

长江口及邻近海域有色溶解有机物 (CDOM) 的光学特性

朱伟健, 沈芳*, 洪官林

(华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: CDOM 吸收特性是河口海岸水色遥感的重要研究内容. 利用 2008 年 8 月和 2009 年 5 月两航次的测量数据, 对长江口及其周边海域 CDOM 的光学特性和混合行为进行研究. 2008 年航次中 CDOM 吸收系数 $a_g(440)$ 范围是: $0.20 \sim 0.73 \text{ m}^{-1}$, 2009 年其范围是: $0.20 \sim 0.77 \text{ m}^{-1}$. 幂函数模型模拟 CDOM 吸收光谱的精度比指数模型的更高, 更适于拟合 CDOM 吸收光谱. 幂函数模型计算结果显示, 黄色物质光谱斜率变动范围在 2008 年航次中介于 $5.10 \sim 7.90$ 之间, 在 2009 年航次介于 $2.95 \sim 6.11$ 之间. 2 个航次的 CDOM 吸收系数最大值都出现在最大浑浊带内. CDOM 吸收系数和光谱斜率值在河口内外差异明显, 最主要的原因是受到最大浑浊带的影响. 在河口区域, 河口水层垂向混合过程显著时 CDOM 趋于空间均匀分布, 但是在其他时刻基本遵循保守混合过程, 受河口区域水体交换频繁的影响, 光谱斜率值 S_{g2} 与 $a_g(440)$ 之间不存在显著相关关系. 在口外海域, CDOM 浓度除了受到陆源输入影响以外还受现场生产的影响, S_{g2} 与 $a_g(440)$ 之间存在显著负相关关系. 由此可见在长江口复杂物理化学和水文环境影响下, 黄色物质的光学特性和混合行为在河口内外有非常巨大的差异.

关键词: 黄色物质; 有色溶解有机物; 混合行为; 吸收系数; 光谱斜率

中图分类号: X122 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2292-07

Optical Characteristics of Colored Dissolved Organic Material (CDOM) in Yangtze Estuary

ZHU Wei-jian, SHEN Fang, HONG Guan-lin

(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Absorption property of colored dissolved organic material (CDOM) is one of the most important contents to remote sensing of ocean color in estuarine and coastal areas. In this study, the optical properties and mixing behavior of CDOM in surface water of Yangtze Estuary were discussed according to the two surveys in August of 2008 and May of 2009. Based on the research, the absorption coefficient and spectral slope were discussed. It was found that in summer of 2008 CDOM absorption coefficients at 440 nm [$a_g(440)$], ranged from 0.20 m^{-1} to 0.73 m^{-1} , while the coefficients in 2009 varied between 0.20 m^{-1} and 0.77 m^{-1} . Statistics showed that the power function model fitted the best in the regression analysis of CDOM absorption spectral. The spectral slopes (S_{g2}) of CDOM calculated by the power function model ranged from 5.10 to 7.90 in Summer of 2008 and from 2.95 to 6.11 in Spring of 2009. The highest absorption coefficients of two cruises appeared both in the south passage of the Yangtze Estuary. The absorption coefficient in surf water was observed varied tremendously in the estuary and the offshore area. And the main reason is affected by the turbidity maximum zone. It is observed that the absorption coefficients of CDOM tended to a homogeneous distribution whilst the layers of water mixed tempestuously, but otherwise it always showed a conservative mixing behavior. Because of the frequent mixture, there is not assured correlativity between S_{g2} and $a_g(440)$. In the offshore area of Yangtze Estuary, the effecting of local production cannot be negligent, which differed from the estuary area. Yet when the hydrological environment was relatively stable, the negative relationship between them was very clear. In conclusion, the optical properties and mixing behavior of CDOM had showed tremendous different characteristics from inside the estuary to outside the estuary because of the influence of complex physical, chemical and hydrology conditions.

Key words: yellow substance; colored dissolved organic material (CDOM); mixing behavior; absorption coefficient; spectral slope

有色溶解有机物 (colored dissolved organic material, CDOM) 或称黄色物质是 II 类水体中重要的水体光学组分, 主要由溶解有机物中在黄光波段吸收较小且呈淡黄色的物质构成. CDOM 在河口地区的浓度比较高, 它是 II 类水体水色遥感 3 个主要的水色成分, 其对于短波长辐射强烈吸收, 对于近岸水体中叶绿素估算、泥沙的反演都具有重要影响.

