

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2021.0028

FENG Lin, XU Jianzhong, ZHAI Lixiang. The evolution characteristics of dissolved organic matter in cryoconite during ablation season on the surface of a typical continental glacier of Tibetan Plateau: a case study at Laohugou Glacier No. 12[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(3):874-884. [冯琳, 徐建中, 翟立翔. 青藏高原典型大陆性冰川表面消融期溶解性有机质演化特征分析——以祁连山老虎沟12号冰川为例[J]. 冰川冻土, 2021, 43(3):874-884.]

青藏高原典型大陆性冰川表面消融期 溶解性有机质演化特征分析 ——以祁连山老虎沟12号冰川为例

冯琳^{1,2}, 徐建中², 翟立翔^{2,3}

(1. 阿坝师范学院, 四川 汶川 623002; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院 冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 冰尘是冰川消融区表面黑色或棕色的球状聚合体, 是冰川表面微生物的主要聚集区, 同时含有丰富的溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM), 在冰川物质能量平衡、生物地球化学循环特别是碳循环中发挥着重要作用。在冰川消融期, 受环境条件和微生物活动水平等方面的影响, 冰川表面DOM的含量是动态变化的。为了研究冰尘中DOM的演化过程, 于2017年7月在青藏高原东北部典型大陆性冰川老虎沟12号冰川消融区表面开展了为期18天的冰尘原位培养实验。结果显示: 培养初期(第0~6天), 冰尘水样中溶解性有机碳(DOC)浓度从 $13.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 显著降低到 $4.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 培养后期(第6~18天), 增加至 $6.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 用特征紫外吸光度 SUVA_{254} 分析培养期间“光-生物”演化过程对DOC吸光性的影响, 结果表明: SUVA_{254} 的值先显著降低后显著升高, 表明长时间的光照和微生物作用导致DOC浓度增加的同时, 具有光吸收作用的化合物含量也显著增加。利用傅立叶离子回旋共振质谱分析DOM的分子组分发现, 整个培养过程中(第0~18天), DOM中多肽类和脂类分子含量明显减少, 不饱和烃类、芳烃类以及多环芳烃类化合物含量增加。分析第0天, 第6天, 第9天和第18天四个培养时段特有DOM分子组成的变化发现, “光-生物”演化过程使得冰尘中DOM的组成不断由脂类和多肽类向不饱和烃类、芳烃类以及多环芳烃类化合物转化。

关键词: 青藏高原; 老虎沟12号冰川; 冰尘; 溶解性有机质; 演化特征

中图分类号: P343.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2021)03-0874-11

0 引言

青藏高原地区是中低纬度山地冰川发育最广泛的地区, 近年来, 随着全球气候持续变暖, 青藏高原地区的冰川正经历着快速的消融退缩^[1]。冰尘是冰川消融区表面暗色物质的重要组成部分, 是由有机物质、无机矿物颗粒和微生物群落相互结合形成的黑色或棕色的球状聚合体^[2]。冰尘广泛存在于冰川消融区表面, 其存在形式主要有两种, 一种是冰尘穴, 是冰川表面充满冰川融水和生物活性沉积物

的圆柱体洞穴; 另一种是冰尘颗粒, 在喜马拉雅冰川和中国西部的山地冰川表面, 冰尘主要以冰尘颗粒的形式存在^[3]。冰尘颗粒的生长具有明显的季节性, 并且具有生长、裂解交替循环的生命周期^[4-5]。在冰川消融期(5—10月), 冰川表面融水丰富, 温度日照适宜, 在微生物的作用下, 消融区表面会形成表面被丝状蓝藻包裹, 内部均匀分布无机颗粒和有机物质的冰尘颗粒^[4,6]; 到冬季(11月—次年4月)由于冰川表面没有融水支持, 部分冰尘颗粒会进入休眠阶段而停止生长, 另一部分冰尘颗粒则会发生裂

收稿日期: 2021-04-09; 修订日期: 2021-05-29

基金项目: 冰冻圈科学国家重点实验室开放基金项目(SKLCS-OP-2020-2); 国家自然科学基金项目(41771079)资助

作者简介: 冯琳, 讲师, 主要从事雪冰化学研究. E-mail: fenglin@lzb.ac.cn

通信作者: 徐建中, 研究员, 主要从事大气化学研究. E-mail: jzxu@lzb.ac.cn

解,裂解形成的碎片在生长期重新发育成新的冰尘^[4]。

冰川表面的微生物群落通过与环境相互作用,对冰川反照率和冰川融化速率存在显著影响^[7-8]。冰尘是冰川表面微生物重要的栖息地^[9-11],冰尘中的微生物群落主要包括藻类、古细菌、细菌、真菌、原生生物和病毒^[11],细菌群落以蓝藻、绿塑菌、变形菌门、拟杆菌门和放线菌门为主^[12]。冰尘中的微生物在利用溶解性有机质(DOM)的同时会不断产生新的DOM^[13]。冰川表面DOM通过冰川融水被重新分配到其他环境,为营养匮乏的冰川环境提供营养和能量来源^[14]。因此,冰尘在冰川物质能量平衡、冰川生物地球化学循环特别是碳循环中发挥着重要作用。有研究表明,在极地冰川表面DOM循环过程中,光化学过程和生物过程之间存在着相互作用的关系^[15]。一方面,光降解可导致DOM完全氧化为CO₂或部分氧化形成新的DOM,导致DOM化学组成发生改变^[16-18];另一方面,冰川表面强烈的紫外辐射会伤害微生物细胞,改变微生物的活动和群落组成^[19],从而显著改变DOM的化学组成^[20]。因此,分析山地冰川表面冰尘中DOM的“光-生物”演化过程对研究消融期山地冰川表面DOM的演化过程至关重要。

