

舟山海域陆源溶解有机质变化及其对近岸羽状流的响应

黄清辉¹, 吴加学^{1,2}, 蒋愉林¹, 李建华¹

(1. 同济大学 环境科学与工程学院 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 中山大学 近岸海洋科学与技术研究中心, 广东 广州 510275)

摘要: 2007 年夏季在东海舟山海域河口锋区开展了陆源溶解有机质的调查研究。测定了有色溶解有机质(CDOM)在激发波长 370 nm/发射波长 460 nm 处的荧光强度和在 $\lambda=355$ nm 处的吸收系数,用于代表陆源 CDOM 浓度,并测定了荧光指数以指示 CDOM 来源。结果表明,CDOM 的荧光值和紫外吸收系数之间呈显著正相关性,陆源 CDOM 浓度大体有向海方向降低的趋势,但是纵向上存在一些“突跃”现象。在舟山海域东北角不时观测到表层水体含有高浓度的 CDOM,但变异性很大,推测可能该海区受到长江口羽状流的影响。在连续观测站发现陆源 CDOM 浓度在低平潮时往往比高平潮时要高。河海水在混合过程中 CDOM 浓度与盐度呈显著的线性负相关关系。在低盐度的悬沙锋区($S<24$)CDOM 浓度明显低于理论稀释值,而在较高盐度的羽状锋区,CDOM 浓度接近于理论稀释值。在盐度为 24~31 范围内,大部分水样的荧光指数在 1.50 上下波动,表明其中 CDOM 来源以陆地来源为主;在较低盐度($S<24$)的水样中荧光指数在 1.70 至 1.90 以上,表明 CDOM 以海洋来源为主,这与其陆源组分在高浊度的低盐度区存在显著的去过程有关。研究表明,舟山海域水质存在着显著的变异性,与近岸羽状流密切相关,陆源溶解有机质的分布特征对此有较好的响应。

关键词: 陆源溶解有机质;吸收系数;荧光指数;水团;河口锋;东海

中图分类号: P734; X834

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2011)01-0066-08

1 引言

溶解有机质是水体中广泛存在的化学物质,其复杂的组成结构使人们对它的认识还是非常有限^[1]。目前在海洋湖沼学领域内关注较多的有色溶解有机质(CDOM)在紫外和低波长的可见光区具有强烈的光吸收特性^[2]。因此,在近海水体中,CDOM 在很大程度上可能会影响水色和水体初级生产过程^[3]。河口及近海水域中有色溶解有机质的主要来自河流输入^[4],而不同水团的混合过程往往主导着该水域 CDOM 光学特性变化^[5]。此外,浮游生物生产活动也是河流羽状锋区及近海水域 CDOM 的重

要来源^[6-8]。

舟山海域处于长江口外羽状流、杭州湾悬沙锋以及台湾暖流交汇之处,水产渔业资源丰富,但也是东海赤潮频发之地^[9]。已有研究从理论上证明了羽状流存在一种水力学“内跃”现象^[10],不知是否在水质学上也存在类似现象。本文试图以 CDOM 的吸收系数及荧光特性的分布与变化来探索舟山海域河口锋区水质的变异性。

2 材料与方法

2.1 野外观测与采样

2007 年 6 月 30 日至 7 月 5 日在东海舟山海域

收稿日期: 2010-01-28; 修订日期: 2010-05-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40171301; 40601095; 40676054); 污染控制与资源化研究国家重点实验室自主研究青年项目(PCRRY003)。

作者简介: 黄清辉(1977—),男,江西省新干县人,副教授,博士,从事河口海岸环境科学研究。E-mail: qhhuang@tongji.edu.cn

的岱瞿洋和黄泽洋两条潮流通道(图 1)进行现场观测和采样。A1 和 AC6 为连续观测站,在低平潮和高平潮时刻分别采集表层水样和底层水样,当在 AC6 站出现悬沙锋入侵和后退时分别采集表层水样。7 月 3 日从 A1 站向 C1 站进行了一次走航,7 月 5 日自 AC6 站向外海方向再次开始走航,至 AD3 站之后转向北,至 EF5 站后大拐弯,朝陆地方向沿 EF 断面走航观测直至 Z4 站,在走航样点采集表层水样。利用多参数水质分析仪(SensIon 156,美国 HACH 公司制造)现场测定水样的温度、pH 值、盐度以及溶解氧(DO)浓度;用装有 Whatman GF/F 滤纸(450℃ 预灼 3 h)的针式过滤器(25 mm,ADVANTEC MFS Inc 公司制造)过滤水样,用 100 mL 洁净的棕色磨口玻璃瓶盛放滤液,冷藏保存。

