.79	1.62	1.30	1.17	1.18
S4	7.06	1.87	1.15	0.019	0.027	0.008	0.005	0.012	0.009	0.008	0.010	0.008	0.007	1.72	1.61	1.67	1.07	1.19	1.22
S5	18.76	1.52	1.15	0.024	0.025	0.008	0.006	0.021	0.014	0.011	0.012	0.009	0.008	1.91	1.77	1.51	1.01	1.24	1.06
S6	10.82	1.31	1.15	0.024	0.026	0.009	0.005	0.029	0.009	0.018	0.010	0.011	0.007	1.87	1.78	1.24	1.05	1.36	1.25
S7	29.24	2.30	1.27	0.018	0.024	0.008	0.006	0.020	0.011	0.009	0.010	0.008	0.007	1.79	1.73	1.53	1.29	1.35	1.27
S8	7.57	1.34	1.17	0.023	0.025	0.007	0.005	0.011	0.013	0.007	0.011	0.008	0.007	1.84	1.68	1.68	1.00	1.16	1.32
S9	27.76	2.07	1.36	0.020	0.023	0.007	0.006	0.027	0.015	0.009	0.010	0.010	0.007	1.73	1.74	1.47	1.07	1.32	1.20

续表

站位	Chl <i>a</i> / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$a_{350}/(\text{m}^{-1})$		$S_{275-295}/(\text{nm}^{-1})$		$I_{C1}/\text{R.U.}$		$I_{C2}/\text{R.U.}$		$I_{C3}/\text{R.U.}$		$I_{C4}/\text{R.U.}$		FIX		HIX		BIX	
		0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d
S10	24.67	2.05	1.24	0.017	0.024	0.007	0.005	0.010	0.018	0.010	0.013	0.008	0.006	1.68	1.71	1.56	1.10	1.21	1.39
S11	4.02	1.15	1.13	0.024	0.025	0.007	0.005	0.012	0.010	0.008	0.010	0.008	0.006	1.64	1.76	1.61	1.02	1.11	1.21
S12	28.25	2.33	1.15	0.017	0.024	0.007	0.005	0.010	0.011	0.011	0.010	0.008	0.007	1.91	1.73	1.48	1.11	1.30	1.28
S13	10.68	1.70	1.01	0.021	0.026	0.006	0.005	0.012	0.022	0.010	0.015	0.008	0.006	1.99	1.78	1.45	1.06	1.20	1.27
S14	7.84	1.20	1.20	0.024	0.025	0.007	0.005	0.009	0.008	0.006	0.009	0.007	0.006	1.92	1.72	1.72	1.19	1.20	1.27
S15	10.60	1.08	1.17	0.025	0.025	0.007	0.005	0.019	0.009	0.006	0.010	0.007	0.006	1.75	1.59	1.61	1.02	1.27	1.34

注: 平行实验的数据在表中以均值形式呈现。

表 3 底层海水中 Chl *a* 和降解前后 CDOM 光谱参数汇总

Tab. 3 Summary of the Chl *a* and spectral parameters of CDOM pre- and post-28 days of biodegradation in bottom seawater

站位	Chl <i>a</i> / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$a_{350}/(\text{m}^{-1})$		$S_{275-295}/(\text{nm}^{-1})$		$I_{C1}/\text{R.U.}$		$I_{C2}/\text{R.U.}$		$I_{C3}/\text{R.U.}$		$I_{C4}/\text{R.U.}$		FIX		HIX		BIX	
		0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d	0 d	28 d
S1	4.88	1.29	1.08	0.023	0.026	0.007	0.006	0.021	0.012	0.006	0.011	0.008	0.006	1.75	1.58	1.61	1.07	1.32	1.22
S2	1.36	1.15	1.08	0.024	0.025	0.008	0.005	0.013	0.011	0.009	0.010	0.009	0.006	1.57	1.70	1.64	1.12	1.20	1.15
S3	7.18	1.61	1.20	0.022	0.022	0.005	0.005	0.028	0.013	0.004	0.009	0.006	0.007	1.74	1.66	1.39	1.42	1.52	1.23
S4	1.24	1.13	1.13	0.024	0.025	0.007	0.005	0.012	0.011	0.006	0.007	0.008	0.006	1.69	1.79	1.71	1.30	1.24	1.30
S5	1.37	1.06	1.06	0.025	0.027	0.007	0.005	0.012	0.009	0.007	0.011	0.008	0.006	1.74	1.79	1.81	1.05	1.16	1.28
S6	0.86	1.11	1.08	0.025	0.025	0.007	0.006	0.009	0.014	0.007	0.013	0.008	0.007	1.61	1.72	1.63	1.02	1.17	1.38
S7	7.23	1.40	1.17	0.022	0.024	0.008	0.006	0.017	0.013	0.009	0.012	0.008	0.007	1.94	1.62	1.58	1.12	1.28	1.35
S8	1.19	1.22	1.04	0.024	0.025	0.007	0.005	0.011	0.010	0.007	0.009	0.008	0.006	1.73	1.96	1.74	1.23	1.19	1.28
S9	0.75	1.22	1.13	0.023	0.024	0.007	0.006	0.020	0.013	0.009	0.015	0.008	0.007	1.88	1.83	1.55	1.09	1.19	1.42
S10	32.20	1.50	1.20	0.021	0.024	0.006	0.005	0.010	0.011	0.008	0.009	0.007	0.006	1.77	1.67	1.61	1.14	1.26	1.20
S11	0.56	1.01	0.99	0.025	0.025	0.007	0.005	0.010	0.016	0.018	0.010	0.010	0.006	1.72	1.87	1.24	1.20	1.23	1.37
S12	26.63	2.83	1.17	0.014	0.025	0.007	0.005	0.014	0.009	0.012	0.009	0.007	0.006	1.64	1.61	1.39	1.15	1.31	1.29
S13	0.60	1.13	0.94	0.024	0.025	0.007	0.005	0.014	0.012	0.020	0.009	0.010	0.006	1.86	1.83	1.18	1.03	1.21	1.26
S14	0.60	0.85	1.08	0.025	0.026	0.006	0.005	0.009	0.010	0.005	0.010	0.007	0.006	1.80	1.71	1.76	1.15	1.20	1.22
S15	0.51	0.92	1.15	0.026	0.026	0.006	0.005	0.016	0.008	0.005	0.010	0.007	0.006	1.68	1.81	1.68	1.08	1.18	1.33