CDOM 在水体生态系统中也具有独特功能, 既能够吸收对生物体有害的中波紫外辐射 (UV-B)^[1], 又

收稿日期: 2009-12-11; 修订日期: 2010-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40871165); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (40721004); 河口海岸学国家重点实验室科研业务项目 (2008KYYW04&07)

作者简介: 朱伟健 (1986 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为河口海岸水色遥感, E-mail: zwjabcd@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: fshen@sklec.ecnu.edu.cn

能通过光漂白过程分解为小分子物质供给浮游植物利用^[2]. CDOM 在水中常常吸附部分重金属或者有机污染物,而影响到重金属和有机污染物的迁移等过程^[3]. 因此,河口地区 CDOM 研究对于海洋遥感、海洋环境和海洋生物地球化学等领域有非常重要的意义.

长江口属于中等强度的潮汐河口. 口门附近的中浚站多年平均潮差为 2.66 m,最大潮差为 4.62 m,潮差由口门向里逐渐递减,至黄浦江口的吴淞站多年平均潮差降低为 2.21 m^[4]. 长江河口自江苏徐六泾形成三级分汊四口入海的形势. 在长江口,河流入海河道众多,各河道的水动力、悬浮泥沙含量和地形等条件各不相同,并且受强烈的潮汐活动、人类活动和陆源径流输入等因素影响,还有河口区特有的最大浑浊带这一河口“过滤器”^[5]. 最大浑浊带中泥沙含量常常高于上下游河段几倍以至几十倍^[5,6],其特有的物理、化学条件使河口黄色物质的迁移降解过程更加复杂^[7]. 本研究通过 2 个长江口航次(2008 年 8 月和 2009 年 5 月)获得的黄色物质吸收系数及其他环境参数分析黄色物质的海洋光学特性,以期为进一步改进近岸 II 类水体水色遥感生物光学算法和水环境遥感监测理论提供依据.

1 研究区域

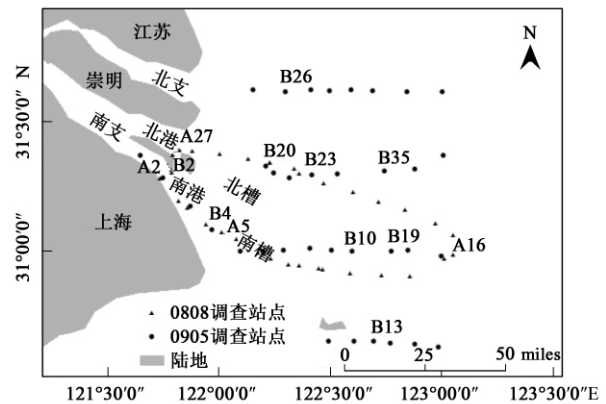
第一航次:2008 年 8 月,在长江口区域沿长江入海方向布设了 2 个断面,共计 30 个采样点. 这些样点大致分布在 121°45'E ~ 123°00'E 和 30°50'N ~ 31°20'N 的范围内. 该航次仅采集表层海水 CDOM 样品,并且全部在现场过滤,其中有 10 组数据无效(A8 ~ A10 和 A12 ~ 18). 分布如图 1 中“0808 调查站点”所示,南断面位于南槽及其外部海域,北断面位于北港及其外部海域.

第二航次:2009 年 5 月,在长江口区域自南向北布置了 4 条断面,共计 35 个采样点. 本航次的 CDOM 样品全部带回实验室测定. 站点分布在 121°45' ~ 123°00'E 和 30°40' ~ 31°40'N 的范围内. 除 6 个站点位于南槽,其余站点均位于口外开阔水域.

2 实验方法

2.1 样品的采集和测定

水样的采集方法参考 NASA 的生物光学调查规范^[8]和国家海洋局 908 专项办公室编制的海洋光学调查技术规程^[9]. 在低真空状态下将样品滤过 0.22



图中三角形代表 2008 年夏季航次测站,共 2 条断面,南断面由 A2 ~ A16 共计 15 个点组成,北断面由 A16 ~ A27 共计 13 个站点组成;图中圆点代表 2009 年春季航次采样站点,其中 B13 ~ B19 和 B26 ~ B35 位于口外,B2 ~ B10 和 B20 ~ B23 位于口内

图 1 长江口采样点位置示意

Fig. 1 Distribution of samples in the Changjiang (Yangtze River) Estuary

μm 的聚碳酸酯滤膜得到 CDOM 样本,部分样品在现场测定,未在现场测定的样品置于棕色玻璃瓶中并保存在 -40°C 的冰柜内. 棕色玻璃瓶预先使用 10% 盐酸浸泡 24 h,烘干后在 450°C 的环境中灼烧 5 h.

现场测定 CDOM 使用的仪器是 Wetlabs 公司的吸收衰减仪(AC-S). 光程是 10 cm,仪器采集 400 ~ 750 nm 范围内 83 个波段的数据. 从 AC-S 的数据可以直接获得吸收系数. 视现场实验条件,可以用过滤后的 Milli-Q 水样制作纯水校正文件(*.wcf),校正仪器偏移量^[10]. 室内测量使用 UV1901 紫外可见分光光度计,测量光程为 10 cm,测量范围为 300 ~ 850 nm. AC-S 与 UV1901 在波长范围、波段数、带宽、中心波长略有差异,一个可用于野外,另一个适用于实验室内使用.