DOM作为一类具有复杂组成、结构和环境行为的有机混合物,通常被定义为能够通过孔径为0.45 μm滤膜且可溶于水的碳基有机化合物,是由蛋白质、油脂、类脂、碳水化合物、氨基酸以及有机酸等经过氢键、疏水等作用形成的连续统一体^[21]。冰川中的DOM化学组成丰富(包含有C、N、S和P等营养元素)是冰川表面生态系统中能量循环与物质循环的重要组成部分,与冰川生态系统的营养水平、化学特征以及生态结构等密切相关^[22]。传统的DOM分析方法主要有离子交换树脂法、核磁共振、红外光谱等,这些分析方法尽管能得到DOM的部分生物化学信息,但是存在一定的局限性。随着光谱技术和仪器分析技术的发展,紫外可见吸收光谱、三维荧光光谱由于其高灵敏性、高精度,操作简便等特性,目前被广泛应用于DOM的研究中^[23-26]。另外,在分子层面,傅立叶离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)与电喷雾离子化(ESI)的结合为DOM的分析研究带来了突破性的进展,并已经广泛应用于各类水体中DOM的组成和来源分析中^[27-30],FT-ICR MS的超高分辨率和分子量精确度保证了质谱峰的

有效分辨以及复杂化合物的分子组成确定^[31-32],为分析冰川DOM的组成和来源提供了保障。目前的研究发现,山地冰川表面冰尘和雪冰样品中DOM的主要组成是脂类和蛋白质类物质,来源主要是微生物来源,冰川中的DOM具有很高的生物可利用性^[33-34]。同时冰川表面的消融过程在消融初期会引起冰川表面雪冰中DOM的减少,消融后期引起含N类DOM的增多和富集,消融过程可以显著增加雪冰中DOM的生物可利用性^[35]。但是,目前仍缺乏对山地冰川表面DOM的“光-生物”演化过程的研究,因此本研究通过在老虎沟12号冰川消融区开展光照条件下冰尘的原位培养实验来探讨冰川表面DOM的“光-生物”演化过程,为研究冰川表面DOM的演化过程提供参考。

本研究基于冰尘原位培养实验,结合紫外光谱分析法和电喷雾离子化傅立叶离子回旋共振质谱(ESI-FT-ICR MS)分析法,研究老虎沟12号冰川表面冰尘中DOM的演化过程。本文的主要研究内容是:(1)分析冰尘中DOM的浓度变化和光学性质变化;(2)研究冰尘中DOM的分子组成变化;(3)分析山地冰川表面冰尘中DOM的“光-生物”演化过程。

1 野外实验

1.1 研究区域概况

研究区域选择青藏高原北部祁连山地区老虎沟12号冰川(39°25.7' N, 96°33.4' E, 4 260~5 483 m a. s. l.),位于甘肃省北蒙古族自治县境内。祁连山地区发育有大量的山岳冰川,是我国西北干旱区重要的“天然水库”^[36]。老虎沟12号冰川处于祁连山西段北坡的大雪山地区,由东西两支冰川组成,两支冰川在海拔4 550 m处汇合,是祁连山冰川中最大并且最具代表性的复式山谷冰川。最高海拔5 483 m,末端海拔4 250 m,总长9.7 km,面积20.37 km²,冰储量达1.943 km³,相比第一次冰川编目中1957年的冰川资料,面积缩小了1.54 km²,冰储量减少了0.1816 km³^[37]。老虎沟12号冰川消融区表面冰尘含量丰富且平缓开阔,被视为开展冰川化学和冰川消融研究的理想地点,是进行冰尘原位培养探究山地冰川表面DOM演化过程的理想区域。

1.2 实验设置及样品采集

原位培养实验选择于消融期中期(7—8月)进行,消融期中期冰川表面融水丰富,温度日照适宜,

2.3 ESI-FT-ICR MS 分析测定

2.3.1 固相萃取

样品在进行 ESI FT-ICR MS 分析之前,通过固相萃取对 DOM 进行浓缩并除去无机盐,同时设置和样品处理步骤完全一样的空白样品(超纯水),用于监测处理过程中是否引进外源污染物。固相萃取用安捷伦的 PPL 小柱(500 mg, 6 mL),步骤如下:用三倍柱体积的色谱纯甲醇活化小柱(PPL),再用三倍柱体积的超纯水冲洗柱子,最后用 pH=2 的酸化水冲洗柱子;将样品酸化至 pH=2 左右,然后将约 150 mL 的液体样品以 1 mL·min⁻¹ 的速度缓慢通过活化好的 PPL 柱子,待样品全部通过以后,用 pH=2 的酸化水冲洗柱子 3 次,再用 5 mL 左右的甲醇洗脱柱子,并将洗脱液装于预先清洁好的玻璃小瓶中;最后将装有洗脱液的玻璃小瓶置于氮吹仪上对洗脱液中的 DOM 进行氮吹浓度,直至甲醇被全部吹干,将玻璃小瓶盖好冷藏保存直至上机分析检测。