经过培养实验后, 表、底层海水的 a_{350} 值下降(图 2a), 表明 CDOM 在微生物的作用下发生降解。表层海水中 $\% \Delta a_{350}$ 为 $-8.51\% \sim -50.50\%$ ($23.36\% \pm 17.94\%$), 显著高于底层 $[-27.03\% \sim -58.54\%$ ($8.93\% \pm 20.30\%$)] ($P < 0.05$),

这可能是由于表层浮游植物产生的 CDOM 是底层有机质的来源, 有机质在向下输送的过程中, 经微生物耗氧分解生成难降解有机质^[41]。另外表层 CDOM 受太阳辐射影响后更易被微生物降解^[42]。

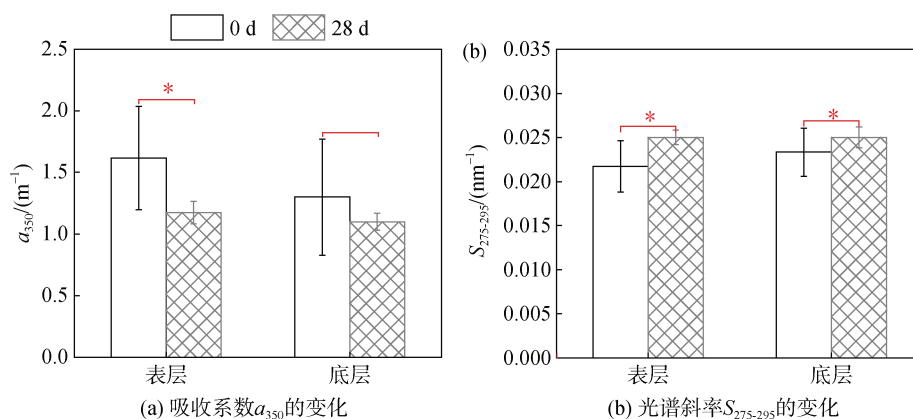


图 2 培养前后吸收系数 a_{350} 和光谱斜率 $S_{275-295}$ 的变化

Fig. 2 Changes in absorption coefficient a_{350} and spectral slope $S_{275-295}$ during incubation

注: *代表存在显著性差异($P < 0.05$)

作为 CDOM 平均分子量的指标, $S_{275-295}$ 值越低, 说明高分子量物质所占比例越大^[32]。表、底层海水 $S_{275-295}$ 值分别为 $0.017\sim 0.025\text{ nm}^{-1}$ ($0.022\pm 0.003\text{ nm}^{-1}$) 和 $0.014\sim 0.026\text{ nm}^{-1}$ ($0.023\pm 0.003\text{ nm}^{-1}$) (表 2, 表 3), 略低于 2019 年的结果 (表、底层均值: $0.027\pm 0.000\text{ nm}^{-1}$)^[7], 尤其是在表层达高度富营养化状态的 S7、S9、S10 和 S12 站位, 其 $S_{275-295}$ 值仅为 $0.017\sim 0.020\text{ nm}^{-1}$ ($0.018\pm 0.001\text{ nm}^{-1}$)。出现这一现象的原因可能与浮游植物产生的类腐殖酸和透明胞外聚合物颗粒 (TEP) 等高分子量物质有关。TEP 中含有分子量介于 $1\text{ kDa}\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的胶体前体, 在样品过滤时进入滤液会增加 CDOM 的分子量^[3, 43-44]。

$S_{275-295}$ 值在培养之后显著增大 ($P<0.05$) (图 2b), 表明在微生物的作用下 CDOM 的平均分子量减小, 但这与 Xu 等^[11]、张怡暄等^[45] 的结果相反。这可能是由于培养过程中微生物代谢高分子量陆源类腐殖酸, 从而将其转化为低分子量 CDOM^[46-47]。

2.3 PARAFAC 识别的荧光 DOM 组分的变化

本研究利用 PARAFAC 对样品的 EEMs 进行分析, 共鉴别出 4 种荧光组分 (图 3, 表 4), 包括 2 种类腐殖酸荧光组分 (C1 和 C4) 和 2 种类蛋白荧光组分 (C2 和 C3), 4 种荧光组分的最大激发波长 (E_x)、最大发射波长 (E_m) 及组分类型如表 4 所示。C1 ($E_x/E_m=260\text{ nm}/456\text{ nm}$) 属于陆源类腐殖酸, 具有较高分子量^[45], 广泛存在于营养物质丰富的环境中, 如受污水废水等影响的水域中^[48]。C2 ($E_x/E_m=230\text{ nm}, 290\text{ nm}/354\text{ nm}$) 和 C3 ($E_x/E_m=225\text{ nm}, 275\text{ nm}/328\text{ nm}$) 分别属于类色氨酸和类酪氨酸荧光组分, 广泛存在于自然水体中, 均与生物生产和微生物活动有关^[9, 11, 13, 49-50]。C4 ($E_x/E_m=230\text{ nm}/410\text{ nm}$) 属于微生物源类腐殖酸, 是水体中异养细菌原位生产的副产物^[51], 该组分既受海洋自生源的影响, 也受陆源和人类活动的影响^[52]。

