迟隆祥,范承飞,陈 岩,等.氨基酸示踪南海东北部溶解有机物的来源与降解状态 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):5062-5070.
Chi L X, Fan C F, Chen Y, et al. Amino acid traced the source and degradation state of dissolved organic matter in the Northeastern South China Sea [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):5062-5070.

氨基酸示踪南海东北部溶解有机物的来源与降解状态

迟隆祥[1,2],范承飞[1,2],陈 岩[2*],张洪海[1,2] (1.中国海洋大学,深海圈层与地球系统前沿科学中心/海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100；2.中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 266100)

摘要：于 2023 年 9 月调查了南海东北部海域海水中总溶解态氨基酸(TDAA)的浓度分布、分子组成并探究了溶解有机物(DOM)的来源及降解状态.结果表明:海水中 TDAA 的浓度范围为 0.37~2.59μmol/L,平均值为(0.78±0.41)μmol/L,TDAA 的水平分布呈现近岸高、远海低的特点,垂直分布呈现表层至底层逐渐降低的趋势.以 D-丙氨酸(D-Ala)作为生物标志物量化细菌源有机物对 DOM 的贡献率(Bacterial-C%),海水中 Bacterial-C%的变化范围为 9.6%~46.2%,平均值为(23.3±8.1)%,其整体呈现近岸低、远海高的趋势.此外,表层海水的降解因子(DI)平均值为(0.5±1.0),而中层海水和底层海水 DI 的平均值分别为(-1.2±0.6)和(-1.3±0.6),表明表层海水的 DOM 相对于中层和底层海水的 DOM 降解程度较低.本研究揭示了南海东北部海域 DOM 的来源及降解状态,为深入理解边缘海生物地球化学循环过程提供了重要的科学依据与数据支持.

关键词：总溶解态氨基酸；细菌贡献；有机物降解；南海
中图分类号：X55 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-5062-09

Amino acid traced the source and degradation state of dissolved organic matter in the Northeastern South China Sea.

CHI Long-xiang[1,2], FAN Cheng-fei[1,2], CHEN Yan[2*], ZHANG Hong-hai[1,2] (1.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Ocean University of China, Qingdao 266100, China；2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China).

China Environmental Science, 2025,45(9)：5062~5070

Abstract：In September 2023, a study was conducted in the Northeastern South China Sea to investigate the concentration distribution and mole composition of total dissolved amino acids (TDAA) in the seawater, as well as the sources and degradation status of dissolved organic matter (DOM). The results showed that the concentration of TDAA ranged from 0.37 to 2.59μmol/L, with an average value of (0.78±0.41) μmol/L. The horizontal distribution of TDAA exhibited a pattern of higher concentrations near the coast and lower concentrations in offshore, while the vertical distribution showed a gradual decrease from the surface to the bottom layer. Using D-alanine (D-Ala) as a biomarker, the contribution of bacterial organic matter to DOM (Bacterial-C%) was quantified. The Bacterial-C% in seawater ranged from 9.6% to 46.2%, with an average value of (23.3±8.1)%, demonstrating an overall trend of lower values near the coast and higher values in offshore areas. Additionally, the mean value of degradation index (DI) in surface seawater was (0.5 ± 1.0), while the average DI values for middle and bottom layers were (−1.2±0.6) and (−1.3±0.6), respectively. This indicates that the DOM in surface seawater was less degraded compared to those in the middle and bottom layers. This study elucidates the sources and degradation status of DOM in the Northeastern South China Sea, providing important scientific insights and data support for a deeper understanding of biogeochemical cycling processes in marginal seas.

Key words：total dissolved amino acids；bacterial contribution；organic matter degradation；South China Sea

氨基酸是海洋溶解有机物(DOM)中生物活性较高的一类有机物,氨基酸的浓度与组成与DOM的来源和转化密切相关[1],同时氨基酸也是海洋中有机碳和有机氮的重要储库.几乎所有构成蛋白质的氨基酸都存在旋光性(甘氨酸除外),按照旋光性可分为L-氨基酸和D-氨基酸.L-氨基酸广泛存在于生物体中是构成多肽和蛋白质的基本单元,D-氨基酸在海洋生态系统中主要构成细菌肽聚糖的复合物,结构稳定不易被降解,可以作为细菌的生物标志物估计细菌有机物对总有机物的贡献[2-3].当细菌对氨基酸进行利用时,一些蛋白质氨基酸如 L-天冬氨酸(L-Asp)和 L-谷氨酸(L-Glu)会发生脱羧反应生成β-丙氨酸(β-Ala)和γ-氨基丁酸(γ-Aba).此外,氨基酸在有机物降解的过程中会被优先利用,因此其在指示有机物的降解状态时具有一定的优势,通过氨

收稿日期：2025-01-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42276042,41876082)
* 责任作者, 博士, yanchen@ouc.edu.cn

基酸占 DOM 的比例以及氨基酸计算的降解因子可以评估 DOM 的降解状态.

南海是西北太平洋最大的半封闭边缘海,其东北部海域因独特的地形地貌与水文特征成为研究海洋生物地球化学过程的典型区域.该区域同时具有陆坡、陆架和海盆等海底地形,兼具边缘海与开阔大洋的性质[4].在动力过程方面,南海东北部受到近岸流系、表层环流、黑潮入侵和中尺度涡等多尺度过程的共同调控,这些过程通过改变营养盐输送及水团结构,显著影响 DOM 的组成与分布特征.尽管近年来有关中国边缘海氨基酸的分布特征及其对有机物的指示研究已取得一定进展[5−9],但针对南海东北部区域,从氨基酸分子层面系统解析 DOM 的降解状态以及来源特征的研究较为缺乏.本文通过测定南海东北部海水中总溶解态氨基酸(TDAA)的分布与组成,结合同步观测环境参数探究南海东北部 DOM 的降解状态,以 D−氨基酸为生物标志物探究细菌对 DOM 的贡献,本研究为深入理解 DOM 的生物地球化学循环提供一定的科学依据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