2.3.2 ESI-FT-ICR MS 分析

将固相萃取的样品用 1 mL 左右的甲醇溶解,通过 ESI 离子源(Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany),ESI 电离源正负离子模式均使用,经过电喷雾离子化的样品进入配有 9.4 T 的 FT-ICR MS (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) 进行分析,质荷比的检测范围是 150~800 Da,谱图叠加 100 次以提高信噪比。信噪比大于 6 的所有质谱峰被导入到 Excel 数据表中,利用美国高磁国家实验室开发的 PetrOrg[™] 软件进行分子式计算^[43]。计算分子式时含有的 ¹²C、¹H、¹⁶O、¹⁴N、³²S、¹³C、¹⁸O 和 ³⁴S 最大原子数分别设定为 30、60、20、3、1、1、1 和 1,含有同位素(例如 ¹³C、¹⁸O 和 ³⁴S)的分子不纳入后续分析。

为了更好的对 FT-ICR MS 的结果进行分析,我们采用 Van Krevelen 图(VK 图)^[44],并计算了芳香性指数(modified aromaticity index, AI_{mod})^[45-46]。VK 图是由分子内 O、C 原子个数比值和 H、C 原子个数比值构成的二维图谱,其中 O/C 的值为横坐标,H/C 的值为纵坐标,主要的生物化学组分(包括脂类、多肽类、不饱和烃类、芳烃类、多环芳烃类和糖类等)都具有特定的 O/C 和 H/C,因此,在 VK 图中每类化合物都有其特定的位置。AI_{mod} 是对 DOM 芳香化程度的一个度量,其计算公式为:

$$AI_{mod} = (1 + C - 0.5O - S - 0.5[N + P + H]) / (C - 0.5O - N - S - P) \quad (3)$$
式中: C、H、O、N、S、C、O 和 S 分别为英文字母对应化学元素的原子个数。

AI_{mod} ≥ 0.5 以及 < 0.67 是芳香类化合物, AI_{mod} ≥ 0.67 则属于多环芳烃类化合物^[45-46]。本研究用到的常见的 DOM 组分的化合物分类方法见下(表 1)^[47]。

表 1 傅立叶离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)分析得到的常见化合物类型分类^[47]

Table 1 The classification method of compound classes used for categorizing FT-ICR MS molecular formulas^[47]

化合物类型	分类标准
脂类	O/C ≤ 0.9, 1.5 ≤ H/C ≤ 2.0, N = 0
多肽类	O/C ≤ 0.9, 1.5 ≤ H/C ≤ 2.0, N > 0
糖类	0.9 ≤ O/C < 1.0, 1.5 ≤ H/C ≤ 2.0
不饱和烃类(低氧碳比)	O/C < 0.5, H/C < 1.5, AI _{mod} ≤ 0.5
不饱和烃类(高氧碳比)	0.5 ≤ O/C ≤ 0.9, H/C < 1.5, AI _{mod} ≤ 0.5
芳烃类	0.5 < AI _{mod} < 0.67
多环芳烃类	AI _{mod} ≥ 0.67

3 结果与讨论

3.1 冰尘中 DOC 浓度和紫外可见吸收光谱变化分析

冰尘的原位培养过程中,随着培养时间的增加,冰尘水样中 DOC 浓度呈现先降低后升高的变化趋势[图 2(a)],新鲜冰尘 DOC 的浓度为 13.41 mg·L⁻¹ (D₀),培养 6 d 后显著降低至 4.47 mg·L⁻¹ (D₆) (P < 0.05),培养 9 d 后升高至 4.95 mg·L⁻¹ (D₉),培养结束持续升高至 6.71 mg·L⁻¹ (D₁₈) (P > 0.05)。培养初期(D₀至 D₆),由于新鲜冰尘中存在大量生物活性高的 DOC,沥出到冰尘水样中被微生物群落快速消耗利用^[48],同时部分 DOC 在强烈的光照作用下发生光降解^[49],导致冰尘水样中 DOC 浓度短期内显著降低。培养中后期(D₆至 D₁₈),冰尘在培养过程中 DOC 生物可利用性逐渐降低,冰尘水环境中沥出的生物活性较低的 DOC 逐渐富集;冰尘中的自养型微生物在适应培养环境后,不断将无机碳转化成有机碳^[19],释放到周围的水环境中,导致培养后期冰尘水样中 DOC 浓度持续升高。

通过对不同培养时间冰尘水样中 DOM 的紫外可见光谱分析发现[图 2(b)],新鲜冰尘(D₀)中的 DOM 在 300~350 nm 范围内有明显的吸收峰,这一吸收峰是类菌孢素氨基酸类化合物(mycosporine-like amino acids, MAAs)的典型吸收峰,MAAs 是生长在紫外线较强环境下的微生物(如:子囊菌类和担子菌类的真菌、蓝藻、异养细菌以及微藻类)产生的一类能保护自身细胞免受紫外线伤害的化合物,

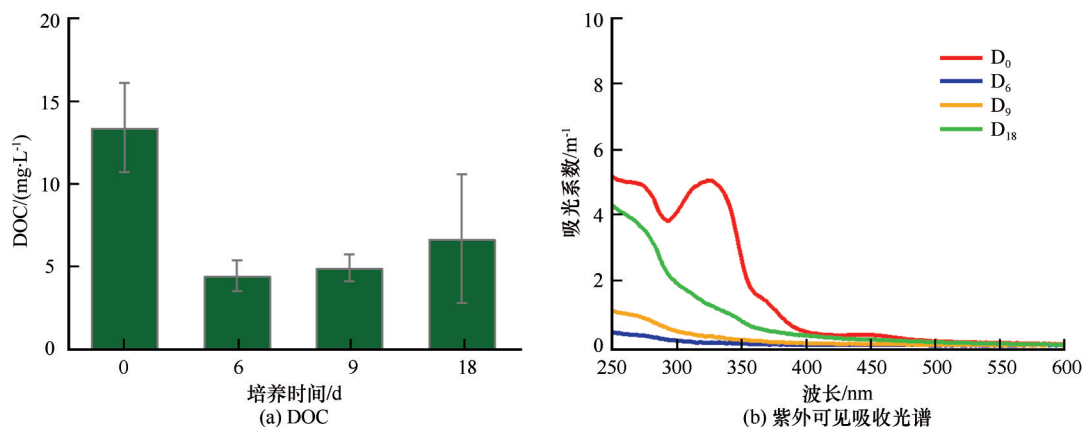


图2 不同培养时间冰尘水样中DOC浓度与紫外可见吸收光谱的变化

Fig. 2 Changes of DOC concentration and UV-Vis absorption spectra in cryoconite water samples under different culture time