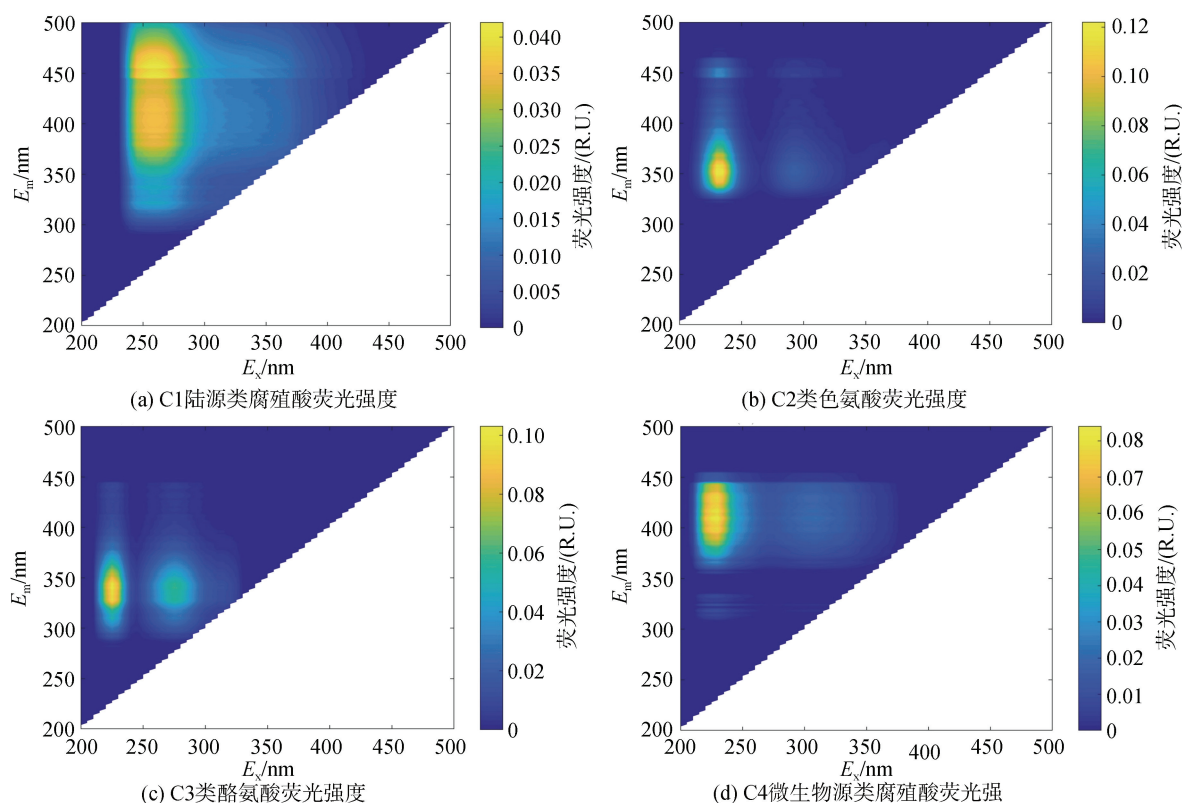


图 3 由 PARAFAC 识别的 4 种荧光组分

Fig. 3 Four fluorescence components identified by PARAFAC: (a) C1, (b) C2, (c) C3, and (d) C4

培养前各站位 C1~C4 组分的荧光强度如表 2 和表 3 所示, 在表、底层海水中分别为 $0.006\sim 0.009$ (0.007 ± 0.001) R.U.、 $0.009\sim 0.029$ (0.016 ± 0.006) R.U.、 $0.006\sim 0.018$ (0.009 ± 0.003) R.U.、 $0.007\sim 0.011$ ($0.009\pm$

0.001) R.U. 和 $0.005\sim 0.008$ (0.007 ± 0.001) R.U.、 $0.009\sim 0.028$ (0.015 ± 0.005) R.U.、 $0.004\sim 0.020$ (0.009 ± 0.004) R.U.、 $0.006\sim 0.010$ (0.008 ± 0.001) R.U., 在表、底层无显著性差异 ($P>0.05$)。其中, 类蛋白组分 (C2 + C3) 的

表 4 由 PARAFAC 确定的四个荧光组分光谱特征

Tab. 4 Spectral characteristics of the four fluorescence components determined by PARAFAC

荧光组分	E_x/nm	E_m/nm	类型	参考文献
C1	260	456	陆源类腐殖酸	C2: 245(360)/458 nm ^[13] A: 260/400~460 nm ^[27] C1: 240(345)/458 nm ^[45] C1: <285 nm/450 nm ^[51]
C2	230, 290	354	类色氨酸	C2: 295/347 nm ^[50] C3: 235(275)/340 nm ^[53] T: 275/340 nm ^[27] C4: ≤240(290)/344 nm ^[54] C2: 230(275)/340 nm ^[7]
C3	225, 275	328	类酪氨酸	C2: 235(265)/302 nm ^[53] C2: 275/299 nm ^[54] C1: 230/335 nm ^[42] C1: 245(275)/300 nm ^[7] C3: 290/320 nm ^[3]
C4	230	410	微生物源类腐殖酸	C2: ≤240(325)/408 nm ^[13] C3: 240(325)/395 nm ^[9] C2: <285(300)/380 nm ^[51] C2: 240(310)/405 nm ^[42]

荧光强度所占的比例最大,在各站位的平均比例为(60.20%±6.04%),结果表明类蛋白是养马岛附近海域荧光 DOM 的主要组分,这与 Yang 等^[7]结果一致。