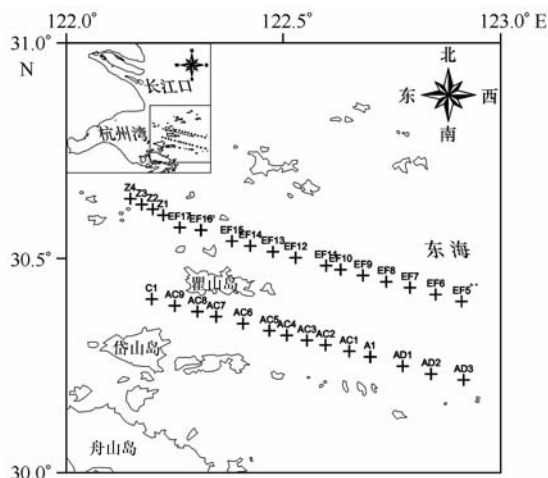


图 1 采样点分布
南边为岱瞿洋断面,北边为黄泽洋断面

利用有色溶解有机质荧光仪(MicroFlu-CDOM,德国 TRIOS 公司制造)在 AC6 对表层水体 CDOM 浓度连续测定了 26 h,并沿 AC6→D3→EF5→Z4 航线对表层水体 CDOM 浓度进行了走航观测,数据采集频率均为 1 次/s。CDOM 仪所用激发光源的波长为 370 nm,而检测荧光的发射波长为 460 nm,因此实际上该仪器所测定的是众多文献报道的类腐殖质荧光峰 C^[11-13],代表陆源 CDOM 浓度,并以国际标准物质硫酸奎宁微克每立方分米来计量。

2.2 室内分析

过滤后的水样用紫外分光光度计(UV-2450,日本岛津制造)波长扫描模式测定 200~700 nm 波长的吸光度;用荧光分光光度计(F-4500,日本日

立制造)测定固定激发波长(370 nm)荧光发射光谱数据;空白试剂乃元素型超纯水仪(美国摩尔公司制造)所制备的超纯水($\geq 18 \text{ M}\Omega$)。

2.3 数据处理

利用 254,355 nm 等波长处的吸收系数^[14-17]来表征水样中 CDOM 浓度。吸收系数从吸光度依据公式(1)计算而得^[18],其中 a_λ 为波长 λ 处的吸收系数(m^{-1}); A_λ 为波长 λ 处的吸光度; L 为光程路径(m)。

$$a_\lambda = 2.303 A_\lambda / L. \quad (1)$$

在波长为 300~650 nm 范围内,吸收系数与波长的关系可用公式(2)^[18-19]表达:

$$a_\lambda = a_{\lambda_0} e^{-S(\lambda-\lambda_0)} + K, \quad (2)$$

式中, λ_0 取 400 nm; S 是光谱斜率系数(nm^{-1}),与 CDOM 的种类组成有关; K 是非有机质引起的基线漂移的背景值。

计算激发光波长 $E_x = 370 \text{ nm}$ 时荧光发射光谱在 450 与 500 nm 处的荧光强度比值,可作为表征 CDOM 来源的荧光指数($f_{450/500}$)^[12, 20]。

3 结果与讨论

3.1 舟山海域的水团特征

在舟山海域,江浙沿岸水和台湾暖流表层水终年存在,而且是研究海域的主要水团,夏季存在台湾暖流底层水^[21-22]。由图 2 可知,舟山海域盐淡水混合过程为部分混合型,纵剖面有显著的锋面结构特征:陆架边缘底层的高盐/低温水团($S \geq 33, T \leq 20^\circ\text{C}$)为台湾暖流底层水,陆架边缘表层的次高盐/高温水团($31 \leq S \leq 33, T \geq 23^\circ\text{C}$)为台湾暖流表层水,而低盐/高温水团($S \leq 29, T \geq 23^\circ\text{C}$)为江浙沿岸水。江浙沿岸水主要包括长江冲淡水形成的羽状流(羽状锋,见图 3a)和杭州湾高浊度的羽状流(悬沙锋,见图 3b)等水团。