在海洋和高海拔地区的湖泊中都有发现^[50-52];培养6 d后,冰尘水样中DOM在300~350 nm范围内的吸收峰消失,仅在250~400 nm处有吸收峰,且吸收值较小;培养9 d后,冰尘水样中DOM在250~400 nm之间的吸收值开始逐渐增加,培养至18 d时,冰尘水样中DOM在250~400 nm的吸收值升高;以上变化趋势表明,培养过程中冰尘水样中具有吸光性的DOM浓度呈现先降低后升高的变化趋势。

分析冰尘DOM的特征紫外吸光度 $SUVA_{254}$ 发现,培养初期,冰尘中DOM的 $SUVA_{254}$ 从 $0.35 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (D_0)显著降低至 $0.08 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (D_6) (表2),培养后期, $SUVA_{254}$ 显著升高至 $0.50 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (D_{18}) ($P < 0.05$),这一变化表明培养后期DOM中具有吸光性的化合物含量显著增加^[42]。光谱斜率的比值 S_R 的数值可以在一定程度上表征有色类DOM的来源, $S_R > 1$ 和表示有色类DOM可能是内源性的DOM,而 $S_R < 1$ 则表示有色类DOM可能是外源性的DOM^[41]。整个培养过程中,冰尘中DOM的 S_R 从 1.93 (D_0)显著降低至 0.57 (D_{18}) (表2),表明DOM的来源逐渐由内源性来源向外源性来源转变。

表2 不同培养时间冰尘水样中DOC、 $SUVA_{254}$ 、 S_R 以及 AI_{mod} 变化分析

Table 2 The DOC concentration, $SUVA_{254}$, S_R and AI_{mod} for DOM samples isolated from cryoconite water samples in different incubation time

培养时间	DOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$SUVA_{254}$ / ($\text{L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	S_R	AI_{mod}
D_0	13.41 ± 2.71	0.35 ± 0.05	1.93 ± 0.03	0.15 ± 0.17
D_6	4.47 ± 0.94	0.08 ± 0.01	0.73 ± 0.07	0.16 ± 0.16
D_9	4.95 ± 0.82	0.19 ± 0.02	0.79 ± 0.02	0.16 ± 0.17
D_{18}	6.71 ± 3.88	0.50 ± 0.16	0.57 ± 0.01	0.20 ± 0.19

3.2 冰尘中DOM分子组成和来源分析

ESI-FT-ICR MS结果显示(图3),老虎沟12号冰川新鲜冰尘中(D_0)DOM的分子组成丰富,主要包含脂类(25.88%)、多肽类(20.11%)、低氧碳比的不饱和烃类(31.83%)和高氧碳比的不饱和烃类(18.12%),同时含有少量的芳烃类(3.34%)、多环芳烃类(0.59%)以及糖类化合物(0.13%) (表3)。按照不同元素组成对冰尘中DOM的分子进行分类(表4),发现新鲜冰尘中DOM的主要分子组成是CHO类分子(39.69%)和CHON类分子(49.30%),同时含有少量的CHOS(7.75%)和CHONS(3.26%)类分子,新鲜冰尘中CHON类分子含量接近50%,说明新鲜冰尘中的DOM具有很高的生物可利用性^[53]。

有研究表明,冰尘是冰川表面微生物重要的聚集区^[9-11],冰尘中微生物群落非常丰富^[11]。结合老虎沟12号冰川新鲜冰尘中DOM脂类(25.88%)和多肽类(20.11%)的含量,以及新鲜冰尘DOM的光谱斜率的比值 $S_R = 1.93$ ($S_R > 1$),说明新鲜冰尘中DOM主要源自冰尘内部的微生物活动^[41,54]。同时,老虎沟12号冰川地处干旱和半干旱环绕区,西边是塔里木盆地的塔克拉玛干沙漠,西南与柴达木盆地毗邻,北部是大面积的戈壁沙漠^[55],因此,陆源性输入也是冰尘中DOM的重要来源,主要体现在新鲜冰尘中含有大量的低氧碳比的不饱和烃类(31.83%)和高氧碳比的不饱和烃类(18.12%),包括木质素以及单宁类化合物^[56]通过风媒或干湿沉降传输到冰川表面。