盐度使用 CTD 测定,海水中的总悬浮物质浓度测定参考海洋监测规范第四部分^[11].

2.2 CDOM 数据的温盐校正和散射校正

2.2.1 AC-S 温盐校正

近红外波段的吸收系数受水体温度的影响很大,可以通过公式(1)校正:

$$a'_m = a_m - [\psi_t \times (t - t_m) + \psi_s \times (s - s_m)] \quad (1)$$

式中 a'_m 为仪器原始数据经温盐校正后的吸收系数; a_m 为仪器测量所得的原始水体吸收系数; ψ_t 、 ψ_s 分别为仪器已知参数; t 、 t_m 分别为实测温度和仪器参考温度.

2.2.2 散射校正

在参考波长可溶性物质的吸收和衰减值假设为零,实验中难免会有细颗粒物质的污染影响,Keith等^[12]认为在严格实验控制的基础上还要进行散射校正.通常选择近红外波段为参考,文献[13]中选择750 nm.针对AC-S测定的吸收系数选择748 nm进行散射校正,对于分光光度计测定的数据,研究中选取的是800~850 nm的平均值作为散射校正参考值,并选择850 nm作为参考波长,散射校正参考公式^[14]为:

$$a_m''(\lambda) = a_m'(\lambda) - a_m'(\lambda_{re}) \times \lambda/\lambda_{re} \quad (2)$$

式中 $a_m''(\lambda)$ 表示在波长为 λ 处仪器原始数据经温盐校正和散射校正后的吸收系数; $a_m'(\lambda)$ 指代在波长为 λ 处仪器原始数据经温盐校正后的吸收系数; $a_m'(\lambda_{re})$ 表示波长为 λ_{re} 处仪器散射校正参考波段的吸收系数.

2.3 光谱回归分析和光谱斜率经验值的估算

由于斜率值是以特定波段为参考对吸收光谱进行拟合,所以随着拟合方法(线性/非线性)的不同,其获得的光谱斜率值也有较大差异^[15,16].Markager等^[17]认为CDOM在长波长处的残余吸收并不完全是由于散射所造成的,故使用参数 k 作为背景吸收指标:

$$a_g(\lambda) = a_g(\lambda_0) \times \exp[-S_{g1}(\lambda - \lambda_0)] + k \quad (3)$$

式中 λ_0 是参考波长,一般选择440 nm, $a_g(\lambda)$ 是对应于波长 λ 时的CDOM吸收系数, $a_g(\lambda_0)$ 是参考波长 λ_0 对应的吸收系数, S_{g1} 是吸收系数曲线斜率的经验值, k 表示样品溶液的吸收背景值.曾银东^[15]和Stedmon^[18]等通过比对研究几种拟合方法得出结论,增加 k 值的非线性拟合结果效果比传统不带 k 值的拟合公式更佳.

目前,CDOM光谱模拟研究中应用最广泛的是指数模型及其增加背景值的改进公式.最近的一些研究表明,幂函数模型也是比较好的模拟CDOM光谱吸收的模型.Twatdowskim等^[19]提出幂函数模型可以更好地拟合CDOM吸收光谱:

$$a_g(\lambda) = a_g(\lambda_0) (\lambda/440)^{-S_{g2}} \quad (4)$$

式中 $a_g(\lambda)$ 是对应于波长 λ 时的CDOM吸收系数, $a_g(\lambda_0)$ 是参考波长 λ_0 对应的吸收系数, λ_0 是参考波长, S_{g2} 是吸收系数曲线斜率的经验值.

本研究中的数据来源于2个仪器,因此采用不同的波段进行回归分析.AC-S测定的吸收光谱中没

有440 nm,而只有441.4 nm,故本研究中 λ_0 取441.4 nm,拟合范围为400~600 nm.分光光度计测定的数据回归分析所用的 λ_0 取440 nm,拟合范围为300~600 nm.本研究中采用非线性拟合办法,利用增加参数 k 的指数模型和幂函数模型分别对CDOM光谱吸收模型进行模型计算,通过统计参数比较分析2种模型的精度,并在此基础上讨论长江口及邻近海域CDOM空间分布特征.