从图 2 中可以看出,EF11—AC4 以西表层水体大体受杭州湾高浊度羽状流所主导,AD1—EF7 表层以东大致为台湾暖流表层水,两线之间水域可能受长江冲淡水形成的羽状流所主导,而羽状流的扩散过程受潮流和风的共同作用。在 AC3 位置的盐度和温度垂向分布比较均匀(见图 2),这可能是陆架锋面附近存在海水垂直运动的迹象^[23-24]。

3.2 陆源有色溶解有机质浓度的纵向分布

南北两个断面表层水体中陆源 CDOM 的平均浓度为 $2.03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,标准偏差为 $0.57 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,变

化范围为 $0.22 \sim 8.65 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。如图 4 所示,从陆地向海洋方向(AC6 \rightarrow AD3, Z4 \rightarrow EF5),CDOM 平均浓度大致有沿程降低的趋势,但南北断面的 CDOM 浓度在大岛屿附近均出现一些突降—骤升现象。假如陆源泉 CDOM 分布仅是受潮流和风的作用,应该观测到其含量向海方向呈显著递减趋势,但事实上这里出现众多离散的高浓度数据点,显然是有陆源 CDOM 的脉冲式输入,推测这一水域受到长江河口羽状锋(或冲淡水)的影响,在潮流和风的作用下,羽状锋区表层水团混合非常不均匀。这可以从以下两方面得到证实:同年 6~7 月长江及其河口水 CDOM 浓度值为 $4.52 \sim 9.97 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,显著高于该海域 CDOM 浓度的平均值;北断面表层水盐度在

24~30 之间变化,而南断面表层水盐度略高些,在 27~31 之间变化(图 2),显然长江冲淡水向南扩散时,对黄泽洋及其以东水域造成一定影响。从图 4 还可以发现,CDOM 浓度在 AC3, EF14, Z1 等处附近出现谷值,这可能是上升流或河口锋内部跃变所致。AC3 的盐度和温度垂向上梯度较小(见图 2),垂向混合较均匀,显然是上升流将底层高盐水团带上表层所致^[23-25];7 月 5 日 17:45 在 EF 17 和 Z1 站之间走航观测时,发现一条悬沙锋分界线,先呈南北走向,水体“西浊东清”,很快又转为东西走向,水体“南清北浊”,显然在 Z1—Z4 站之间发生的水质学“突跃”现象,这与受风和潮流共同作用下近岸羽状流密切相关。