3.3 冰尘中DOM分子组成演化特征分析

DOM的化学组成在整个培养过程中发生了明显的变化[表3,图4(a)]。从 D_0 至 D_6 ,多肽类化合

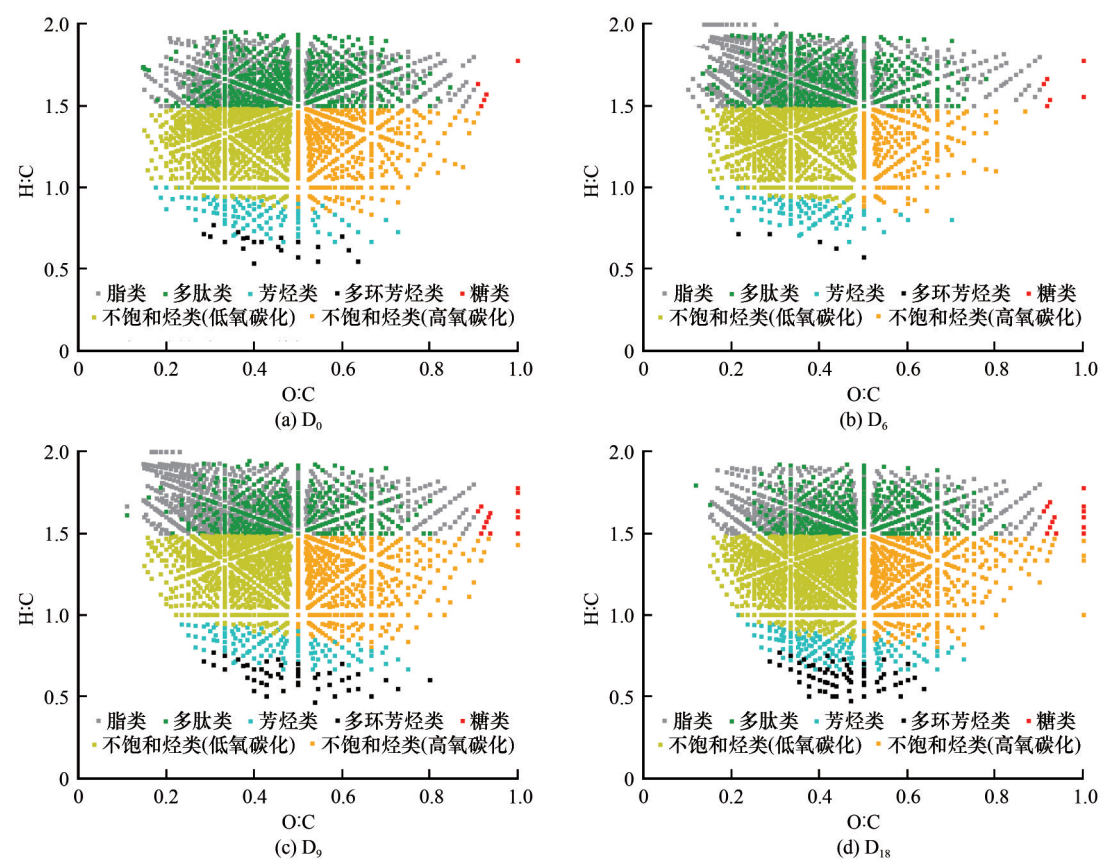


图3 不同培养时间冰尘水样DOM分子的VK图

Fig. 3 Van Krevelen diagrams for the mass spectra of DOM in cryoconite water samples from different incubation time

表3 不同培养时间冰尘水样中DOM的分子数和分子组成(不同化合物)分析

Table 3 The number of total molecular formulas identified, the number and percentage content of molecular formulas assigned to each defined compound class for DOM samples isolated from cryoconite water samples in different incubation time

培养时间	DOM分子数	脂类分子数 (百分含量)	多肽类分子数 (百分含量)	低氧化比不饱和 烃类分子数 (百分含量)	高氧化比不饱和 和烃类分子数 (百分含量)	芳烃类分子数 (百分含量)	多环芳烃类分子 数(百分含量)	糖类分子数 (百分含量)
D ₀	3 714	961(25.88%)	747(20.11%)	1 182(31.83%)	673(18.12%)	124(3.34%)	22(0.59%)	5(0.13%)
D ₆	3 102	1 052(33.91%)	530(17.09%)	1 074(34.62%)	340(10.96%)	95(3.06%)	5(0.16%)	6(0.19%)
D ₉	3 967	1 253(31.58%)	513(12.93%)	1 207(30.43%)	778(19.60%)	155(3.91%)	49(1.23%)	13(0.33%)
D ₁₈	4 500	9 45(21.00%)	574(12.76%)	1 696(37.69%)	940(20.89%)	253(5.62%)	72(1.60%)	20(0.45%)

表4 不同培养时间冰尘水样中DOM平均分子质量和分子组成(不同元素化合物)分析

Table 4 The average molecular weight, the number and percentage content of molecular formulas composed different element DOM samples isolated from cryoconite water samples in different incubation time

培养时间	平均质量	CHO分子(百分含量)	CHON分子(百分含量)	CHONS分子(百分含量)	CHOS分子(百分含量)
D ₀	391.86	1 474(39.69%)	1 831(49.30%)	121(3.26%)	288(7.75%)
D ₆	382.87	1 563(50.39%)	1 244(40.10%)	0(0)	295(9.51%)
D ₉	398.01	1 841(46.40%)	1 541(38.84%)	91(9.29%)	495(12.47%)
D ₁₈	393.25	1 821(40.47%)	2 122(47.16%)	135(3.00%)	422(9.38%)

物的相对含量从20.11%降低到17.09%,高氧化比的不饱和烃类化合物相对含量从18.12%降低至10.96%,芳烃类化合物的相对含量从3.34%降低至3.06%,多环芳烃类化合物相对含量从0.59%降低至0.16%;其他类型的化合物相对含量都有所增加,脂类化合物的相对含量从25.88%增加至