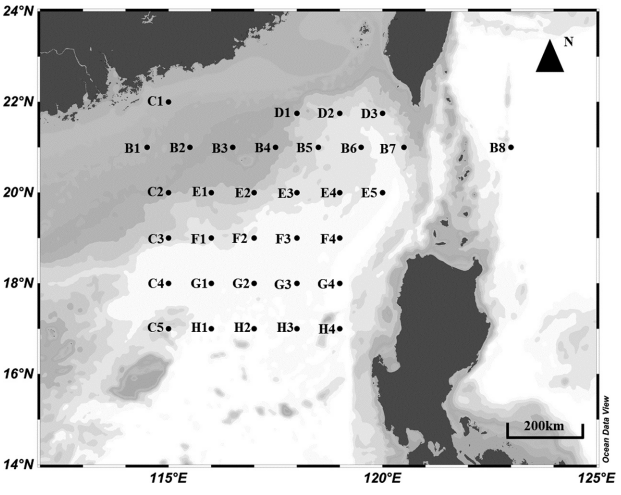


图 1　2023 年南海东北部海域采样站位

Fig.1　Location of sampling stations in the Northeastern South China Sea in 2023

于 2023 年 8~9 月,搭载“东方红 3 号”科考船对南海东北部以及吕宋海峡海域共 33 个站位采集表层海水样品(图 1),同时在 B 断面(B1~B8 站位)采集中层(1000m)和底层(距海底 5m)样品.各站位使用 CTD 携带的 Niskin 采水器采集海水样品.水文参数如海水温度,盐度在采集海水样品的时同步测量.采集后的海水样品使用铺有 0.7μm 孔径的 47mm Whatman GF/F 滤膜的滤器进行低压过滤,过滤后的海水分装入 60mL 的棕色玻璃瓶中用于海水 TDAA 的测定,装入 40mL 棕色玻璃瓶用于 DOC 的测定,60mL 的 HDPE 瓶中用于营养盐的测定,过滤后的滤膜存于 15mL 的离心管中.上述样品储存于−20℃环境中直至返回实验室进行分析.样品采集所使用的玻璃瓶与玻璃纤维滤膜均预先在 450℃的马弗炉中灼烧过 5h.

1.2　氨基酸测定

海水中 D/L−氨基酸的分析采用 Fitznar 等[10]提出的邻苯二甲醛(OPA)与 N−异丁酰基−L−巯基丙氨酸(IBLC)柱前衍生方法的改进方案[11],具体如下:取 5mL 海水样品于 10mL 安瓿瓶中,加入 5mL 浓盐酸(12mol/L),加入 40μL 0.2% (w/w)的抗坏血酸,充入氮气后在酒精喷灯下密封,于 110℃的烘箱中水解 22h,水解液使用 0.22μm 的针式过滤器进行过滤,取 120μL 过滤后的水解液于玻璃内插管中,使用干式氮吹仪在 N_2 的氛围下干燥后于−20℃保存等待测定.上机测定前加入 120μL Milli−Q 水溶解样品,加入 80μL OPA−IBLC 涡旋混匀衍生 3min 后进样测定,使用 Agilent 1260Infinity Ⅱ高效液相色谱仪,配备 Merck Superspher C18 反相色谱柱(125mm×4mm, 4μm)分析 18 种氨基酸:L−Asp、L−Glu、L−丝氨酸(L−Ser)、L−苏氨酸(L−Thr)、甘氨酸(Gly)、L−丙氨酸(L−Ala)、L−酪氨酸(L−Tyr)、L−缬氨酸(L−Val)、L−甲硫氨酸(L−Met)、L−亮氨酸(L−Leu)、L−苯丙氨酸(L−Phe)、L−异亮氨酸(L−Ile);4 种 D−氨基酸:D−天冬氨酸(D−Asp)、D−谷氨酸(D−Glu)、D−丝氨酸(D−Ser)和 D 丙氨酸(D−Ala)以及 2 种非蛋白质氨基酸 β−Ala 和 γ−Aba.其中样品在盐酸水解过程中部分 L−氨基酸外消旋化为 D−氨基酸,为消除该影响,样品中 D/L−氨基酸浓度需使用 Kaiser 和 Benner 文献中公式进行校正[12].

色谱条件:流动相 A 为 pH=(7±0.05)的 25mmol/L 的醋酸钠缓冲溶液,流动相 B 为 pH=(5.3±0.05)的 25mmol/L 的醋酸钠缓冲溶液,流动相 C 为甲醇,流动相均经过 0.22μm(PALL Supor−200)的聚醚砜滤膜过滤,进样量 50μL,柱温 20℃,荧光检测器激发波长 λex=330nm,发射波长 λem=445nm,流速 0.8mL/min.

分析 D/L 型氨基酸的梯度洗脱程序为:0min 为 91%流动相 A,4%流动相 B,5%流动相 C;48min 为 61%流动相 A,4%流动相 B,35%流动相 C;80min 为 3%流动相 A,38%流动相 B,59%流动相 C;85min 为 21%流动相 A,4%流动相 B,75%流动相 C;90min 恢复初始状态的流动相比例,平衡色谱柱至 95min.根据实验室建立的方法测定 D/L-氨基酸的检出限(0.52~6.18)nmol/L,精密度<2%,及回收率 75.8%~217.5%.

1.3 环境参数测定

溶解有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪(岛津 TOC-V)进行测定[13].以邻苯二甲酸氢钾为标准,采用工作曲线法对海水中 DOC 样品进行定量分析.实验过程中采用 Hansell 实验室提供的低碳水(Low Carbon Water, 2μmol/L)进行空白校正.

营养盐样品采用连续流动分析仪(Seal-AA3)使用比色法测定硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)以及活性磷(SRP)[14].其中溶解无机氮(DIN)为 NO_3^-与 NO_2^-浓度之和.NO_2^-的检出限为 0.003μmol/L,NO_3^-的检出限为 0.02μmol/L,SRP 的检出限为 0.02μmol/L,测定精密度小于 3%.

叶绿素 *a*(Chl-*a*)采用荧光法测定,使用 90%(v/v)的丙酮-水溶液低温萃取 24h,离心后取上清液,使用分子荧光光度计(日立 F-4700)在激发波长 λex=435nm 发射波长 λem=670nm 的条件下检测[14].

1.4 细菌对有机碳的贡献

本研究选取 D-Ala 作为生物标志物,用于计算细菌源有机物对 DOC 的贡献率.该方法基于特征性生物标志物估算细菌源有机物的贡献率,已在 DOM 和颗粒有机物(POM)中得到应用[15].

$$\text{Bacterial-C}(\%)=100\times[\text{Biomaker}]_{\text{sample}}/[\text{Biomaker}]_{\text{bacteria}} \quad (1)$$

式中:$[\text{Biomaker}]_{\text{sample}}$,$[\text{Biomaker}]_{\text{bacteria}}$分别为 D 型氨基酸或其他生物标志物在样品和某种细菌细胞中所占有机碳的含量(50.3nmol/mg C).

1.5 降解状态指示指标

1.5.1 氨基酸的碳归一化产率(TDAA-C%) TDAA-C%可以衡量海洋中有机物的降解状态[16],有机物降解程度越大,TDAA-C%越小.该产率已经广泛应用于 DOM,POM 以及沉积物中[17-20].