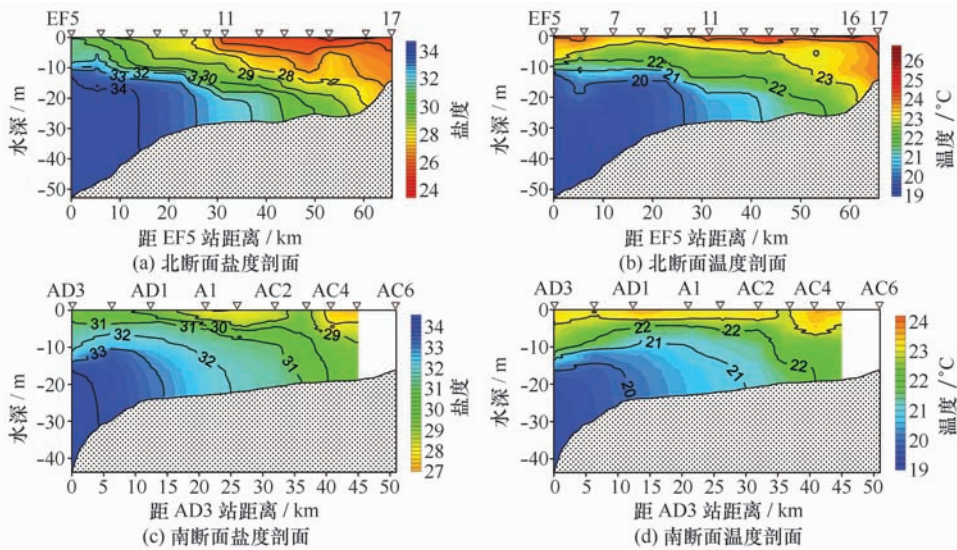


图 2 舟山海域盐度和温度纵剖面结构等值线图

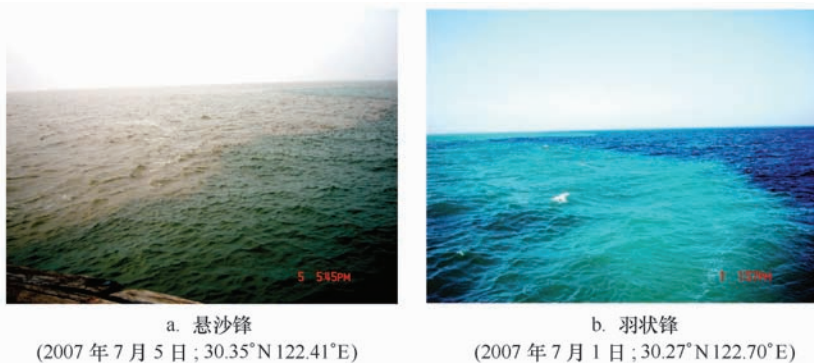


图 3 在舟山海域观测到的典型锋面

从图 5 可以看出,无论是岱衢洋断面还是黄泽洋断面,从陆地向海方向表层海水中 CDOM 在

355 nm 处的光学吸收系数 (a_{355}) 大致有减小的趋势,即在陆地端较高 ($0.9 \sim 1.4 \text{ m}^{-1}$),而在海洋端

较低($0.2 \sim 0.6 \text{ m}^{-1}$),并且在舟山海域北部黄泽洋断面的 a_{355} 值总体上要高于其南部的岱罟洋断面。舟山海域表层海水的 a_{355} 值在 $0.20 \sim 1.4 \text{ m}^{-1}$ 之间变化,与我国厦门湾海域^[14]、美国切萨皮克湾海水端^[26]或大西洋^[27]等海水的 a_{355} 值比

较相近,而略低于或明显低于长江下游^[28]、太湖^[15]以及切萨皮克湾淡水端^[26]等淡水的 a_{355} 值。因此,各监测断面均受到陆源或海源 CDOM 输入影响而出现波折,也表明舟山海域正处于不同性质水团形成的锋面中。

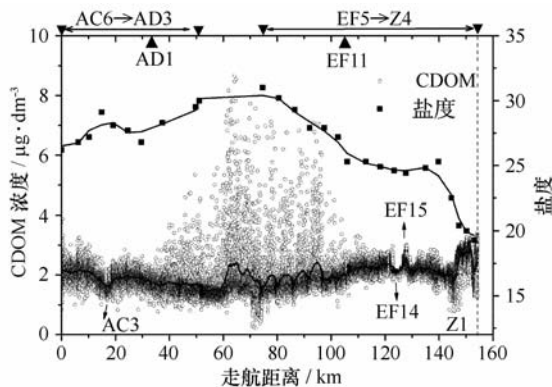


图4 走航期间表层海水中陆源 CDOM 浓度的沿程变化

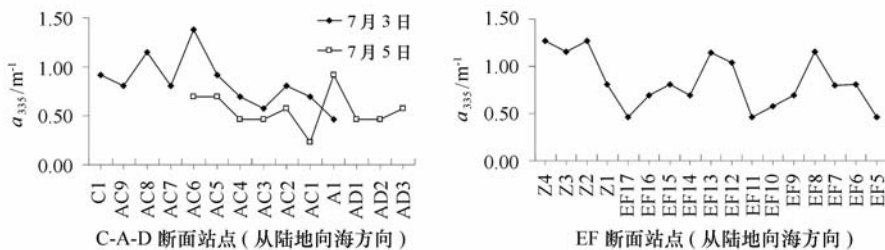


图5 表层海水中 CDOM 在 355 nm 处的光学吸收系数沿监测断面的变化

3.3 陆源有色溶解有机质浓度随潮汐变化

从图6可以看出,AC6观测站表层水中的陆源 CDOM 浓度在低平潮明显比高平潮时高,而且在7月4日08:10悬沙锋从南面而来时陆源 CDOM 浓度明显上升,但很快因为海水的顶回又骤然下降,08:47从杭州湾而来的悬沙锋又再次将陆源 CDOM 浓度提升。由于伴随涨潮过程,此后陆源 CDOM 浓度基本维持在一水平上,可但离散的一些数据波动较大,显示7月4日白天AC6站表层水陆源 CDOM 浓度可能受到三种来源的 CDOM 影响:一是杭州湾悬沙锋,二是外海海流或上升流,三是长江口外羽状流。外海海流或上升流的影响使陆源 CDOM 浓度下降,因而在图6出现向下离散的数据点;而近岸羽状流入侵使 AC6 站表层水的陆源 CDOM 浓度升高,因而在图6出现向上离散的数据点。