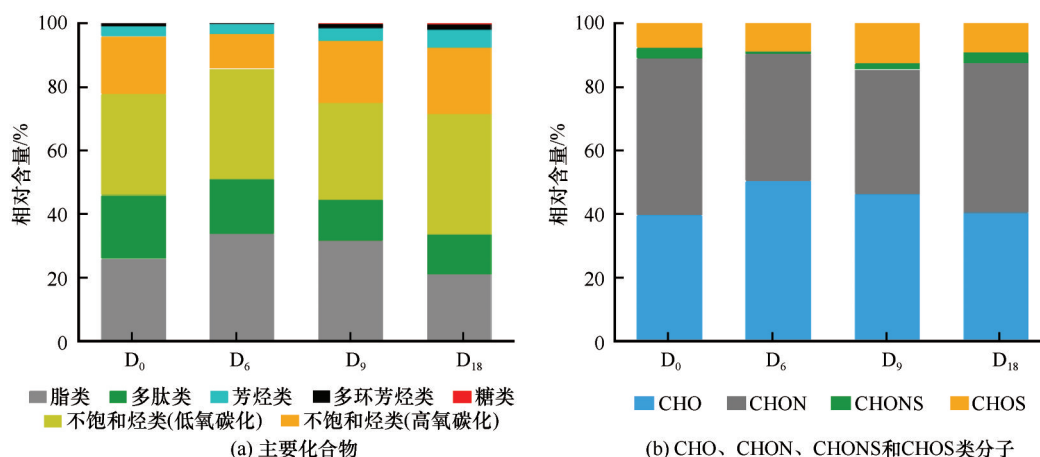


图4 不同培养时间冰尘水样中DOM分子组成分析

Fig. 4 The relative contribution of molecular formulas assigned to each defined compound class (a) and the relative contribution of CHO, CHON, CHOS, and CHONS classes (b) for DOM samples isolated from cryoconite water samples in different incubation

33.91%,低氧碳比的不饱和烃类化合物的相对含量从31.83%增加到34.62%,糖类从0.13%增加到0.19%。以上变化趋势说明在培养初期,生物可利用性高的多肽类分子可以快速被微生物消耗利用,同时光化学过程导致光敏感性强的芳烃类和多环芳烃类化合物相对含量均降低。从D₆至D₁₈,脂类和多肽类化合物的相对含量持续降低,脂类化合物的相对含量从33.91%降低至21%,多肽类化合物的相对含量从17.09%降低至12.76%;其他各类化合物的相对含量均表现为升高的趋势,低氧碳比的不饱和烃类化合物的相对含量从34.62%增加到37.69%,高氧碳比的不饱和烃类化合物的相对含量从10.96%增加到20.89%,芳烃类化合物的相对含量从3.06%增加到5.62%,多环芳烃类化合物的相对含量从0.16%增加到1.60%,糖类化合物的相对含量从0.19%增加到0.45%。有研究表明,具有低AI_{mod}(AI_{mod}<0.5)的不饱和烃类分子可能含有富含羧基的脂环分子^[57],这类分子是一类潜在的难降解化合物,可以通过细菌代谢产生^[58]。Samui等^[59]研究发现,南极冰盖表面冰尘穴中的微生物在光照条件下可以降低甲酸和乙酸的含量,增加乙二酸的含量。结合本研究中DOM分子组成的变化趋势,说明随着培养时间的增加,在光氧化作用和微生物的作用下,随着生物可利用性强的多肽类和脂类分子含量的明显减少,生物活性较低的不饱和烃类、芳烃类化合物和多环芳烃类化合物开始富集,其中高氧碳比的不饱和烃类含量增加最为明显,表明“光-生物”演化过程可以增加DOM分子的氧化程度和

不饱和性。培养过程中冰尘水样中DOM的AI_{mod}从0.15(D₀)显著升高至0.20(D₁₈)($P<0.05$)(表2)很好的印证了这一结论。

随着培养时间的增加,DOM分子中CHO、CHON和CHOS类分子相对含量均发生了变化[表3,图4(b)],CHONS类分子含量较少变化规律不明显。从D₀至D₆,总分子数从3 714减少到3 102,CHO类分子组成从39.69%升高到50.39%,CHOS类分子从7.75%升高至9.51%,CHON类分子则从49.30%减少到40.10%,从D₆至D₁₈,总分子数从3 102增加到4 500,CHO类分子含量从50.39%降低到40.47%,CHON类分子则从40.10%升高到47.16%,CHOS类分子含量变化不大。总体来说,培养初期(D₀至D₆),生物活性较高的CHON类分子含量迅速减少,CHO类分子和CHOS类分子含量增加;随着培养时间的增加(D₆至D₁₈),CHO类分子组成减少,CHON类分子和CHOS类分子组成增加。有研究表明光照条件下微生物活动可以对冰川表面的DOM的分子组成进行修饰,使DOM分子中的N、S、P等元素含量增加^[15]。因此,说明冰尘培养过程中“光-生物”演化过程使得冰尘中CHO类DOM向CHON和CHOS类DOM转化。

为了更好的分析培养过程中DOM分子组成的演化过程,本研究结合四维文氏图对D₀、D₆、D₉和D₁₈四个不同培养时段冰尘水样中相同的DOM分子和不同的DOM分子进行了统计分析(图5),发现有38.24%DOM分子是相同的,说明冰尘中有近40%的DOM分子结构性质较稳定,不易被微生物吸收