1.5.2 降解因子(DI) 通过对氨基酸单体进行主成分分析(PCA),根据 Dauwe 和 Middelburg 提出的公式衡量有机物的降解状态[21].

$$\text{DI}=[(\text{var}_i-\text{AVG}_i)/\text{STD}_i]\times\text{Fac.coef}_i \quad (2)$$

式中:var_i为氨基酸 *i* 的摩尔百分比; AVG_i为氨基酸 *i* 的平均值;STD_i为氨基酸 *i* 的标准偏差;Fac.coef_i为氨基酸 *i* 的系数因子[21-22].当 DI 为负时,绝对值越大,表明有机物的降解程度越高;DI 为正时,数值越大,表明有机物越新鲜.

1.6 数据分析方法

使用 SPSS 27.0 以及 Origin 2021 对本研究数据进行相关性分析,$p<0.05$ 表明显著相关.

2 结果与讨论

2.1 调查区域水文环境特征

南海东北部表层海水温度范围为(28.5~31.1)℃,平均值为(30.2±0.6)℃.盐度的范围为(32.6~34.3),平均值为(33.1±0.3).垂直分布上,温度出现迅速减小后趋于稳定的趋势.盐度从表层至次表层逐渐增大,次表层出现最大值,达到最大值后随着深度增加逐渐减小,最后稳定的趋势.B 断面横跨南海与西北太平洋交界区域,其水文结构呈现出显著的分层特征,断面观测显示,吕宋海峡东侧温跃层厚度较大,西侧温跃层较浅,这种结构差异有利于西侧水体的垂直混合.在 200~300m 的深度内,吕宋海峡东侧出现明显的高盐水舌,同时西侧等盐线呈现显著抬升现象,这些水文特征共同指示了黑潮水对南海东北部的入侵.

根据温盐特征和海水位势密度(σ_0)特征,南海东北部海域的水团结构可划分为 4 个层次[23-24](图 2).在表层水(σ_0<24)中,南海表层水(SSW;温度=20.3~30.4℃,盐度=33.6~34.4)由于受陆地径流输入的影响,相较于北太平洋表层水(NPSW;温度=26.0~29.6℃,盐度=33.6~34.7)呈现低盐的特性.次表层水(24<σ_0<25.5)呈现显著的盐度最大值,这主要归因于黑潮入侵,黑潮水的输入会影响南海东北部海域的温度、盐度以及有机物分布[25].中层水(25.5<σ_0<27)中,北太平洋中层水(NPIW;温度=2.7~14.4℃,盐度=34.2~34.5)与南海中层水(SIW;温度=2.9~10.6℃,盐度=34.4~34.6)相比,具有明显的低盐特性.深层水(σ_0>27)中,北太平洋深层水(NPDW;温度=1.7~2.9℃,盐度=34.6~34.7)与南海深层水(SDW;温度=2.4~2.9℃,盐度=34.5~34.6)的位温和盐度特征高度一致,表明两者在深层发生了充分混合.

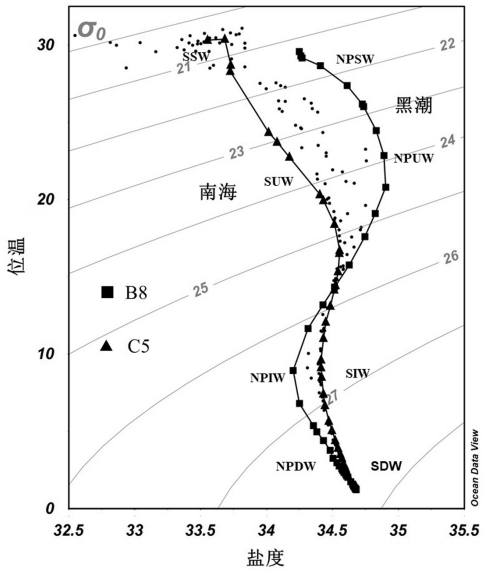


图 2　南海东北部海水位温−盐度点聚图

Fig.2　Temperature−Salinity scatter plot of the Northeastern South China Sea

等值线为 σ_0,单位: kg/m^3,以 B8 站位代表黑潮水,以 C5 站位代表南海水

Chl−*a* 在南海东北部表层海水中的浓度范围为(0.02~0.14)μg/L,平均值为(0.07±0.04)μg/L. Chl−*a* 浓度分布整体呈现北高南低的趋势,因河流输入大量的营养盐支持浮游植物生产,Chl−*a* 的高值多出现于近岸站位,与其他调查区域相比[5],南海东北部浮游植物生物量较低.DIN 的浓度在表层海水中的范围为(未检出~3.4)μmol/L,平均值为(0.5±0.7)μmol/L,SRP 浓度范围为(未检出~0.1)μmol/L,平均值为(0.03±0.03)μmol/L 南海东北部大部分区域的 DIN 和 SRP 的浓度低于检出限.根据早期的调查[26],南海浮游植物的初级生产力主要受到氮磷的限制.SRP 在南海东北部表层海水的分布较为均匀.DIN 在 B8 站位出现了最高值,该站位的温跃层相较于其他站位出现于较深的水层,而深层丰富的营养盐难以穿过厚的温跃层输送至表层,该站位表层的 DIN 可能来自北赤道流的水平搬运.