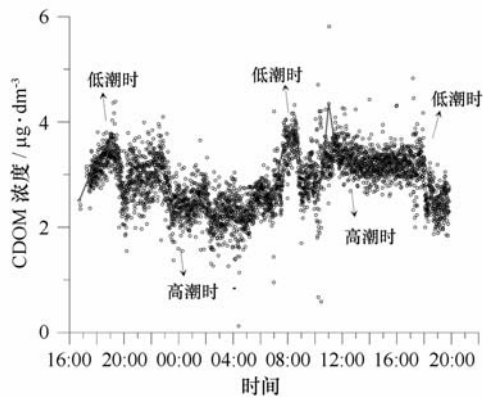


图6 测点 AC6 表层水中陆源 CDOM 浓度变化时间序列(7月3~4日)

Dehaan 和 DeBoer 报道 250 和 365 nm 处的光吸收比值(E_2/E_3)可以用于追踪 DOM 分子相对大

小的变化^[29]。随着分子量的增加, E_2/E_3 比值将减小, 因为高分子量 CDOM 在较长波长处的光吸收增强。从表 1 可以看出, 在 A1 和 A6 测站, 底层水体的 E_2/E_3 比值相对表层水体来说较低些, 表明深水体中高分子量的海洋腐殖质组分相对较多, 可能是微生物降解过程中的副产物^[30]。观测到表层水 CDOM 具有较高的光谱斜率 S 值, 而在深水区则观测到较低的光谱斜率值, 这与 Bracchini 等^[31] 在地中海观测到的现象一致。这也反映深水区 CDOM 中的腐殖酸组分具有更高的芳香性^[32]。这一点从表 1 中所示 A1 低潮时的比紫外吸收系数 (SU-

VA₂₅₄) 也得到一定的印证, 因为 SUVA₂₅₄ 是指在 254 nm 处的紫外吸收系数用 DOC 浓度归一化之后的参数, 它与 ¹³C 核磁共振谱测定的 DOM 芳香性高度相关^[17, 33]。A1 低潮时的 SUVA₂₅₄ 值显著高于高潮时, 而 AC6 恰好相反, 这可能与两者处于不同羽状流控制区有关。如图 2 所示, A1—AC6 之间处于长江口外羽状流、海水上升流及杭州湾悬沙锋的影响范围, 受潮流和风向作用, 主控 A1 和 AC6 的流场会发生变化。长江口外羽状流和海水上升流分别对 A1 低潮时和 AC6 高潮时较高的 SUVA₂₅₄ 值起贡献作用。

表 1 连续监测站海水中 CDOM 的光谱特征参数

站号	取样时间	层次	DOC	SUVA ₂₅₄	a_{355}/m^{-1}	$S/\mu m^{-1}$	E_2/E_3	$f_{450/500}$
			$/mg \cdot dm^{-3}$	$/dm^2 \cdot ng^{-1} \cdot m^{-1}$				
A1	低潮时	表层	0.86	4.40	0.58	14.80	6.9	1.77
		底层	1.23	5.11	1.84	10.58	4.1	1.89
	高潮时	表层	2.09	1.87	1.15	9.88	3.4	1.66
		底层	1.05	1.75	0.46	7.71	4.0	1.88
AC6	低潮时	表层	1.20	2.69	0.46	19.21	7.5	1.88
		底层	1.31	1.41	0.46	14.78	4.0	1.92
	高潮时	表层	0.71	4.63	0.58	13.77	6.1	1.51
		底层	1.03	4.61	1.03	10.04	4.8	1.62
	悬沙锋入侵	表层	0.88	4.98	1.15	9.14	4.0	1.55
	悬沙锋后退	表层	0.97	3.16	0.58	14.10	5.7	1.44