培养前后 4 种组分的荧光强度变化如图 4 所示,可以看出%ΔC1(23.75%±8.96%)>%ΔC4(20.83%±11.71%)>%ΔC2(11.67%±38.87%)>%ΔC3(-29.61%±39.90%),表明类腐殖酸组分发生降解,而类蛋白组分(尤其是类酪氨酸)相对积累,其平均比例由培养前的(60.20%±6.04%)上升至(64.98%±3.83%),这可能与微生物的生长和代谢产物的释放有关^[46]。尽管有报道显示藻类释放的类腐殖酸组分生物活性较低,难以被微生物利用^[55],但在本研究中该组分明显发生降解。王子豪等^[18]、Bai 等^[19]的研究表明,浮游植物释放的 DOM 能够被异养细菌迅速消耗并刺激其活性,形成以异养细菌为主的二次生产力,培养过程中细菌丰度总体上可能呈上升的趋势^[11, 56]。腐殖酸物质作为细菌生长的间接外部能源被摄取的过程中,可同时释放出蛋白类胞外聚合物^[56-57]。且当类腐殖酸(主要是陆源类腐殖酸)物质有氨基酸结构时,两者可以相互转化^[46, 58],因此陆源类腐殖酸是荧光 DOM 生物降解的积极贡献者。类酪氨酸的生物活性低于类色氨酸,这可能是造成两者荧光强度变化差异的原因^[59]。前者在降解过程的生成/转化速度可能高于降解速度,因此该组分的荧光强度主要表现为积累,后者与之相反。

2.4 荧光指数变化特征

荧光指数(FIX、HIX、BIX)通常用于表征 DOM 的来源。FIX 可以作为区分陆源和微生物源 DOM 相对贡献的指标,其值>1.9 表明微生物源 DOM 的贡献较大^[33]。HIX 表征 CDOM 的腐殖化程度^[34],其值越高表明腐殖化程度越高,HIX>10 或<5 表征 CDOM 以陆源输入或海洋自生为主^[35]。BIX 反映自生源 CDOM 的相对贡献,其值>1 可表征以海源自生为主的 DOM,而以陆源为主的 DOM,其 BIX 值相对较低(<0.6)^[35]。培养前 FIX、HIX 和 BIX 在表、底层海水中无显著性差异($P>0.05$),范围分别为 1.57~1.99(1.77±0.10)、1.18~1.81(1.56±0.16)和 1.11~1.52(1.24±0.08)(表 2, 表 3),表明 CDOM 受陆源输入和海洋自生源的综合影响。经微生物降解后,表、底层 HIX 值显著降低($P<0.05$)(图 5b),表明 CDOM 的腐殖化程度下降,这与高分子量陆源类腐殖酸组分的降解及类酪氨酸组分的积累有关。然而, FIX、BIX 值的变化并不显著($P>0.05$)(图 5a, 5c),表明两者在 CDOM 的微生物利用过程中较为稳定。

2.5 浮游植物生长繁殖对研究海区 CDOM 的贡献

在表层水体中, a_{350} 和 Chl *a* 之间存在极显著相关性($P<0.01$),对两者进行线性拟合,其截距可代表非藻华源 CDOM 浓度(1.02 m^{-1})(图 6a)。经计算浮游

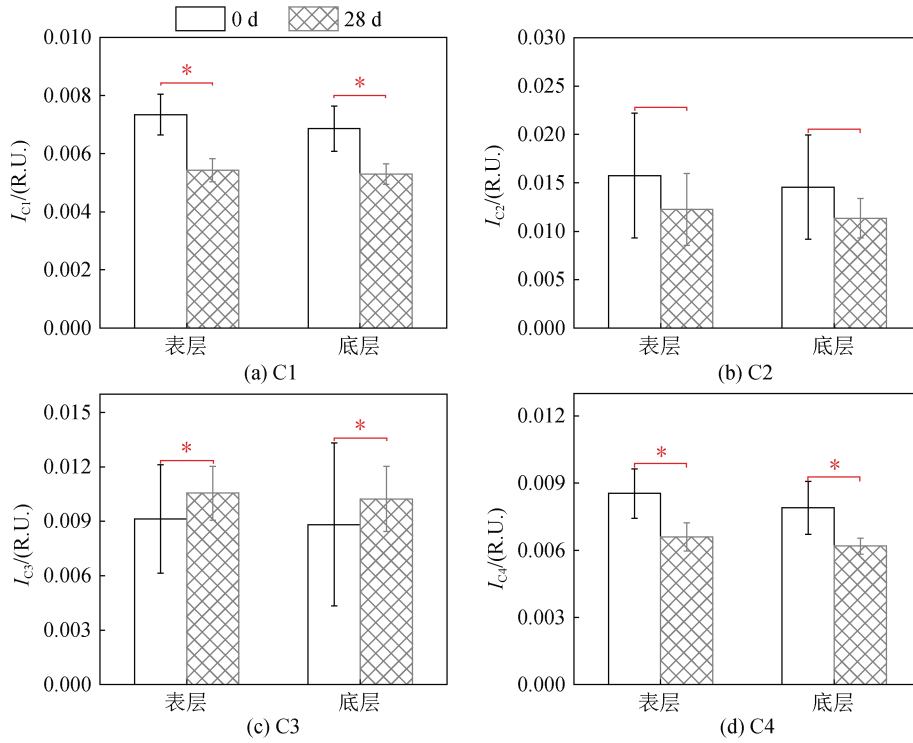


图 4 培养前后表、底层海水中荧光组分(C1~C4)荧光强度的变化

Fig. 4 Changes in the fluorescence intensity of fluorescence components (a) C1, (b) C2, (c) C3, and (d) C4 in surface and bottom seawater during incubation time

注: *代表存在显著性差异($P < 0.05$)