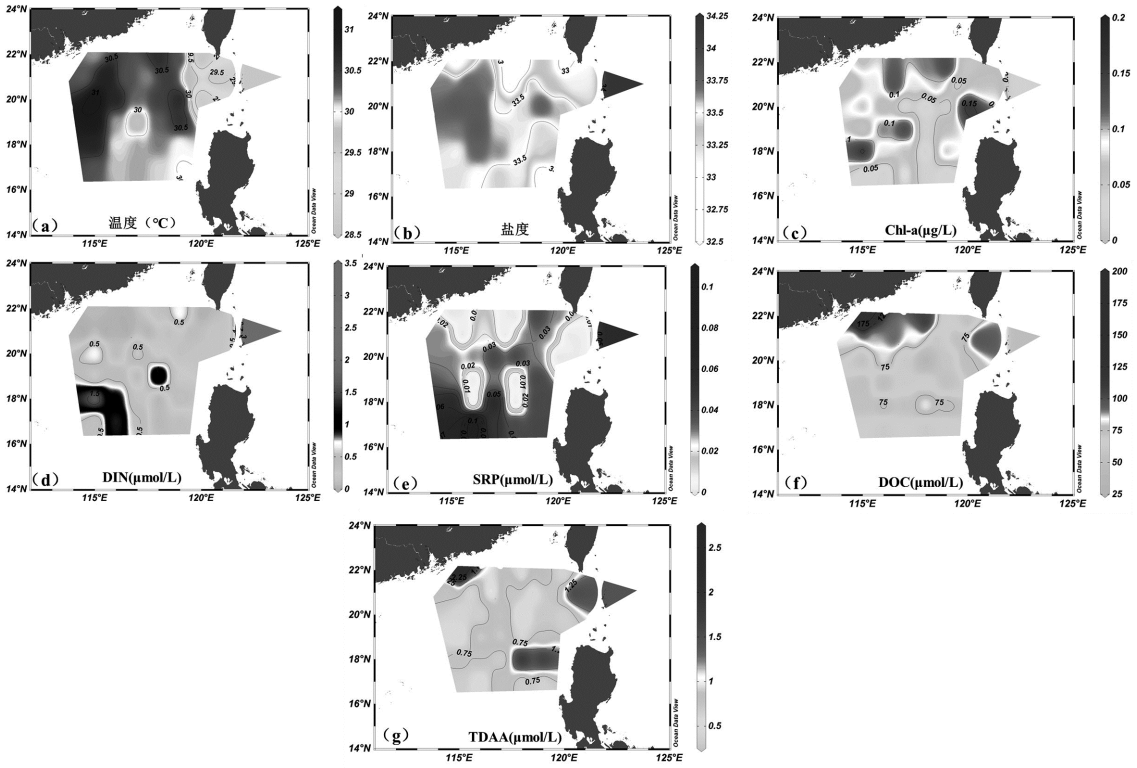


图 3　南海东北部表层海水温度、盐度、Chl−*a*、DIN、SRP、DOC 以及 TDAA 的分布

Fig.3　Distributions of Temperature, Salinity, Chl−*a*, DIN, SRP, DOC, and TDAA in surface seawater of the Northeastern South China Sea

2.2　南海东北部 TDAA 的空间分布及影响因素

南海东北部海域 TDAA 的浓度范围为(0.37~2.59)μmol/L,平均值为(0.78±0.41)μmol/L,与文献中报道的南海北部[11]的浓度相近,略高于东海[5]的浓度,低于南黄海的浓度[27].DOC 的浓度范围为(35.3~199)μmol/L,平均值为(68.9±24.9)μmol/L,表层海水中 DOC 与 TDAA 的分布模式一致,表明二者可能存在相同的来源与调控机制.TDAA 在海洋环境

中的来源主要包括外源输入与内源生产[28],外源输入是指大气沉降及河流输入,内源生产则是海洋浮游生物与微生物代谢与死亡过程中的释放.调查结果表明,TDAA 在南海东北部表层海水的分布呈现出近岸高远岸低的特点.TDAA 的高值集中于珠江口附近,吕宋海峡以及菲律宾岛西部.C1 站位出现了 DOC 以及 TDAA 的最大值,该站位受到珠江冲淡水影响,出现了盐度的低值(小于 33),珠江附近工业发达,人口密集,会产生大量工业以及生活污水,这些污水会携带大量的有机物入海,陆源输入可能是影响南海东北部 TDAA 分布的重要因素之一.出入吕宋海峡的 B7 站位出现了 TDAA 的高值,该处等盐线存在明显的跃升,同时 Chl-*a* 最大层(45m)相较于其他站位出现在较浅的水层,这可能是由于黑潮入侵南海时受到海底地形的影响,致使海水涌升,加强了吕宋海峡附近的水体混合,深层水体中丰富的营养盐抬升至表层,刺激表层浮游植物的生产[29],产生更多的 TDAA.而在 B8 站位存在丰富的营养盐刺激该处浮游植物生产更多的有机物,致使该站位出现 TDAA 的高值.菲律宾岛陆坡西侧 TDAA 的高值,可能受到菲律宾岛河流输入的影响,同时该处中尺度涡频发[30]加强了初级生产力,这些因素共同作用造成该站位表层海水 TDAA 的高值.进一步探究表层海水 TDAA 分布的调控因素,本文对表层海水的 TDAA 浓度与 Chl-*a* 进行相关性分析,结果显示二者存在正相关关系(r=0.50,p<0.05,n=33),表明浮游植物的释放可能影响南海东北部表层海水 TDAA 的分布.