3.4 陆源有色溶解有机质的行为特征

将荧光指数对陆源 CDOM 浓度和盐度作泡泡色阶图(见图 7), 首先可以发现陆源 CDOM 浓度与盐度有良好的线性负相关关系(线性拟合方程: $y = -0.11x + 4.92, r = -0.90, n = 27, P < 0.0001$), 即陆源 CDOM 浓度随盐度增加而减小。将淡水端和海水端的 CDOM 浓度数据点相连得到的虚线为咸淡水混合过程中 CDOM 的理论稀释曲线, 可以发现, 在较低盐度区(19~25), 相应的 CDOM 浓度明显低于理论稀释值, 而在盐度大于 25 的水体中 CDOM 浓度点基本靠近于理论稀释曲线, 这说明陆源 CDOM 在较低盐度区呈现出以去除作用为主的非保守行为, 而在较高盐度区呈现出近保守行为。

研究表明, 在较高的浊度下, 低盐度区的高分子量 CDOM 也会由于吸附作用或絮凝作用而被去除^[34-36]。图 7 的色阶还反映出另外一个信息, 即不同样品的荧光指数随盐度和陆源 CDOM 浓度的变化。在盐度为 24~31 时, 大部分水样的荧光指数在 1.5 上下波动, 表明其中 CDOM 来源以陆地来源为主^[20]; 在较低盐度(19~24)和高盐度(33, 底层海水)水样中荧光指数在 1.7 至 1.9 以上, 表明以海洋来源为主^[20]。在较低盐度区(Z1—Z4 站)水深 11~14 m, 明显小于其余水域的, 可能存在垂向环流并将海洋微生物活动产生的 CDOM 带入表层水体, 尽管表层水中陆源 CDOM 浓度相对较高, 但是存在明显的去除过程, 因此其海洋来源的 CDOM 仍有可能

占优势。

从图 8 可以看出, 研究区域可能包含几种理化性质不同的水团: 蓝色虚线框(A 区)所示的低盐高温水样代表了杭州湾高浊度羽状流水团, 其陆源 CDOM 浓度基本上大于 $2.45 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; 红色虚线框(C 区)所示的高盐低温水样代表了外海海流水团, 其陆源 CDOM 浓度多数小于 $2.0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, 但该区域表层水可能受长江口东南方向冲淡水形成的羽状流^[9, 25]影响, 因此走航过程中表层 CDOM 浓度会出现一些突跃现象(见图 4); 绿色虚线框(B 区)为温盐属性介于前两者之间的水样或为两者混合水体, 它代表了长江口外低浊度羽状流水团, 其 CDOM 浓度介于前两者之间。

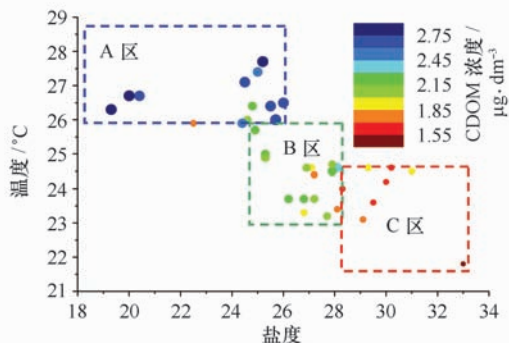


图 8 陆源 CDOM 浓度与温度和盐度的关系之泡泡色阶图

4 结论

东海舟山海域表层水体陆源 CDOM 浓度大体有向海方向降低趋势, 但纵向存在一些“突跃”现象, 长江口外低浊度羽状流的扩散和混合作用可能引起 CDOM 浓度增加, 而在岱罟洋断面 122.6°E 附近存在上升流作用, 将底层海水带入表层, 使海洋来源的 CDOM 比例提高。在舟山海域咸淡水混合过程中, CDOM 总体上呈现保守行为, 但在较高的浊度下, 低盐度区的高分子量的 CDOM 呈现去除行为, 主要是由杭州湾高浊度羽状流中的絮凝作用或悬沙吸附作用所引起的。因此, 舟山海域在水质学上存在显著变异性, 主要与羽状流相关, 陆源溶解有机质可以较好地反映河口近岸羽状流扩散和混合过程。