3 结果与讨论

3.1 CDOM拟合模型的比较

表1给出了2008年夏季航次和2009年春季航次CDOM吸收光谱拟合所得到的2个模型的统计参数.从表1得知,幂函数模型拟合CDOM吸收光谱的决定系数和 F 值均大于指数模型,均方根误差小于指数模型.部分站点的拟合效果不理想,无论是指数模型或者幂函数模型的拟合效果都不好,这些样品可能受到小颗粒悬浮物的污染而造成测定结果不规律.使用幂函数模型确实有利于提高拟合精度,而且幂函数模型 F 值远大于指数模型.如果纯粹比较拟合精度和均方根误差,幂函数模型略优于指数模型.在精度相同或相差不大的情况下,幂函数模型实用性优于指数模型.从图2可以看出,表层光谱斜率经验值的频数没有呈现正态分布的特征,而是主要在3.5~4.0和4.5~6.0这两个区间内.这个分布特征说明在长江口及邻近海域的表层CDOM光谱斜率经验值没有统一的分布规律,因此,没有固定的光谱斜率经验值可以用于长江口的遥感生物模型模拟CDOM光谱吸收.

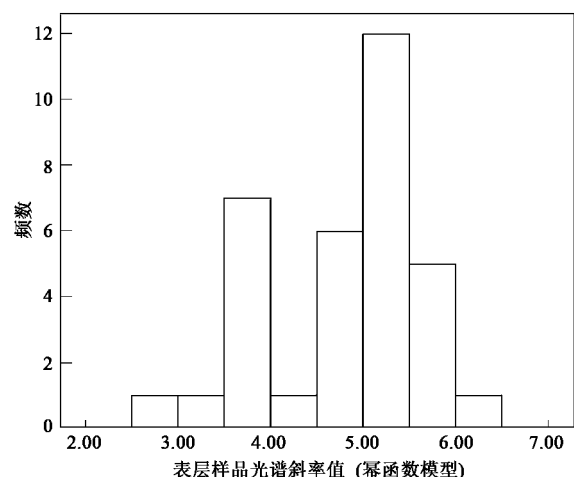


图2 幂函数计算的表层CDOM光谱斜率频数分布
Fig.2 Frequency distribution of surface water spectral slopes of CDOM using the power function model

表1 2种模型统计参数及CDOM光谱斜率对比

Table 1 Comparison between the two models in statistical parameters and CDOM spectral slope values

指数模型	S_{g1} 值/ nm^{-1}	F 值	决定系数	均方根误差
均值	0.0129 ± 0.0002	31415.94 ± 17864.526	0.9825 ± 0.0012	0.06123 ± 0.0024
最大值	0.0183	325662.0792	0.9998	0.1964
最小值	0.0077	2358.78	0.9363	0.0038
标准偏差	0.0025	48145.228	0.0159743	0.0314967
幂函数模型	S_{g2} 值(无量纲)	F 值	决定系数	均方根误差
均值	4.888 ± 0.0813	131591 ± 17864.526	0.9904 ± 0.0009	0.0575 ± 0.0023
最大值	7.898	1676200	0.9999	0.1843
最小值	2.2886	2468.482	0.9328	0.002
标准偏差	1.0879	239011.06	0.011648	0.031176

3.2 长江口 CDOM 吸收系数分布和 CDOM 河口混合行为讨论

国内外的研究格外关注 CDOM 在特定波长(355、440 nm 等)吸收系数与对应盐度的线性关系. 2008 年航次南断面 $a_g(440)$ 与盐度之间的相关系数 $r_1^2 = 0.50$; 北断面 $r_2^2 = 0.92$; 2009 年航次的口内测站二者之间的相关系数 $r_3^2 = 0.78$, 口外部分 $r_4^2 = 0.011$. 经过检验, 0808 南断面和 0905 航次口外的数据中盐度与 $a_g(440)$ 之间没有相关性, 北断面和 2009 年航次的数据显著相关, B4 点受潮流影响 CDOM 浓度明显偏高, 计算相关系数时未计入 0905 航次口内数据集, 嵊泗岛周边海域的测点(B11 和 B12) 受岛上人类活动影响较大, 吸收系数异常偏高.

综合图 3 和表 2 的数据, 从空间分布来分析, 南断面各点 $a_g(440)$ 高于北断面内各站点. 南断面 $a_g(440)$ 范围 $0.30 \sim 0.73 \text{ m}^{-1}$, 而北断面 $a_g(440)$ 范围 $0.47 \sim 0.53 \text{ m}^{-1}$. 总体变化趋势是 $a_g(440)$ 由口内向口外递减, 与盐度的变化趋势相反. 值得注意的是在 2 个航次中, $a_g(440)$ 最高值测站 A5 和 B4 都位于最大浑浊带内, $a_g(440)$ 的数值也很接近, 这个情况说明最大浑浊带是长江口 CDOM 的最高浓度分布区. 由盐度和吸收系数的相关性检验结果看出, 长江口 CDOM 变化趋势复杂, 在不同时空条件下 CDOM 混合特征皆不相同. 南槽(即南断面除 A11 外的各点) $a_g(440)$ 范围 $0.69 \sim 0.73 \text{ m}^{-1}$, 盐度范围 $2.7\text{‰} \sim 17\text{‰}$, 虽然盐度变化很大, 但是各站点吸收系数没有太大差异, 这是造成南断面盐度和 $a_g(440)$ 之间没有相关性的主要原因.