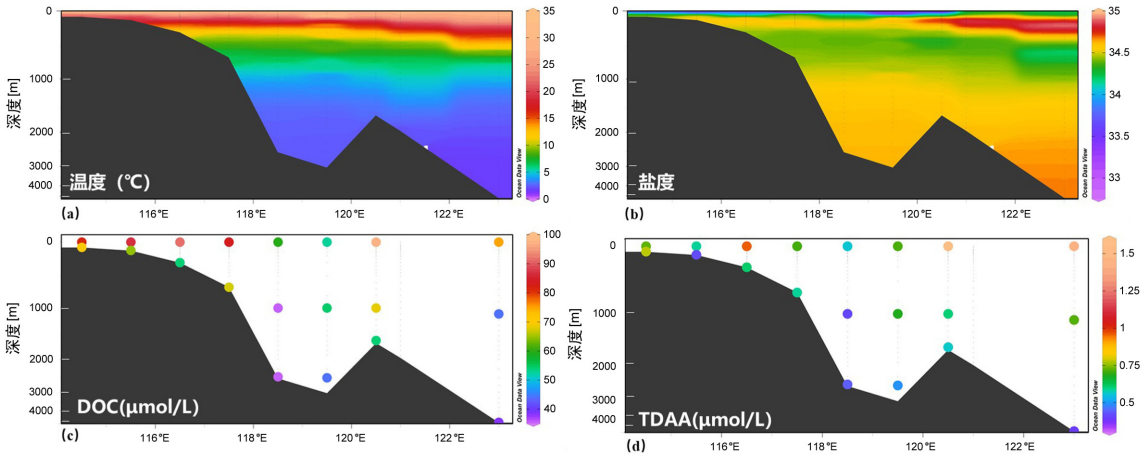


图 4 B 断面温度、盐度、DOC 以及 TDAA 的分布

Fig.4 Distributions of temperature, salinity, DOC, and TDAA in the transect B

垂直分布上,B 断面 TDAA 和 DOC 整体呈现出随深度的增加而减小(图 4),需要注意的是,近岸的 B1 站位表层至底层 TDAA 浓度未见明显降低,由于南海东北部海域光照较强,表层浮游植物的光合作用受到限制,该站位底层 Chl-*a* 浓度较高(0.34μg/L),大量浮游植物以及沿岸流带来的营养盐支持底层有机物的生产.作为 DOM 生物活性较高的有机物,TDAA 的分布受到来源和降解的共同影响,TDAA 在海洋生态系统中的去除途径主要是光降解和生物降解[31],真光层以上 TDAA 的分布受两种降解的共同影响,而真光层以下则以微生物降解为主导.微生物以 TDAA 作为碳源与氮源维持自身的代谢时会转化成自身生物量,D-氨基酸作为其生物标志物势必得到积累,同时微生物对 TDAA 降解时体内的脱羧酶会以蛋白质氨基酸为底物生成两种非蛋白质氨基酸[32].受黑潮水入侵影响的 B7 站位 TDAA 浓度从表层到中层较 B8 降低更为明显,同时 DOC 在该站位中层至底层发生了剧烈变化,Li 等[33]研究发现黑潮水入侵南海时会增加 DOC 的生物降解.通过对南海东北部海水中 TDAA 浓度和 Asp/*β*-Ala、Glu/*γ*-Aba 以及 D-氨基酸摩尔百分比(D-AA%)进行相关性分析(图 5),结果显示 TDAA 与 Asp/*β*-Ala (r=0.78,p<0.001,n=45),Glu/*γ*-Aba (r=0.66,p<0.001,n=45)之间存在显著正相关,与 D-AA% (r=−0.62,p<0.001,n=45)存在显著负相关,表明细菌代谢是影响南海东北部海域 TDAA 分布的重要因素.

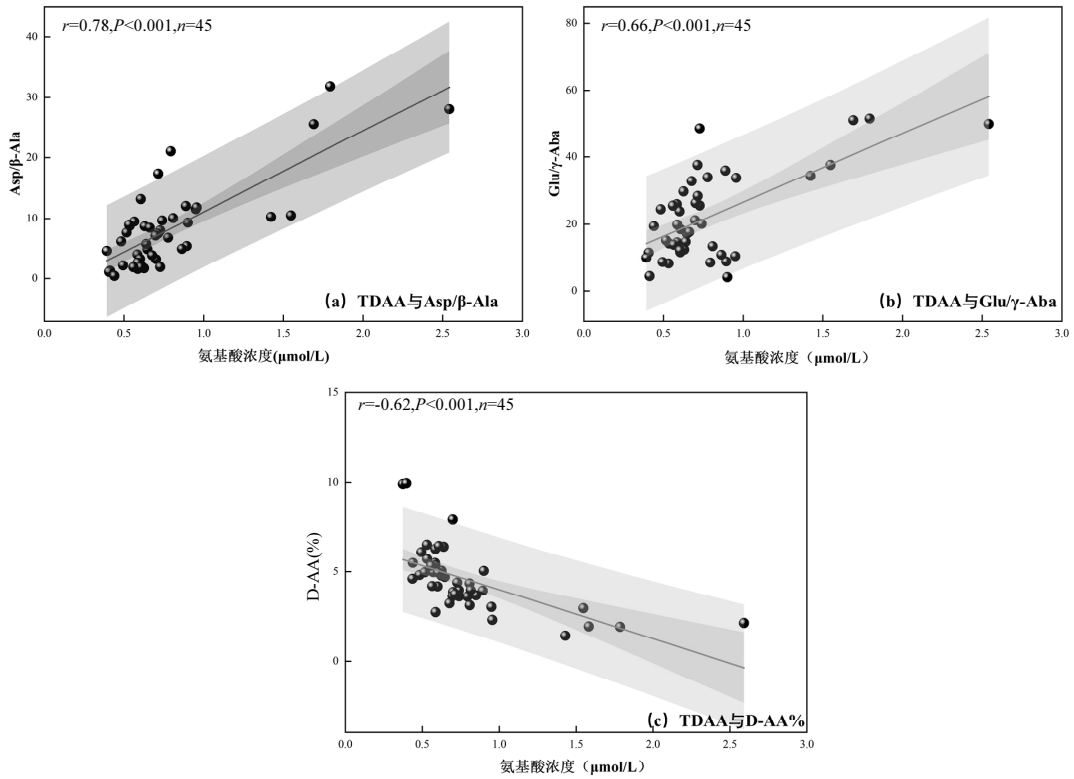


图 5　南海东北部海水 TDAA 浓度与 Asp/*β*−Ala, Glu/*γ*−Aba 及 D−AA%的相关性(*n*=45)

Fig.5　Correlations of TDAA concentration with Asp/*β*−Ala, Glu/*γ*−Aba and D−AA% in the Northeastern South China Sea respectively(*n*=45)

2.3　南海东北部 TDAA 的组成特征

海水中 TDAA 平均物质的量百分含量较高的个体分别为 L−Glu、Gly、L−Ala、L−Ser 以及 L−Asp, 这 5 种 TDAA 占表层海水总 TDAA 的 65%(图 6), 与马尾藻海[17]的结果相同.其中 Gly 分子结构简单生物可利用性较低,相较于其他氨基酸更容易富集[34],另外 4 种氨基酸参与构成藻类细胞中的蛋白质, 藻类在代谢时会释放这些 TDAA,藻类死亡时异养细菌对其进行分解也会释放这些 TDAA.调查结果显示, D−氨基酸和非蛋白质氨基酸的含量低于 L−氨基酸,表层海水中各 D−氨基酸的物质的量百分含量分别为: D−Asp=1.9%、D−Glu=0.9%、D−Ser=0.3%和 D−Ala= 1.1%,2 种非蛋白质氨基酸的物质的量百分含量分别为:*γ*−Aba=0.9%和 *β*−Ala=1.4%.本文发现 D−氨基酸(除 D−Ser)和非蛋白质氨基酸的摩尔百分含量随着深度的增加逐渐增大,表明随着深度的增加异养细菌对 DOM 改造程度更深.D−氨基酸主要储存在细菌的肽聚糖中,早期的研究表明[32],细菌受到病毒浸染与原生动物摄食会释放 D−氨基酸,增加海水中的 D−AA%

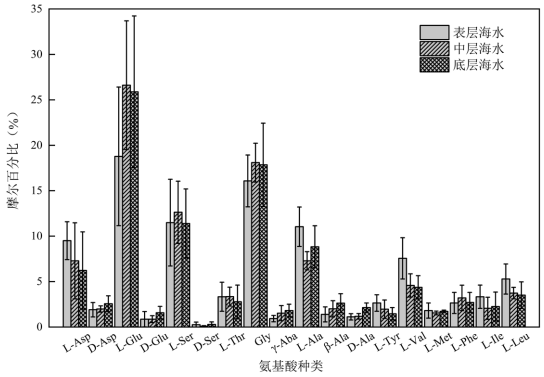


图 6　南海东北部不同水层氨基酸组成摩尔百分比

Fig.6　Mole percentage of amino acid composition in different seawater layers of the Northeastern South China Sea