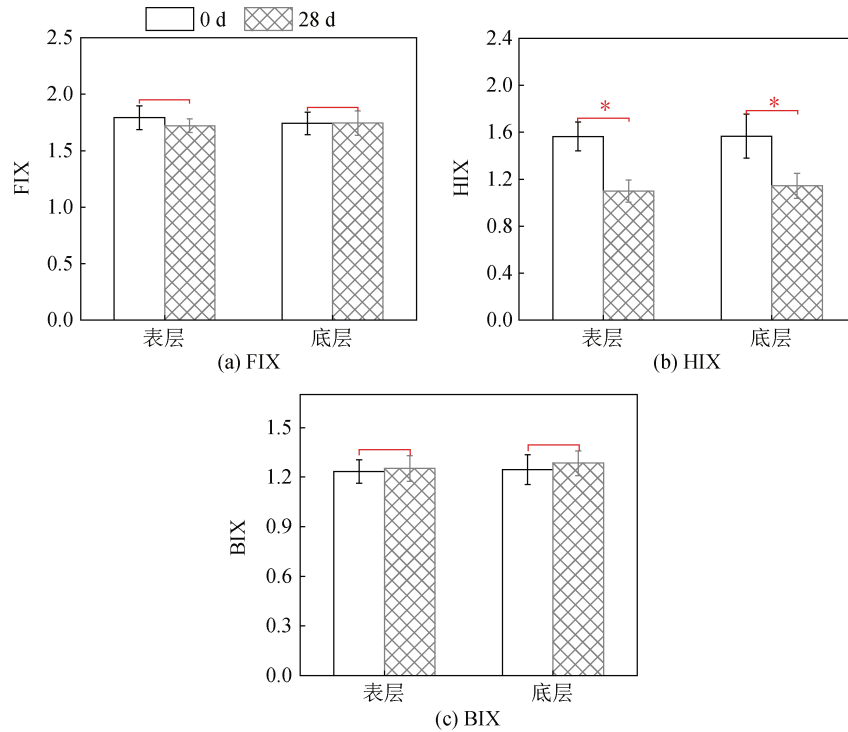


图 5 培养前后表、底层海水中荧光指数的变化

Fig. 5 Changes in fluorescence index, humification index, and biological index in surface and bottom seawater during the incubation time

注: *代表存在显著性差异($P < 0.05$)

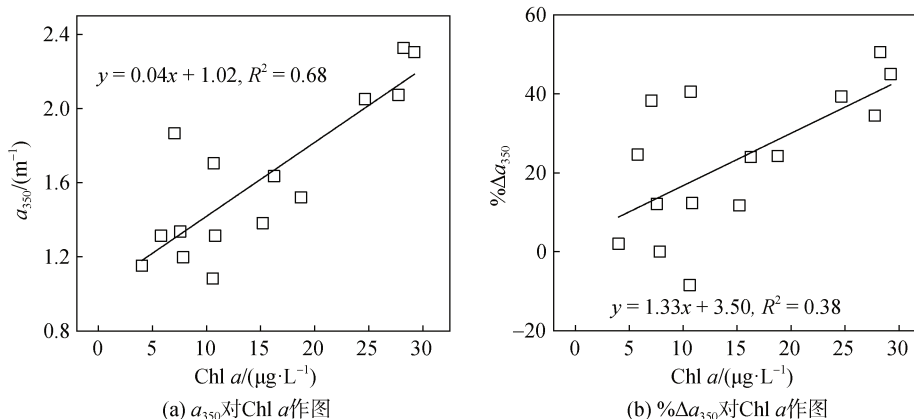


图6 表层海水中 a_{350} 对 Chl a 和 $\% \Delta a_{350}$ 对 Chl a 的散点图
Fig. 6 Scatter plots of a_{350} -Chl a (a) and $\% \Delta a_{350}$ -Chl a (b) in surface seawater

植物生长繁殖对表层水体 CDOM 的贡献为 36.9%，略高于 Yang 等^[9]的结果(11.6%~35.2%)，但明显低于 Zhang 等^[3]在渤海湾的研究结果(63%)。这可能是由于该海域藻华已暴发一段时间，非活性有机体(主要是一些退化的藻类细胞)及浮游植物的原位降解产物可能是 CDOM 的主要来源^[40]。

经过培养之后，Chl a 与 a_{350} 的变化值($\% \Delta a_{350}$)之间也存在极显著相关性($P < 0.01$)(图 6b)，经计算浮游植物生长代谢对表层具有生物可利用性 CDOM 的贡献为 85.0%，表明浮游植物生长繁殖产生的 CDOM 具有较高的生物可利用性，是该海区具有生物可利用性 CDOM 的主要来源。

与 CDOM 相比，表层浮游植物生长对荧光组分的贡献较小，具体表现为 C1~C4 荧光最高值均出现在 Chl a 较低($10.82 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 S6 站(表 2)，并且，S10 和 S12 站($\text{Chl } a > 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 C1、C3 和 C4 组分的荧光强度要低于平均值，这可能与浮游植物的生长阶段有关^[60]，如果浮游植物处于暴发期，Chl a 浓度较高，但类蛋白和类腐殖酸组分的荧光强度可能会较低；反之，如果处于衰退期，荧光组分的荧光强度可能较高，Li 等^[61]在对南黄海绿潮的研究中发现了类似结果。同时微生物对藻类的降解释放也是荧光溶解有机质的重要来源^[28]。

2.6 生物可利用性 CDOM 的潜在环境影响

大气沉降、河流输入和人类活动可为养马岛附近海域提供养分，从而为浮游植物在短时间内增殖创造了条件^[28, 62]。新鲜 CDOM 输入，会刺激微生物的生长代谢，微生物通过利用现有的有机质合成自身生长代谢所需的氨基酸，导致含有氨基酸结构的