长江口不同时空条件下 CDOM 的分布特征受多种因素的影响: 首先是黄浦江的汇入. 在南槽采样站点的上游, 有黄浦江的汇入, 黄浦江的水质呈 V

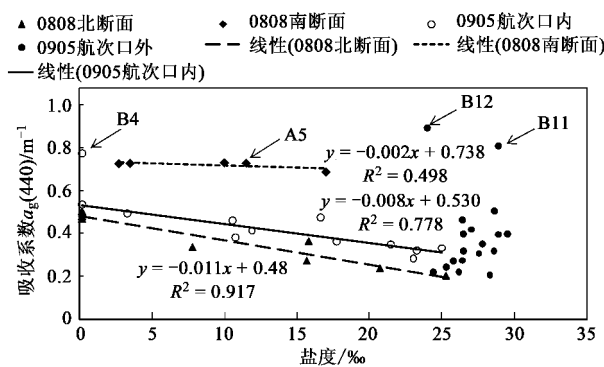
图3 CDOM 吸收系数 $a_g(440)$ 与盐度的关系Fig. 3 Relationship between $a_g(440)$ of CDOM and salinity in the Changjiang (Yangtze River) Estuary

表2 不同航次 CDOM 的 440 nm 吸收系数对比

Table 2 Comparison between the two surveys in CDOM absorption coefficient at 440 nm

项目	2008 年夏季航次	2009 年春季航次
$a_g(440)$ 范围/ m^{-1}	0.20 ~ 0.73	0.20 ~ 0.77
均值/ m^{-1}	0.49	0.37
最高站点	A5	B4
最低站点	A19	B26
盐度范围/‰	0.2 ~ 25.3	0.3 ~ 29.5

类, 属于重度污染, 并且以氮磷营养物为主, 总磷、总氮和氨氮对水质的影响最大^[20], 水体中含有较高浓度的污染物, 其中许多是黄色物质的来源. 由于南槽是长江的主要泄水通道, 所以南槽水体受到黄浦江水体的影响比北港大得多; 其次是河口区底部沉积物间隙水上泛的影响. 在潮汐河口区, 由于径流和潮流的相互强烈作用, 水层结构极不稳定, 垂向混合显著, 全年以部分混合型出现的几率最多^[6]. 特别是在最大浑浊带及其附近水域, 这种垂向湍流混合作用更加明显, 而垂向混合过程对最大浑浊带 CDOM

的输移过程有重要的影响. 在图 3 中南槽测站 a_g (440) 基本没有变化, 说明南槽表层水体在水体交换中, CDOM 吸收系数趋向于空间均匀分布. 在剧烈的水体交换中底部沉积物间隙水中含有的 CDOM 释放至表层, 水底表层沉积物中 CDOM 的相对含量高于上覆水中的含量, 其在化学参数上体现为 DOC 浓度较高^[21], 表层沉积物的再悬浮是近岸水体中 CDOM 的重要来源^[22]. 之前有研究者发现在河口最大浑浊带区域, DOC 有异常高值, Bodineau 等^[23]在对 Seine 河口的研究中发现最大浑浊带, 水底物质的再悬浮作用造成间隙水中的 DOC 释放增加. 王江涛等^[24]在鸭绿江口的研究也发现了最大浑浊带中的 DOC 高值.

黄色物质是水体溶解有机物的一部分, 关于水体溶解有机物在河口地区的混合稀释过程有很多研究. 在世界上许多河口, 如 Humber、Tamar 河口等, 溶解有机物与盐度之间有良好的线性关系. 而在河流入海口比较多的区域(如珠江口), CDOM 与盐度的关系还可能与水情的季节变化有关, Chen 等^[25]在夏季观测珠江口 CDOM 吸收发现, a_g (440) 为 $0.51 \sim 1.42 \text{ m}^{-1}$, S_{g1} 为 $0.013 \sim 0.018 \text{ nm}^{-1}$, 呈非保守混合行为^[25], 这可能与长江口类似, 珠江口入海通道较多, CDOM 在各个河道内稀释混合情况多有差异^[26]. 本研究结果显示, 长江口的 CDOM 混合稀释行为相对比较复杂, 不同的时间和空间条件下呈现不同的变化特征. 在 2008 年 8 月调查期间, 南港水道 CDOM 非保守混合; 北港水道 CDOM 保守混合; 0905 航次口内的数据中 CDOM 呈现保守混合特征. 测点数据在图 3 中“0905 航次口内”稀释直线的两侧均匀分布. 长江口口外的 CDOM 数据在图 3 中分布比较杂乱, 其随盐度的变化特征不明显, 明显不符合保守混合的特征. 口外 CDOM 浓度低于平均稀释线的站点显示了口外的 CDOM 有降解的过程. 根据对应航次实测资料, 长江口口内水体悬浮颗粒物浓度最小值是 0.027 g/L , 最大值是 2.305 g/L , 大多数浓度介于 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/L}$ 之间, 长江口外水体悬浮颗粒物浓度最大值是 0.205 g/L , 最小值是 0.015 g/L , 大多数浓度介于 $0.01 \sim 0.05 \text{ g/L}$ 之间. 由此可见, 长江口内外浊度差异较大, 自然光在水体浊度较高的条件下衰减强烈, 光化学反应相对较弱, CDOM 由口内输运至口外后光降解过程加快, CDOM 浓度降低. 口外 CDOM 高于平均稀释线的数据同时也揭示了口外的 CDOM 有增加的过程. 在开阔海域, CDOM 浓度多受控于浮游植物降解、浮游动物摄食