2.4　细菌对南海东北部溶解有机物的贡献

南海东北部海水中 Bacterial−C%的变化范围为 9.6%~46.2%,平均值为(23.3±8.1)%,与马尾藻海海水中[15]的 Bacterial−C%相近(约 25%).Bacterial−C%整体呈现出近岸低、远海高的分布特征(图 7).近岸区域出现高值可能与珠江不断补充营养盐密切相关, 营养盐促进了浮游植物的生长和繁殖.在浮游植物生长、代谢和死亡过程会释放大量的有机物导致浮

游植物源有机物增加而细菌源有机物贡献相对减少.相比之下,远海区域细菌对有机碳的贡献较大,远海区域营养盐不能及时补充,浮游植物源的有机物贡献减弱,致使细菌源有机物对 DOC 的贡献突出.

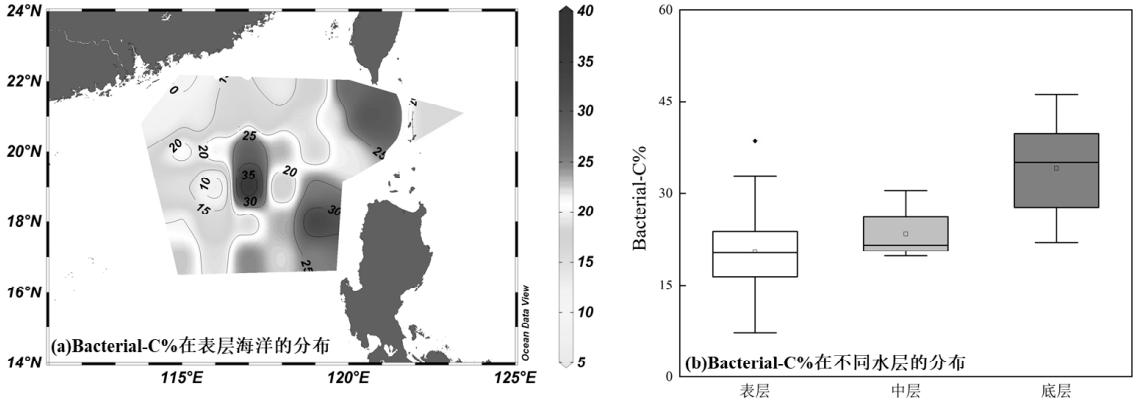


图 7 南海东北部表层海水和各水层中 Bacterial-C%的分布

Fig.7 Distribution of Bacterial-C% in surface seawater and different layers of the Northeastern South China Sea

垂直分布上,细菌源有机物对 DOM 的贡献率分别为:表层=(20.9±6.2)%,中层=(23.3±7.9)%,底层=(34.2±7.7)%.细菌对不同水层的 DOM 贡献不同,表明其对 DOM 的垂向运输具有重要的影响.Shen 等[35]在研究细菌有机物对沉降颗粒物的贡献时指出下沉颗粒物中的细菌源有机物具有多种来源,包括:表层海洋存在的异养细菌,下沉过程中颗粒物上的细菌生长,浮游动物肠道中的细菌以及细菌碎屑的聚集,DOM 来源很大程度上来源于表层海洋沉降的 POM 溶解,这些组分可能是海水溶解态的细菌源有机物的潜在来源.需要注意的是,基于细菌生物标志物估算细菌有机物对总有机物的贡献率时往往会高于细菌细胞计数的结果,因为细菌源有机物主要来源于活细菌与细菌残骸,通常情况下活细菌的生物量从上层海洋至深层海洋呈现显著减少,同时有研究表明深海(>1000m)中仅有 10%的生物标志物与活细菌有关[36],这就使得细菌碎屑是细菌源有机物的主要组成部分.综上所述,全球范围内绝大部分海洋是寡营养的,浮游植物的生产受到限制,这种情况下,细菌对有机物的再矿化作用对寡营养海域浮游植物的生产发挥至关重要的作用.

2.5 南海东北部溶解有机物降解状态

为探究南海东北部 DOM 的降解状态,计算了各站位 TDAA-C%和 DI.结果表明,南海东北部 TDAA-C%的范围为 2.7%~8.7%,平均值为(4.8±1.5)%,TDAA-C%在表层海水的高值出现在吕宋海峡东部以及菲律宾岛的东部(图 8),低值出现在调查区域的西部,本研究海水中 TDAA-C%高于马尾藻海[17]的 TDAA-C%(1.6%)和日本海[37]的 TDAA-C%(0.8%),表明南海东北部海域 DOM 的降解程度与其他海域相比降解程度低.DI 的范围为(-2.1~2.0),平均值为(0.0±1.2),表层海水中 DI 低值出现在珠江口附近、中部海盆区以及吕宋海峡.珠江口附近站位出现 TDAA 高值但其 TDAA-C%以及 DI 较低,这可能是由于该站位受到陆源有机物输入的影响,陆源有机物被河流输送的过程中经历降解过程,根据 Hou 等[38]的研究,输入南海的陆源有机物大部分在珠江附近发生降解与老化并被埋藏在沉积物中,只有很少一部分被输送到南海.南海东北部的海盆区绝大多数站位的 DI 与 TDAA-C%较低,这是由于南海东北部的表层环流阻碍地表径流向中部海盆输入营养盐,浮游植物受到营养盐的限制,难以持续生产新鲜有机物,异养细菌会在短时间内消耗藻类的有机物转化成难降解的有机物,与之对应 Bacterial-C%在南海东北部的海盆区出现高值.DOM 的降解培养实验表明[39],浮游植物新鲜生产的 DOM 会在几天至几周内被异养细菌利用生产难降解有机物.此外,通过比较发现 DI 值与 TDAA-C%呈现出不同的分布特征,该现象与 Park 等[40]在日本海的观测结果一致,这可能是由于 DI 和 TDAA-C%对有机物所处的降解阶段灵敏性不同所致[41].Davis 等[41]的有机物降

解培养实验发现 TDAA−C%在培养初期的 30d 内降低了 50%表明 TDAA−C%在指示 DOM 的早期降解较为灵敏,相比之下 DI 值在 DOM 培养初期的较为稳定而在指示 DOM 的降解的中后期较为灵敏,两者的联合应用可提升不同时间尺度 DOM 降解过程的解析精度.