陆源类腐殖质组分被降解，进而产生类蛋白组分^[46]，这也证明了难降解 CDOM 在微生物过程中的降解潜力，为 CDOM 的生物降解提供了新的视角。然而微生物降解过程中通常伴随着温室气体(如 CO_2)的排放，这可能会减弱海洋的“碳汇”功能，对减缓“温室效应”有不利影响。

3 结论

本文研究了养马岛附近海域藻华发生期 CDOM 的光谱特征和生物可利用性，并估算了浮游植物生长繁殖对 CDOM 的贡献，主要结果如下：

(1) 调查期间 CDOM 具有高丰度、高分子量的特征。通过 EEMs-PARAFAC 分析识别出 4 种荧光组分，分别为陆源类腐殖酸(C1)、类色氨酸(C2)、类酪氨酸(C3)和微生物源类腐殖酸(C4)。其中，类蛋白荧光(C2+C3)为主要荧光组分。荧光指数(FIX、HIX 和 BIX)表明 CDOM 受陆源输入和海洋自生源的综合影响。

(2) 经过 28 d 室内培养实验后，CDOM 发生降解。类腐殖酸物质的荧光强度降低，而类蛋白质(尤其是类酪氨酸)积累且所占比例升高，从而导致 CDOM 的平均分子量和腐殖化程度降低。

(3) 浮游植物生长繁殖释放的 CDOM 具有较高的生物可利用性，占总生物可利用性 CDOM 的 85.0%；它也是表层 CDOM 的重要来源，其贡献值为 36.9%。

参考文献：

- [1] JAFFÉ R, CAWLRY K, YAMASHITA Y. 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[J]. ACS Symposium Series, 2014, 1160: 27-73.
- [2] GUÉGUEN C, CUSS C W. Characterization of aquatic dissolved organic matter by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to UV-Visible diode array and excitation emission matrix fluorescence[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(27): 4188-4198.
- [3] ZHANG Y, LIU M M, FU X T, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) release by *Dictyocha fibula* in the central Bohai Sea[J]. Marine Chemistry, 2022, 241: 104107.
- [4] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 402-418.
- [5] GAN S C, WU Y, ZHANG J. Bioavailability of dissolved organic carbon linked with the regional carbon cycle in the East China Sea[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2016, 124: 19-28.
- [6] JIAO N Z, HERNDL G J, HANSELL D A, et al. The microbial carbon pump and the oceanic recalcitrant dissolved organic matter pool[J]. Nature Reviews Microbiology, 2011, 9(7): 555-556.
- [7] YANG B, GAO X L, ZHAO J M, et al. The impacts of intensive scallop farming on dissolved organic matter in the coastal waters adjacent to the Yangma Island, North Yellow Sea[J]. Science of the Total Environment, 2022, 807(3): 150989.
- [8] WU K, LU K J, DAI M H. The bioavailability of riverine dissolved organic matter in coastal marine waters of southern Texas[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2019, 231: 106477.
- [9] YANG B, GAO X L. Chromophoric dissolved organic matter in summer in a coastal mariculture region of northern Shandong Peninsula, North Yellow Sea[J]. Continental Shelf Research, 2019, 176: 19-35.
- [10] KANURI V, MUDULI P, ROBIN R, et al. Bioavailable dissolved organic matter and its spatio-temporal variation in a river dominated tropical brackish water lagoon, India[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 131: 460-467.
- [11] XU H C, GUO L D. Intriguing changes in molecular size and composition of dissolved organic matter induced by microbial degradation and self-assembly[J]. Water Research, 2018, 135: 187-194.
- [12] MENDOZA W G, ZIKA R G. On the temporal variation of DOM fluorescence on the southwest Florida continental shelf[J]. Progress in Oceanography, 2014, 120: 189-204.
- [13] YANG L Y, CHEN C T A, Hong H S, et al. Mixing behavior and bioavailability of dissolved organic matter in two contrasting subterranean estuaries as revealed by fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2015, 166: 161-169.
- [14] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008, 6(11): 572-579.
- [15] FU M L, CAO S C, LI J S, et al. Controlling the main source of green tides in the Yellow Sea through the method of biological competition[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 177: 113561.
- [16] XIAO J, WANG Z L, LIU D Y, et al. Harmful macroalgal blooms (HMBs) in China's coastal water: Green and golden tides[J]. Harmful Algae, 2021, 107: 102061.
- [17] YANG F X, WEI Q S, CHEN H T, et al. Long-term variations and influence factors of nutrients in the western North Yellow Sea, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 135: 1026-1034.
- [18] 王子豪, 冯立娜, 张传松, 等. 青岛近岸绿潮区溶解有机质微生物可利用性研究[J]. 中国环境科学, 2022, 42(12): 1-10.
- WANG Zihao, FENG Lina, ZHANG Chuansong, et al. Study about microbial bioavailability of dissolved organic matter in Qingdao coastal green tide area[J]. China Environmental Science, 2022, 42(12): 1-10.
- [19] BAI L L, CAO C C, WANG C H, et al. Toward quantitative understanding of the bioavailability of dissolved organic matter in freshwater lake during Cyanobacteria blooming[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(11): 6018-6026.
- [20] NEEDHAM D M, FUHRMAN J A. Pronounced daily succession of phytoplankton, archaea and bacteria following a spring bloom[J]. Nature Microbiology, 2016, 1: 1-7.
- [21] 李晓东, 苏丽, 李晓捷, 等. 2021—2022 年山东荣成海带产区大规模溃烂灾害综合调查分析[J/OL]. 中国农业科技导报, 2022, [2022-12-16], <https://doi.org/10.13304/j.nykjdb.2022.0728>.
- LI Xiaodong, SU Li, LI Xiaojie, et al. Comprehensive Analyses of Large-Scale Saccharina japonica Damage in the Principal Farming Area of Rongcheng Shandong Province in 2021—2022[J/OL]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2022, [2022-12-16], <https://doi.org/10.13304/j.nykjdb.2022.0728>.
- [22] CHEN C T A. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas[J]. Journal of Marine Systems, 2009, 78: 394-410.
- [23] 赵宇航, 韦钦胜, 辛明, 等. 春末东海北部冷涡区的