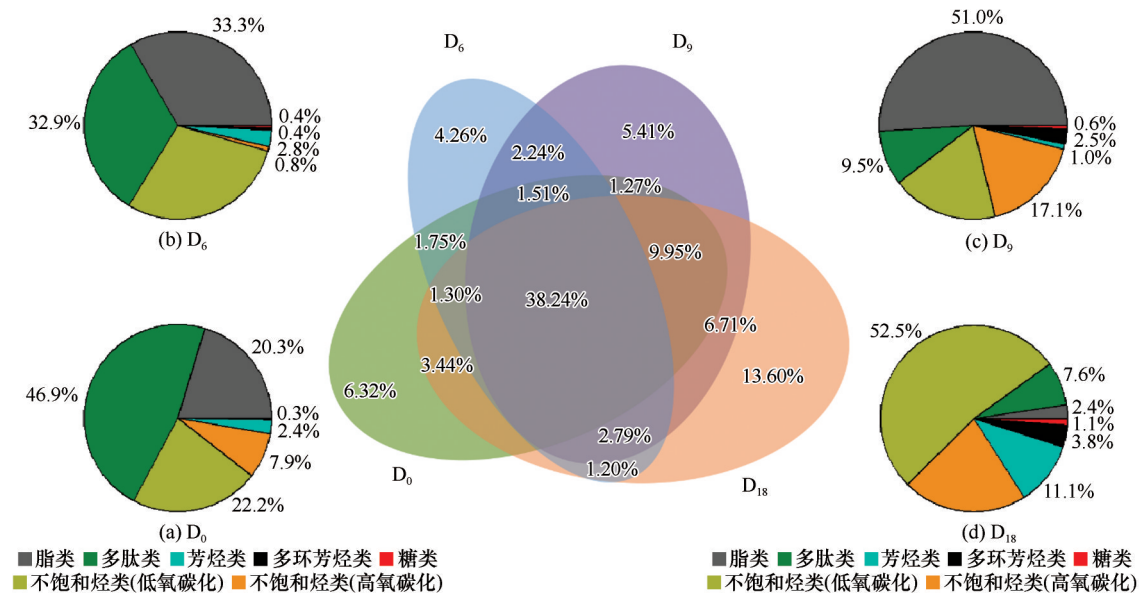


图5 不同培养时间冰尘水样中共有DOM分子和特有DOM分子百分含量及其分子组成分析

Fig. 5 The numbers within the Four-way Venn diagram are the percentage of overlapped component in different incubation time and unique component in each category. The relative contributions of molecular formulas assigned to each defined compound class are shown in unique components in the four pie charts i. e. D_0 (a), D_6 (b), D_9 (c) and D_{18} (d)

利用也不易发生光化学反应。从 D_0 至 D_6 , 冰尘水样中特有的 DOM 分子比例从 6.32% 减少至 4.26%, 培养至 D_{18} , 冰尘水样中特有的 DOM 分子增加至 13.60%, 说明培养过程中不断有新的 DOM 产生。比较不同培养时段样品中特有的 DOM 分子组成发现, 总体而言, 微生物来源的脂类和多肽类分子占比呈降低趋势, 从 67.21% (D_0) 降至 9.95% (D_{18}), 高氧化度的不饱和烃类化合物和低氧化度的不饱和烃类化合物占比均表现为升高的趋势, 高氧化度的不饱和类化合物占比从 7.9% (D_0) 升高至 21.5% (D_{18}), 低氧化度的不饱和类化合物占比从 22.2% (D_0) 升高至 52.5% (D_{18}), 芳烃类化合物和多环芳烃类化合物占比也呈现升高的趋势, 芳烃类化合物占比从 2.4% (D_0) 升高至 11.1% (D_{18}), 多环芳烃类化合物占比从 0.3% (D_0) 升高至 3.8% (D_{18})。以上 DOM 组成变化说明, 培养过程中, “光-生物”演化过程使得冰尘中 DOM 的组成不断由生物活性较高的脂类和多肽类向生物活性较低的不饱和烃类、芳烃类以及多环芳烃类化合物转化。

4 结论

本研究通过冰尘的原位培养实验研究消融期山地冰川表面冰尘中 DOM 的演化过程, 结合紫外可见吸收光谱和电喷雾离子化傅立叶离子回旋共振质谱等分析手段对不同培养时段 (D_0 、 D_6 、 D_9 和

D_{18}) 冰尘水样中 DOM 的浓度、光学性质和分子组成变化做了研究。结果显示从 D_0 至 D_6 , DOC 的浓度从 13.41 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 减少到 4.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 从 D_6 至 D_{18} , DOC 的浓度从 4.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 6.72 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在长期的培养过程中, 冰尘内部微生物活动产生的 DOC 和冰尘本身含有的陆源性 DOC 通过沥出作用不断释放到冰尘水样中, 导致冰尘水样中 DOC 浓度的增加; DOM 的紫外可见光谱变化规律和 DOC 变化一致, 吸光系数在 250~400 nm 表现为先降低后升高的趋势, DOM 的特征紫外吸光度 SUVA_{254} 在培养后期显著增大, 表明培养后期 DOM 中具有吸光性的化合物含量显著升高。

ESI-FT-ICR MS 的结果显示 DOM 的分子组成在培养过程中发生了明显的变化, 结合四维的文氏图分析显示, 四个培养时段的冰尘水样中有 38.24% 的 DOM 分子是相同的, 说明冰尘中有 38.24% 的 DOM 分子结构组成非常稳定, 冰尘水样中特有的 DOM 分子的比例呈现先降低后增加的趋势, 从 6.32% (D_0) 降低至 4.26% (D_6) 然后持续升高至 13.6% (D_{18}), 说明冰尘原位培养过程中在光照和微生物活动的作用下, 不断有新的 DOM 产生。分析每个培养时段特有的 DOM 的分子组成发现, 从 D_0 到 D_{18} , 脂类和多肽类含量从 67.2% 降低至 10.0%, 不饱和烃类含量从 30.1% 升高至 74.0%, 芳烃类含量从 2.4% 升高至 11.1%, 多环芳烃类含量

从0.3升高至3.8%。通过活跃的“光-生物”演化过程,冰尘中DOM的分子组成发生了明显的生物化学演化,从微生物来源的脂类和多肽类分子不断向陆源性的不饱和烃类、芳烃类和多环芳烃类分子演化,在此过程中,DOM的氧化程度和不饱和程度均有所增加。

谨以此文,纪念李吉均院士!