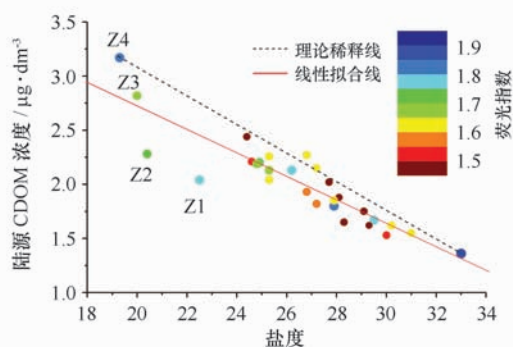


图 7 荧光指数与陆源 CDOM 浓度和盐度的关系之泡泡色阶图

参考文献:

- [1] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry; the chemistry of ocean color[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 402-418.
- [2] MARKAGER S, VINCENT W F. Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters[J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45(3): 642-650.
- [3] ROULET N, MOORE T R. Browning the waters[J]. Nature, 2006, 444: 283-284.
- [4] HONG H, WU J, SHANG S, et al. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. Marine Chemistry, 2005, 97(1-2): 78-89.
- [5] STEDMON C A, OSBURN C L. Spectral light absorption by CDOM in the North Sea-Baltic Sea mixing zone; modeling seasonality and dependency on water mass mixing[G]// Proceedings of 2008 Ocean Science Meeting; from the Watershed to the Global Ocean. Waco, Texas: The American Society of Limnology and Oceanography, Inc. March 2-7, 2008.
- [6] 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.
- [7] NELSON N B, CARLSON C A, STEINBERG D K. Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes[J]. Marine Chemistry, 2004, 89(1-4): 273-287.
- [8] WADA S, AOKI M N, TSUCHIYA Y, et al. Quantitative and qualitative analyses of dissolved organic matter released from Ecklonia ca-va Kjellman, in Oura Bay, Shimoda, Izu Peninsula, Japan[J]. J Exp Mar Biol Ecol, 2007, 349: 344-358.
- [9] 朱建荣, 王金辉, 沈焕庭, 等. 2003 年 6 月中下旬长江口外海区冲淡水和赤潮的观测及分析[J]. 科学通报, 2005, 50(1): 59-65.
- [10] WU J, AMETISTOVA L, HERON M, et al. Finite dispersal of a separative nepheloid plume by an internal hydraulic jump in a tropical