- 环境特征及藻华成因探讨[J]. 中国环境科学, 2023, 43(3): 1349-1359.
- ZHAO Yuhang, WEI Qinsheng, XIN Ming, et al. Environmental characteristics and phytoplankton bloom mechanisms in the cold eddy of northern East China Sea in late spring[J]. China Environmental Science, 2023, 43(3): 1349-1359.
- [24] ZHANG W J, DONG Z J, ZHANG C, et al. Effects of physical-biochemical coupling processes on the *Noctiluca scintillans* and *Mesodinium* red tides in October 2019 in the Yantai nearshore, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 160(1): 111609.
- [25] 廖秀丽, 戴明, 巩秀玉, 等. 南海南部次表层叶绿素 *a* 质量浓度最大值及其影响因子[J]. 热带海洋学报, 2018, 37(1): 45-56.
- LIAO Xiuli, DAI Ming, GONG Xiuyu, et al. Subsurface chlorophyll *a* maximum and its possible causes in the southern South China Sea[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2018, 37(1): 45-56.
- [26] PARSONS T R, MAITA Y, LALLI C M. A manual for chemical and biological methods for seawater analysis[M]. Oxford: Pergamon Press, 1984: 101-173.
- [27] QI L M, XIE H X, GAGNÉ J, et al. Photoreactivities of two distinct dissolved organic matter pools in groundwater of a subarctic island[J]. Marine Chemistry, 2018, 202: 97-120.
- [28] 杨波. 养马岛附近海域生源要素的生物地球化学研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019: 1-196.
- YANG Bo. The biogeochemical study on biogenic elements in the coastal waters near the Yangma Island[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019: 1-196.
- [29] 刘梦梦, 张永, 崔全刚. 渤海和北黄海 CDOM 的来源、时空分布及其调控机制[J]. 海洋环境科学, 2022, 41(4): 572-578.
- LIU Mengmeng, ZHANG Yong, CUI Quangang. Sources, distributions and controls of chromophoric dissolved organic matter in the Bohai Sea and the North Yellow Sea[J]. Marine Environmental Science, 2022, 41(4): 572-578.
- [30] BAGHOTH S, SHARMA S, AMY G. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC[J]. Water Research, 2011, 45(2): 797-809.
- [31] HU C M, MULLER-KARGER F E, ZEPP R G. Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: a comment on common ambiguity in the use of these optical concepts[J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47: 1261-1267.
- [32] HELMS J, STUBBINS A, RITCHIE J, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53(3): 955-969.
- [33] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46: 38-48.
- [34] OHNO T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(4): 742-746.
- [35] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(6): 706-719.
- [36] 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 等. 鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 837-846.
- GUO Yanni, YAO Xiaolong, CHEN Huimin, et al. Influences of hydrological scenarios on the bioavailability, fate, and balance of chromophoric dissolved organic matter in Lake Poyang[J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 837-846.
- [37] HARRISON P J, PIONTKOVSKI S, AL-HASHMI K. Understanding how physical-biological coupling influences harmful algal blooms, low oxygen and fish kills in the Sea of Oman and the Western Arabian Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1): 25-34.
- [38] BRICKER S B, FERREIRA J G, SIMAS T. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status[J]. Ecological Modelling, 2003, 169(1): 39-60.
- [39] REDFIELD A C, KETCHUM B H, RICHARDS F A. The influence of organisms on the composition of the sea water[M]//HILL M N. The Sea. New York: Interscience Publishers, 1963: 26-77.
- [40] ROCHELLE-NEWALL E J, FISHER T R. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton[J]. Marine Chemistry, 2002, 77(1): 7-21.
- [41] WANG F, ZHOU Y, WANG P, et al. Potential role of scallops *Argopecten irradians* in deposition of particulate nutrient and trace elements in a eutrophic estuary, northern China[J]. Aquaculture Environment Interactions, 2018, 10: 135-147.
- [42] SONG X Y, ZHAO Y, ZHANG L Y, et al. Photodegradation, bacterial metabolism, and photosynthesis drive the dissolved organic matter cycle in the Heilongjiang River[J]. Chemosphere, 2022, 295: 133923.