等现场生产过程^[27]. 朱建荣^[28]的研究结果显示, 在长江口最大浑浊带外 $122.5 \sim 123^\circ \text{E}$ 的条带状区域内, 表层叶绿素浓度明显高于附近海域. 在该海域现场生产成为 CDOM 的主要来源, CDOM 吸收系数明显升高.

从上述研究结果推断, 长江淡水携带的陆源 CDOM 是长江口海域 CDOM 的主要来源, 长江口 CDOM 混合行为受潮汐影响较大. 潮汐活动造成河口水体垂向湍流混合过程显著时, 受底质间隙水的影响, 河口区表层 CDOM 浓度在空间分布趋向均匀, 河口区 CDOM 不遵循保守混合行为. 河口水体垂向混合过程不显著时, 河口区 CDOM 浓度变化的主要因素是咸淡水混合比例, 其基本遵循保守混合行为特征. 在调查期间发现, 长江口外存在 CDOM 源, 在其影响下 CDOM 成分和浓度发生明显变化.

3.3 长江口 CDOM 光谱斜率的空间分布

在 2008 年夏季航次中, 口外区域斜率值普遍高于口内区域. 2009 年春季的调查范围扩大后, S_{g2} 值的分布呈现更多的变化特点, 口内区域 S_{g2} 均值为 5.28, 口外 S_{g2} 变化较大, 最大值是 5.70, 最小值是 2.95. S_{g2} 的变化反映出 CDOM 成分在口外有较大变化. 从图 4 的特征分析, 在 2 个航次中的长江口 S_{g2} 随盐度变化没有明显变化趋势.

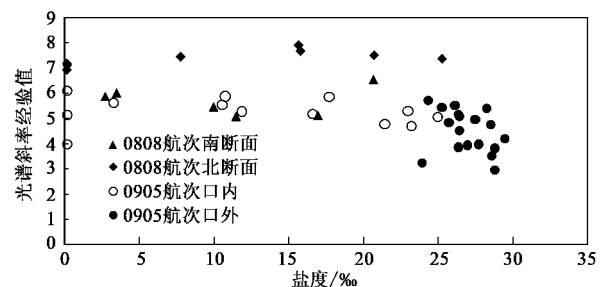


图 4 CDOM 光谱斜率值与盐度的关系

Fig. 4 Relationship between salinity and spectral slope values of CDOM

陆源和海源 CDOM 的变化所引起的胡敏酸 (humic acid) 和富里酸 (fulvic acid) 比值直接决定 S_{g2} 值和 a_g (440) 大小, 用式 (5) 和式 (6) 表示^[29]:

$$S_{g2} = G \left(\delta \left[1 - \frac{\delta c_{f-m}}{c_{h-t} + \delta c_{f-m}} \right] \right) \quad (5)$$

$$a_g(\lambda_0) = F \left(c_{h-t}, \frac{c_{h-t}}{\delta}, 0, c_{f-m} \right) \quad (6)$$

式中 $\delta = c_{h-t}/c_{f-t}$, c_{h-t} 和 c_{f-t} 代表陆源输入的胡敏酸和富里酸的质量浓度; c_{h-m} 和 c_{f-m} 分别代表海源生产的胡敏酸和富里酸的质量浓度. 在陆海源 CDOM 成分

和浓度稳定、海源 CDOM 浓度较低但是以富里酸为主要成分 2 个前提下,上式中 δ 保持恒定, ϵ_{h-m} 忽略为 0, ϵ_{h-t} 与 $a_g(440)$ 之间是正相关关系, $S_{g2} = G(X)$ 为减函数, ϵ_{g2} 和 $a_g(440)$ 之间存在理论上的负相关关系。