- mountainous river estuary[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111: C11004, doi:10.1029/2005JC003404.
- [11] COBLE P G., DEL CASTILLO C E, AVRIL B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 south-west monsoon[J]. *Deep-Sea Research:Part II. Topical Studies in Oceanography*, 1998, 45(10-11): 2195—2223.
- [12] BURDIGE D J, KLINE S W, CHEN W H. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89(1-4): 289—311.
- [13] 王江涛,关哈斯高娃,赵卫红,等. 东海海水中荧光溶解有机物质的三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(5): 1345—1348.
- [14] 李猛,郭卫东,夏恩琴,等. 厦门湾有色溶解有机物的光吸收特性研究[J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(1): 9—14.
- [15] 张运林,秦伯强,杨龙元. 太湖梅梁湾有色可溶性有机物的空间分布及光学行为[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(4): 319—326.
- [16] YANG F, HUANG Q H, LI J H, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze Estuary by absorption and fluorescence spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society*, 2007, 1(1): 55—60.
- [17] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, 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.
- [18] BRICAUD A, MOREL A, PRIEUR L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains [J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, 26(1): 43—53.
- [19] STEDMON C A, MARKAGER S. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: an algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(8): 2087—2093.
- [20] 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(1): 38—48.
- [21] 张启龙,王凡. 舟山渔场及其邻近海域水团的气候学分析[J]. *海洋与湖沼*, 2004, 35(1): 48—54.
- [22] 张启龙,王凡,赵卫红,等. 舟山渔场及其邻近海域水团的季节特征[J]. *海洋学报*, 2007, 29(5): 1—9.
- [23] SIMPSON J H, ALLEN C, MORRIS N C G. Fronts on the continental shelf[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83: 4607—4614.
- [24] 吕新刚,乔方利,夏长水,等. 长江口外及浙江沿岸夏季上升流的潮生机制[J]. *中国科学:D辑*, 2007, 37(1): 133—144.
- [25] 朱建荣,丁平兴,胡敦欣. 2000年8月长江口外海区冲淡水 and 羽状锋的观测[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 249—255.
- [26] ROCHELLE-NEWALL E J, FISHER T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay[J]. *Marine Chemistry*, 2002b, 77(1): 23—41.
- [27] KITIDIS V, STUBBINS A P, UHER G, et al. Variability of chromophoric organic matter in surface waters of the Atlantic Ocean[J]. *Deep-Sea Research:Part II*, 2006, 53: 1648—1666.
- [28] GUO W D, STEDMON C A, HAN Y, et al. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 357—366.
- [29] DE HAAN H, DE BOER T. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Laken Tjeukemeer[J]. *Water Research*, 1987, 21: 731—734.
- [30] OMORI Y, HAMA T, ISHII M, et al. Molecular weight composition of marine humic substances in the subtropical Western North Pacific[G]//*Proceedings of 2008 Ocean Science Meeting: from the Watershed to the Global Ocean*. Waco, Texas: The American Society of Limnology and Oceanography, Inc. March 2—7. 2008.
- [31] BRACCHINI L, DATTILO A M, LOISELLE S A, et al. The optical properties of CDOM in the Mediterranean basin: exploring the role of physical and biological forcing[G]//*Proceedings of 2008 Ocean Science Meeting: from the Watershed to the Global Ocean*. Waco, Texas: The American Society of Limnology and Oceanography, Inc. March 2—7. 2008.
- [32] PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Anal Chim Acta*, 1997, 337: 133—149.
- [33] WEISHAAR J L, AIKEN G R, MERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4702—4708.
- [34] UHER G, HUGHES C, HENRY G, et al. Non-conservative mixing behavior of colored dissolved organic matter in a humic-rich, turbid estuary[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(17): 3309—3312.
- [35] SHANK G C, ZEPP R G, WHITEHEAD R F, et al. Variations in the spectral properties of freshwater and estuarine CDOM caused by partitioning onto river and estuarine sediments[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, 65(1-2): 289—301.
- [36] 郭卫东,夏恩琴,韩宇超,等. 九龙江口 CDOM 的荧光特性研究[J]. *海洋与湖沼*, 2005, 36(4): 349—357.

Variability of terrigenous dissolved organic matter as a response to coastal plume in Zhoushan area of the East China Sea

HUANG Qing-hui¹, WU Jia-xue^{1,2}, JIANG Yu-lin¹, LI Jian-hua¹

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Center for Coastal Ocean Science and Technology Research, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In the summer of 2007, one cruise survey on terrigenous chromophoric dissolved organic matter (CDOM) was carried out in the Zhoushan sea area of the East China Sea. Fluorescence intensities at the excitation wavelength 370 nm /the emission wavelength 460 nm and absorption coefficients at the wavelength 355 nm were determined, which represented terrigenous CDOM concentrations. Fluorescence indices were also measured as the indicator of CDOM sources. The results show that CDOM concentrations roughly tend to decrease in the direction from the land to the sea, but there is some phenomenon of vertical jump. High concentrations of CDOM in the surface water were observed at some sites of the northeast of the Zhoushan sea area from time to time, but they showed a great variability, which suggesting that the waters might be subject to the impact of estuarine plume of the Changjiang River. It is found at a continuous observation station that the concentrations of CDOM at the low tide are often higher than those at the high tide. During the mixing process between river water and seawater, the CDOM concentrations and light absorption coefficients at 355 nm have a significant negative linear relationship with the salinity. That is to say, CDOM takes on the conservative behavior in general. However, CDOM concentrations are significantly lower than the theoretical dilution values in the low salinity zone, indicating a non-conservative removal behavior of CDOM in the suspended sediment front. The fluorescence indices are almost fixed at 1.50 in most of water samples with the salinity between 24 and 31, indicating that CDOM can be dominated with terrigenous sources. However, the fluorescence indices vary from 1.70 to 1.90 and above in low salinity (<24) zone, indicating that CDOM can be dominated with marine sources; it is related to the significant removal of terrigenous fractions of CDOM in this zone with low salinity and high turbidity. These results prove that terrigenous organic matter can be used as a good tracer and indicate the variability of water quality in the coastal plume.

Key words: terrigenous dissolved organic matter; absorption coefficient; fluorescence index; water mass; estuarine front; East China Sea