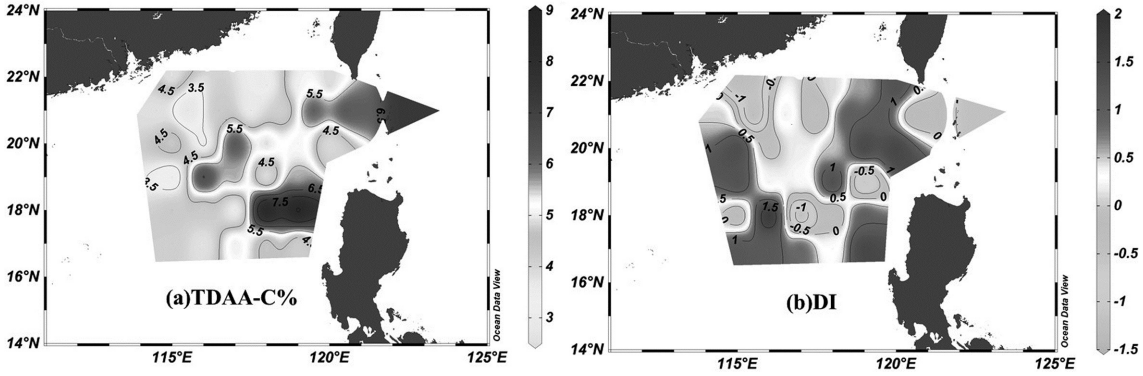


图 8　南海东北部表层海水 TDAA−C%和 DI 的分布

Fig.8　Distributions of TDAA−C% and DI in surface seawater of the Northeastern South China Sea

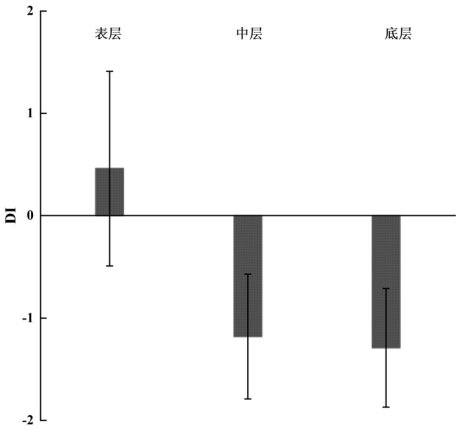


图 9　南海东北部各水层 DI 平均值

Fig.9　The average DI values in different water layers of the Northeastern South China Sea

垂直分布上,DI 与 TDAA−C%均呈现随深度增加而减小,表层海水的 DI 平均值为(0.5±1.0)为正值,表明南海东北部表层海水 DOM 为新鲜有机物,中层与底层的 DI 平均值分别为(−1.2±0.6)、(−1.3±0.6),表明其 DOM 为高度降解的有机物.表层海洋至中层海洋 DI 急剧减小,而从中层至底层 DI 值为负值且趋于稳定(图 9),暗示 DOM 降解主要发生在表层海洋至中层海洋之间,DOM 在海洋中层已经处于高度降解的状态.TDAA−C%在 B5 站位底层(TDAA−C%=5.4%)高于表层(TDAA−C%=4.1%),最近的研究发现[37,40],沉积物−水界面会向底层海水中输入了一些高生物利用性的有机物,为底层海洋微生物维持生命活动提供了必要的营养来源,这会导致底层 TDAA−C%增大,水层的物质交换与微生物群落之间的相互作用影响有机物的降解状态.

3　结论

本研究系统调查了南海东北部海域 TDAA 的浓度分布和组成特征及其对 DOM 来源和降解状态的指示.南海东北部海水中 TDAA 的浓度平均值为(0.78±0.41)μmol/L,TDAA 水平分布呈现出近岸高、远海低的趋势,垂直分布呈现随深度增加逐渐降低的趋势.南海东北部海水中 TDAA 浓度与 D−AA%之间存在显著负相关(r=−0.62,p<0.001,n=45)与 Asp/β−Ala(r=0.78,p<0.001,n=45) 和 Glu/γ−Aba(r=0.66,p<0.001,n=45)比值之间存在显著正相关,表明细菌代谢是影响海水中 TDAA 浓度分布的重要因素.南海东北部海域细菌源有机物对 DOM 的贡献率约为 23%.TDAA−C%和 DI 的垂向递减趋势,均表明表层海水的 DOM 相较于中底层海水的 DOM 降解程度低.

参考文献:

[1] Cowie G, Hedges J. Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures [J]. Nature, 1994,369:304–307.

[2] Tremblay L, Benner R. Organic matter diagenesis and bacterial contributions to detrital carbon and nitrogen in the Amazon River system [J]. Limnology and Oceanography, 2009,54(3):681−691.

[3] Broek T A B, Bour A L, Ianiri H L, et al. Amino acid enantiomers in old and young dissolved organic matter: Implications for a microbial nitrogen pump [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019,247:207−219.

[4] Wang L, Wu S G, Li Q P, et al. Architecture and development of a multi−stage Baiyun submarine slide complex in the Pearl River Canyon, northern South China Sea [J]. Geo−Marine Letters, 2014,34(4):327−343.