- [43] GUO L D, WEN L S, TANG D G, et al. Re-examination of cross flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(1): 75-90.
- [44] ALUWIHARE L I, REPETA D J. A comparison of the chemical characteristics of oceanic DOM and extracellular DOM produced by marine algae[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, 186: 105-117.
- [45] 张怡暄, 庞锐, 任源鑫, 等. 不同来源有色溶解性有机物光化学/微生物降解过程[J]. *湖泊科学*, 2022, 34(5): 1550-1561.
- ZHANG Yixuan, PANG Rui, REN Yuanxin, et al. Photochemical and microbial alteration of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in aquatic ecosystems associated with different sources[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2022, 34(5): 1550-1561.
- [46] NI M F, LI S Y. Ultraviolet humic-like component contributes to riverine dissolved organic matter biodegradation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 124: 165-175.
- [47] STEPANAUSKAS R, MORAN M A, BERGAMASCHI B A, et al. Sources, bioavailability, and photoreactivity of dissolved organic carbon in the Sacramento-San Joaquin River Delta[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 74(2): 131-149.
- [48] MURPHY K R, HAMBLY A, SINGH S, et al. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(7): 2909-2916.
- [49] ZHOU Y Q, LIU M, ZHOU L, et al. Rainstorm events shift the molecular composition and export of dissolved organic matter in a large drinking water reservoir in China: High frequency buoys and field observations[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116471.
- [50] KIM T H, WASKA H, KWON E, et al. Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 142/144: 1-10.
- [51] LIAO Z Y, WANG Y, XIE K T, et al. Photochemistry of dissolved organic matter in water from the Pearl River (China): Seasonal patterns and predictive modelling[J]. *Water Research*, 2022, 208: 117875.
- [52] 王林项, 李修竹, 唐新宇, 等. 浒苔绿潮暴发对南黄海海域溶解有机物的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(2): 806-815.
- WANG Linxiang, LI Xiuzhu, TANG Xinyu, et al. Effects of the occurrence of green tide (*Ulva prolifera* blooms) on dissolved organic matters in the Southern Yellow Sea[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(2): 806-815.
- [53] 许明, 刘伟京, 白永刚, 等. 太湖蓝藻水华期可溶有机物的生物降解[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(9): 3494-3501.
- XU Ming, LIU Weijing, BAI Yonggang, et al. Biodegradation of dissolved organic matter in Lake Taihu during cyanobacterial blooms[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(9): 3494-3501.
- [54] 程琼, 庄婉娥, 王辉, 等. 夏季闽江 CDOM 的空间分布与降解特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 157-163.
- CHENG Qiong, ZHUANG Wane, WANG hui, et al. Spatial distribution and degradation of CDOM in the Minjiang River in summer[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 157-163.
- [55] VILLACORTE L, EKOWATI Y, NEU T R, et al. Characterisation of algal organic matter produced by bloom-forming marine and freshwater algae[J]. *Water Research*, 2015, 73: 216-230.
- [56] LIPCZYNSKA-KOCHANY E. Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: a review[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 420-437.
- [57] 张铭, 蔡鹏, 吴一超, 等. 细菌胞外聚合物: 基于土壤生态功能的视角[J]. *土壤学报*, 2022, 59(2): 308-323.
- ZHANG Ming, CAI Peng, WU Yichao, et al. Bacterial extracellular polymeric substances: From the perspective of soil ecological functions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(2): 308-323.
- [58] BERTO S, DE LAURENTIIS E, TOTA T, et al. Properties of the humic-like material arising from the photo-transformation of l-tyrosine[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545/546: 434-444.
- [59] GUILLEMETTE F, DEL GIORGIO P A. Reconstructing the various facets of dissolved organic carbon bioavailability in freshwater ecosystems[J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(2): 734-748.
- [60] 季乃云, 赵卫红, 王江涛, 等. 胶州湾赤潮暴发水体中溶解有机物质荧光特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 257-262.
- JI Naiyun, ZHAO Weihong, WANG Jiangtao, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter during algal bloom in Jiaozhou Bay[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2): 257-262.
- [61] LI X Z, LI C H, BAI Y, et al. Composition variations and spatiotemporal dynamics of dissolved organic matters during the occurrence of green tide (*Ulva prolifera* blooms) in the Southern Yellow Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 619-630.
- [62] XIE L, GAO X L, LIU Y L, et al. Perpetual atmospheric dry deposition exacerbates the unbalance of dissolved inorganic nitrogen and phosphorus in coastal waters: A case study on a mariculture site in North China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 172: 112866.

Bioavailability of chromophoric dissolved organic matter in the coastal waters adjacent to Yangma Island during an algal bloom

LV Xiao-qing^{1, 2}, GAO Xue-lu^{1, 2}, ZHAO Jian-min¹, LIU Yong-liang^{1, 2}, WANG Bin^{1, 2}, YANG Bo³, XIE Lei^{1, 2}, ZHANG Nai-xing⁴

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shenzhen Institute of Guangdong Ocean University, Shenzhen 518114, China; 4. North China Sea Marine Forecasting Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

Received: Feb. 8, 2023

Key words: absorption spectrum; EEMs-PARAFAC; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); bioavailability; phytoplankton

Abstract: The concentrations, composition, and sources of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the coastal waters adjacent to Yangma Island were studied by measuring the absorption spectra and fluorescence excitation–emission matrix-parallel factor analysis (EEM-PARAFAC), and the contribution of phytoplankton growth and reproduction on CDOM and its bioavailability were estimated. The results revealed that the average concentrations of CDOM reflected by a_{350} in the surface and bottom seawater were $1.62 \pm 0.42 \text{ m}^{-1}$ and $1.30 \pm 0.47 \text{ m}^{-1}$, and the spectral slopes $S_{275-295}$ were $0.022 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$ and $0.023 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$, respectively. Four fluorescence components were identified by the PARAFAC model, namely, terrestrial humic-like C1, tryptophan-like C2, tyrosine-like C3, and microbial humic-like C4. The fluorescence, humification, and biological indexes indicated that CDOM was influenced by terrestrial input and marine autochthonous sources. Degradation incubation experiments indicated that the percentages of bioavailability CDOM ($\% \Delta a_{350}$) were $(23.36\% \pm 17.94\%)$ and $(8.93\% \pm 20.30\%)$ in the surface and bottom seawater, respectively. The fluorescence intensities of C1, C2, and C4 decreased while that of C3 increased. The bioavailability of fluorescent components decreased in the following order: $\% \Delta C1(23.75\% \pm 8.96\%) > \% \Delta C4(20.83\% \pm 11.71\%) > \% \Delta C2(11.67\% \pm 38.87\%) > \% \Delta C3(-29.61\% \pm 39.90\%)$, which indicates that the mean molecular weight and humification degree of CDOM decreased after microbial degradation. a_{350} and $\% \Delta a_{350}$ had significant linear correlations with Chl a , based on which phytoplankton growth and reproduction were estimated to contribute 36.9% and 85.0% to CDOM and bioavailable CDOM, respectively.

(本文编辑: 赵卫红)