根据吸收系数与光谱斜率值的关系将 2009 航次中的数据分为两组(口内和口外)。2008 年夏季航次北断面的 S_{g2} 和 $a_g(440)$ 相关系数平方 $r_1^2 = 0.58$, 2009 年航次口外的相关系数平方 $r_2^2 = 0.76$, 口内的相关系数平方 $r_3^2 = 0.035$ 。2008 年南断面和 2009 年口内的数据都没有相关关系,从空间位置分布分析,这些测站大多数位于河口最大浑浊带范围,在这一区域,河床泥沙再悬浮行为非常明显,水体各层交换频繁,受水底表层沉积物间隙水影响较大,在空间上趋于均匀分布,在图 4 中 0808 航次和 0905 口内的点位并没有明显随盐度上升而产生变化,表现在图 5 上即为在 0905 口内和 0808 南断面的光谱斜率值 S_{g2} 数值变化不大。在上述条件下,式(5)和式(6)的假设不成立,即 δ 不再是常数。陆源 CDOM 的变化使得式(5)不再是减函数,CDOM 在河口区的变化特征不可预测。口外各点都分布在 -10 m 等深线以外,水体交换不频繁,水层相对稳定。口外海域表层海水中 CDOM 一方面来源于河流汇入,另一方面来源于现场生产,陆源输入和海源生产都相对稳定。 δ 为常数,根据式(5)和式(6) S_{g2} 和 $a_g(440)$ 之间存在较好的负相关关系,实验结果和理论研究相符合。

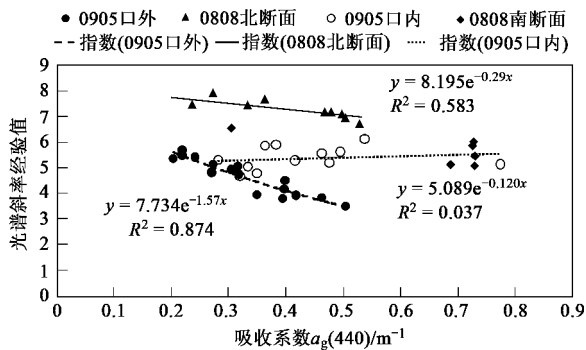


图 5 CDOM 光谱斜率值与吸收系数 $a_g(440)$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $a_g(440)$ and spectral slope values of CDOM

长江口口外海域,CDOM 来源相对稳定, S_{g2} 与 $a_g(440)$ 存在明显的负相关关系。在长江口口内,黄色物质的来源复杂,沿江支流的汇入(如黄浦江)和潮汐活动造成的底部沉积物间隙水影响,使得 CDOM 吸收系数和 S_{g2} 值的关系随时间推移呈现出

不确定性,现阶段只能分区域分时段研究两者函数关系。需要在今后的研究中收集更加详尽的数据来分析讨论长江口各入海通道及邻近海域的黄色物质变化特征。

4 结论

(1) 使用幂函数模型拟合 CDOM 吸收光谱优于带参数 K 的指数模型,幂函数模型回归拟合 CDOM 吸收光谱准确性稍高但是易用性优于指数模型,通过对于光谱斜率的频数统计分析得知在长江口海域 S_{g2} 的变化范围较大,没有固定数值可以直接应用于遥感生物模型模拟 CDOM 光谱吸收。

(2) 长江口表层 CDOM 浓度受潮汐活动影响显著。河口水层垂向混合过程显著时河口区 CDOM 吸收系数趋于空间均匀分布,在其他时候长江口 CDOM 呈现保守混合行为,在长江口外临近海域表层 CDOM 除陆源输入外还受到现场生产的影响。长江口各入海通道之间和长江口外海域 S_{g2} 数值存在较大差异,长江口 CDOM 来源复杂,不但受到陆源河流输入的影响,而且还有最大浑浊带底质间隙水和浮游生物现场生产的作用。

(3) 最大浑浊带特殊水文生化条件等对黄色物质的空间分布有重大影响。河口最大浑浊带区域水体交换频繁, S_{g2} 与 $a_g(440)$ 之间不存在显著相关关系,在长江口外海域水文环境相对稳定, S_{g2} 与 $a_g(440)$ 之间存在显著负相关关系。

参考文献:

- [1] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreaction in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(6): 1307-1316.
- [2] Kieber D J, Daniel J, Mopper K. Photochemical source of biological substrates in seawater: Implication for carbon cycling [J]. *Nature*, 1989, **341**: 637-639.
- [3] Lou T, Xie H X, Chen G H, et al. Effects of photodegradation of Dissolved organic matter on the binding of benzo (a) pyrene [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(7): 1204-1211.
- [4] 陈吉余,沈焕庭,恽才兴,等. 长江河口动力过程和地貌演变 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [5] 沈焕庭,潘定安. 长江河口最大浑浊带 [M]. 北京: 海洋出版社, 2001. 1-11.
- [6] 沈焕庭,贺松林,茅志昌,等. 中国河口最大浑浊带自议 [J]. *泥沙研究*, 2001, **2**(1): 123-129.
- [7] Goni M A, Cathey M W, Kim Y H et al. Fluxes and sources of suspended organic matter in an estuarine turbidity maximum region during low discharge conditions [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, **63**(4): 683-700.