[5] Ji C X, Yang G P, Chen Y, et al. Contrast the distribution, transformation, and degradation of dissolved and particulate organic matter in the South Yellow Sea, the East China Sea, and its adjacent Kuroshio Current [J]. Marine Chemistry, 2023,248:104210.
[6] Li X L, Liu Z, Chen W. et al. Production and transformation of dissolved and particulate organic matter as indicated by amino acids in the Pearl River Estuary, China [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2018,123:3523–3537.
[7] Ji C X, Yang G P, Chen Y, et al. Distribution, degradation and bioavailability of dissolved organic matter in the East China Sea [J]. Biogeochemistry, 2019,142(2):189−207.
[8] Ji C X, Chen Y, Yang G. Seasonal Variation, Degradation, and Bioavailability of Dissolved Organic Matter in the Changjiang Estuary and its Adjacent East China Sea [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2021,126(3):e2020JC016648.
[9] Zhang P Y, Yang G P, Chen Y, et al. Temporal and spatial variations of particulate and dissolved amino acids in the East China Sea [J]. Marine Chemistry, 2016,186:133−144.
[10] Fitznar H P, Lobbes J M, Kattner G. Determination of enantiomeric amino acids with high−performance liquid chromatography and pre−column derivatisation with o−phthaldialdehyde and N−isobutyrylcysteine in seawater and fossil samples (mollusks) [J]. Journal of Chromatography A, 1999,832(1/2):123−132.
[11] 陈 岩,杨桂朋,纪崇霄,等.南海北部海水中氨基酸的分布及其对溶解有机物降解行为的指示研究 [J]. 海洋学报, 2017,39(9):58−70.
Chen Y, Yang G P, Ji C X, et al. Distributions of amino acids and their indications for the degradation of dissolved organic matter in the northern South China Sea [J]. Haiyang Xuebao, 2017,39(9):58−70.
[12] Kaiser K, Benner R. Hydrolysis−induced racemization of amino acids [J]. Limnology and Oceanography Methods, 2005,3:318−325.
[13] Spyres G, Nimmo M, Worsfold P J, et al. Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000,19(8):498−506.
[14] Wu J W, Xu F, Liu L, et al. Production, distribution and flux of dimethyl sulfide in the East China Sea and its contribution to atmospheric sulfate aerosols [J]. Environmental Chemistry, 2021,18(6):202−213.
[15] Kaiser K, Benner R. Major bacterial contribution to the ocean reservoir of detrital organic carbon and nitrogen [J]. Limnology and Oceanography, 2008,53:99−112.
[16] Benner R, Amon R M W. The Size−Reactivity Continuum of Major Bioelements in the Ocean [J]. Annual Review of Marine Science, 2015,7(1):185−205.
[17] Liu S, Longnecker K, Kujawinski E B, et al. Linkages Among Dissolved Organic Matter Export, Dissolved Metabolites, and Associated Microbial Community Structure Response in the Northwestern Sargasso Sea on a Seasonal Scale [J]. Frontiers in Microbiology, 2022,13:833252.
[18] Choi H, Yang J E, Kang H, et al. Seasonal dynamics of sinking organic matter in the Pacific Arctic Ocean revealed by nitrogen isotope ratios of amino acids [J]. Marine Chemistry, 253,2023,104252.
[19] Wen Y, Zhang W, Shan B. Amino acids as indicators of seasonal variations in organic matter degradation in surface sediments from a shallow lake [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023,131:1−10.
[20] Wei J E, Chen Y, Zhang N, et al. Variability and composition of amino acids and amino sugars in sediment cores of the Changjiang Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2022,163:104330.
[21] Dauwe B, Middelburg J J. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1998,43(5):782−798.
[22] Dauwe B, Middelburg J J, Herman P M J, et al. Linking diagenetic alteration of amino acids and bulk organic matter reactivity [J]. Limnology and Oceanography, 1999,44(7):1809−1814.
[23] Gao Y, Huang R X, Zhu J, et al. Using the Sigma-Pi diagram to analyze water masses in the northern South China Sea in spring [J]. Journal of Geophysical Research, 2020,125:e2019JC015676.
[24] Deng H X, Huang P, Tanhua T, et al. Observations of the intermediate water exchange between the South China Sea and the Pacific Ocean deduced from transient tracer measurements [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2018,123(10):7495−7510.
[25] Wu K, Dai M, Chen J, et al. Dissolved organic carbon in the South China Sea and its exchange with the Western Pacific Ocean [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2015,122:41−51.
[26] Chen C T A, Wang S L, Wang B J, et al. Nutrient budgets for the South China Sea basin [J]. Marine Chemistry, 2001,75:281−300.
[27] 高新芃,景玉婷,苏荣国,等.南黄海浒苔绿潮暴发区氨基酸时空分布特征 [J]. 中国环境科学, 2021,41(6):2902−2909.
Gao J P, Jing Y T, Su R G, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of amino acids in the green tide outbreak area of Ulva prolifera in the South Yellow Sea [J]. China Environmental Science, 2021,41(6):2902−2909.
[28] Nagata T, Kirchman D L. Release of dissolved free and combined amino acids by bacterivorous marine flagellates [J]. Limnology and Oceanography, 1991,36(3):433−443.
[29] Liu K K, Chao S Y, Shaw P T, et al. Monsoon−forced chlorophyll distribution and primary production in the South China Sea: observations and a numerical study [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2002,49(8):1387−1412.
[30] He Q, Zhan H, Cai S, et al. A New Assessment of Mesoscale Eddies in the South China Sea: Surface Features, Three-Dimensional Structures, and Thermohaline Transports [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2018,123(7):4906−4929.
[31] Amon R M W, Fitznar H P, Benner R. Linkages among the bioreactivity, chemical composition, and diagenetic state of marine dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 2001,46 (2):287−297.
[32] Middelboe M, Jørgensen N O. Viral lysis of bacteria: an important source of dissolved amino acids and cell wall compounds [J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 2006, 86:605−612.
[33] Li X L, Wu K, Gu S, et al. Enhanced Biodegradation of Dissolved Organic Carbon in the Western Boundary Kuroshio Current When Intruded to the Marginal South China Sea [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2021,126(11):e2021JC017585.
[34] Cowie G L, Hedges J I. Digestion and alteration of the biochemical constituents of a diatom (Thalassiosira weisflogii) ingested by an herbivorous zooplankton (Calanus pacificus) [J]. Limnology and Oceanography, 1996,41(4):581−594.
[35] Shen Y, Guilderson T P, Chavez F P, et al. Important Contribution of Bacterial Carbon and Nitrogen to Sinking Particle Export [J]. Geophysical Research Letters, 2023,50(11):e2022GL102485.
[36] Kawasaki N, Sohrin R, Ogawa H, et al. Bacterial carbon content and the living and detrital bacterial contributions to suspended particulate organic carbon in the North Pacific Ocean [J]. Aquatic Microbial Ecology, 2011,62:165−176.
[37] Kim T H, Kim G, Shen Y, et al. Strong linkages between surface and deep−water dissolved organic matter in the East/Japan Sea [J]. Biogeosciences, 2017,14(9):2561−2570.
[38] Hou P, Eglinton T I, Yu M, et al. Degradation and Aging of Terrestrial Organic Carbon within Estuaries: Biogeochemical and Environmental Implications [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(15): 10852–10861.
[39] Shen Y, Benner R. Molecular properties are a primary control on the microbial utilization of dissolved organic matter in the ocean [J]. Limnology and Oceanography, 2020,65(5):1061−1071.
[40] Park H, Kim G, Kim S, et al. Significant benthic fluxes of bioavailable dissolved amino acids to the ocean: Results from the East/Japan Sea [J]. Limnology and Oceanography Letters, 2024,9(1):52−61.
[41] Davis J, Kaiser K, Benner R. Amino acid and amino sugar yields and compositions as indicators of dissolved organic matter diagenesis [J]. Organic Geochemistry, 2009,40:343−352.

作者简介：迟隆祥(2000−),男,山东枣庄人,中国海洋大学化学化工学院硕士研究生,主要从事海洋有机物的研究.cnzzclx@163.com.