- [8] Mueller J L , Fargion G S , McClain C R , *et al.* Ocean optics protocols for satellite ocean color sensor validation , revision 4 , volume IV : Inherent optical properties : Instruments , characterizations , field measurements and data analysis protocols [S]. NASA/TM-2003-211621 /Rev4-Vol. IV .
- [9] 国家海洋局 908 专项办公室 , 海洋光学调查技术规程 [M]. 北京 : 海洋出版社 , 2006 . 11-12 .
- [10] 韩宇超 , 郭卫东 , 程远月 . 海洋 CDOM 光吸收研究中若干问题的探讨 [J]. 台湾海峡 , 2005 , 24 (3) : 289-298 .
- [11] GB 17378.4-1998 . 海洋监测规范第四部分 : 海水分析 [S].
- [12] Keith D J , Yoder J A , Freeman S A . Spatial and temporal distribution of colored dissolved organic matter (CDOM) in Narragansett Bay , Rhode Island : Implications for phytoplankton in coastal waters [J]. Estuarine , Coastal and Shelf Science , 2001 , 55 (5) : 705-717 .
- [13] 陆晓宁 . 水体遥感实测光谱数据后处理与软件实现 [D]. 南京 : 南京师范大学 , 2006 .
- [14] 马荣华 , 戴锦芳 , 张运林 . 东太湖 CDOM 吸收光谱的影响因素与参数确定 [J]. 湖泊科学 , 2005 , 17 (2) : 120-126 .
- [15] 曾银东 , 商少陵 , 吴璟瑜 , 等 . 非色素物质吸收光谱拟合方法比较 [J]. 厦门大学学报 , 2006 , 45 (3) : 387-391 .
- [16] Blough N V , Del Vecchio R . Chromophoric DOM in the coastal environment [A]. In : Hansell D , Carlson C . (eds .) . Biogeochemistry of marine dissolved organic matter [M]. New York : Academic Press , 2002 . 509-546 .
- [17] 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 .
- [18] Stedmon C A , Markager S , Kaas H . Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters [J]. Estuarine , Coastal and Shelf Science , 2000 , 51 (2) : 267-278 .
- [19] Twardowski S , Boss E , Sakkivan J M , *et al.* Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter [J]. Marine Chemistry , 2004 , 89 (1) : 69-88 .
- [20] 潘孝辉 , 吴敏 , 王悦 . 黄浦江水环境污染风险的模糊数学综合评价 [J]. 四川环境 , 2008 , 27 (6) : 60-63 .
- [21] 林晶 . 长江口及其毗邻海区溶解有机碳和颗粒有机碳的分布 [D]. 上海 : 华东师范大学 , 2007 .
- [22] 程远月 , 郭卫东 , 胡明辉 . 近岸沉积物再悬浮期间所释放溶解有机物的荧光特征 [J]. 地球化学 , 2008 , 37 (1) : 51-58 .
- [23] Bodineau L , Thoumelin G , Beghin V . Tidal time scale changes in the composition of particulate organic matter within the estuarine turbidity maximum zone in the macro tidal Seine Estuary , France : the use of fatty acid and sterol biomarkers [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science , 1998 , 47 (1) : 37-49 .
- [24] 王江涛 , 于志刚 , 张经 . 鸭绿江口溶解有机碳的研究 [J]. 青岛海洋大学学报 , 1998 , 28 (3) : 471-475 .
- [25] Chen C Q , Shi P , Yin K D , *et al.* Absorption coefficient of yellow substance in the Pearl River Estuary [J]. SPIE , 2003 , 4892 : 215-221 .
- [26] Chen Z Q , Li Y , Pan J M . The Distributions of the optical properties of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary [J]. Continental Shelf Research , 2004 , 24 (16) : 1845-1856 .
- [27] Hong H S , Wu J Y , Shang S L , *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 .
- [28] 朱建荣 . 长江口外海区叶绿素 a 浓度分布及其动力成因分析 [J]. 中国科学 (D 辑) : 地球科学 , 2004 , 34 (8) : 757-762 .
- [29] 王林 , 赵冬至 , 傅云娜 , 等 . 黄色物质吸收系数 $a_g(440)$ 与斜率 S_g 相关关系 [J]. 大连海事大学学报 , 2007 , 33 (S2) : 179-182 .