参考文献(References):

- [1] Yao T, Pu J, Lu A, et al. Recent glacial retreat and its impact on hydrological processes on the Tibetan Plateau, China, and surrounding regions[J]. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 2007, 39(4): 642-650.
- [2] Takeuchi N, Matsuda Y, Sakai A, et al. A large amount of biogenic surface dust (cryoconite) on a glacier in the Qilian Mountains, China[J]. *Bulletin of Glaciological Research*, 2005, 22: 1-8.
- [3] Takeuchi N, Li Z. Characteristics of surface dust on Urumqi Glacier No. 1 in the Tien Shan mountains, China[J]. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 2008, 40(4): 744-750.
- [4] Xu Hui, Li Zhongqin, Takeuchi N, et al. Characteristics and formation analysis of cryoconite granules of Yushugou Glacier [J]. *Arid Land Geography*, 2014, 37(3): 429-438. [许慧, 李忠勤, Nozomu Takeuchi, 等. 天山哈密榆树沟冰川冰尘特征及其成因[J]. *干旱区地理*, 2014, 37(3): 429-438.]
- [5] Takeuchi N, Kohshima S, Yoshimura Y, et al. Characteristics of cryoconite holes on a Himalayan glacier, Yala Glacier Central Nepal[J]. *Bulletin of Glaciological Research*, 2000, 17: 51-59.
- [6] Takeuchi N, Nishiyama H, Li Z. Structure and formation process of cryoconite granules on Urumqi Glacier No. 1, Tien Shan, China[J]. *Annals of Glaciology*, 2010, 51(56): 9-14.
- [7] Segawa T, Matsuzaki R, Takeuchi N, et al. Bipolar dispersal of red-snow algae[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [8] Onuma Y, Takeuchi N, Tanaka S, et al. Physically based model of the contribution of red snow algal cells to temporal changes in albedo in northwest Greenland [J]. *The Cryosphere*, 2020, 14(6): 2087-2101.
- [9] Hodson A, Bøggild C, Hanna E, et al. The cryoconite ecosystem on the Greenland ice sheet [J]. *Annals of Glaciology*, 2010, 51(56): 123-129.
- [10] Uetake J, Tanaka S, Segawa T, et al. Microbial community variation in cryoconite granules on Qaanaaq Glacier, NW Greenland [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2016, 92(9): fiw127.
- [11] Kaczmarek Ł, Jakubowska N, Celewicz-Goldyn S, et al. The microorganisms of cryoconite holes (algae, Archaea, bacteria, cyanobacteria, fungi, and Protista): a review[J]. *Polar Record*, 2016, 52(2): 176-203.
- [12] Liu Y, Vick-Majors T J, Priscu J C, et al. Biogeography of cryoconite bacterial communities on glaciers of the Tibetan Plateau[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2017, 93(6): 1-9.
- [13] Bagshaw E A, Tranter M, Fountain A G, et al. Do cryoconite holes have the potential to be significant sources of C, N, and P to downstream depauperate ecosystems of Taylor Valley, Antarctica?[J]. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 2013, 45(4): 440-454.
- [14] Hood E, Battin T J, Fellman J, et al. Storage and release of organic carbon from glaciers and ice sheets[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(2): 91-96.
- [15] Antony R, Willoughby A S, Grannas A M, et al. Photo-biochemical transformation of dissolved organic matter on the surface of the coastal East Antarctic ice sheet [J]. *Biogeochemistry*, 2018, 141(2): 229-247.
- [16] Cory R M, McKnight D M, Chin Y P, et al. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2007, 112(G4): 1-14.
- [17] Larson J H, Frost P C, Lodge D M, et al. Photodegradation of dissolved organic matter in forested streams of the northern Great Lakes region [J]. *Journal of the North American Benthological Society*, 2007, 26(3): 416-425.
- [18] Stubbins A, Spencer R G M, Chen H, et al. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(4): 1467-1477.
- [19] Bagshaw E A, Wadham J L, Tranter M, et al. Response of Antarctic cryoconite microbial communities to light[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2016, 92(6): 1-11.
- [20] Ward C P, Nalven S G, Crump B C, et al. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [21] Leenheer J A, Croué J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. 466* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 18A.
- [22] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M, et al. Watershed glacier coverage influences dissolved organic matter biogeochemistry in coastal watersheds of southeast Alaska [J]. *Ecosystems*, 2014, 17(6): 1014-1025.
- [23] Voisin D, Jaffrezzo J L, Houdier S, et al. Carbonaceous species and humic like substances (HULIS) in Arctic snowpack during OASIS field campaign in Barrow [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117(9): 1-17.
- [24] Domeizel M, Khalil A, Prudent P. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94(2): 177-184.
- [25] Li P, Hur J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [26] Barker J D, Sharp M J, Turner R J. Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system [J]. *Hydrological Processes: an International Journal*, 2009, 23(10): 1487-1500.
- [27] Antony R, Willoughby A S, Grannas A M, et al. Molecular insights on dissolved organic matter transformation by supraglacial microbial communities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4328-4337.
- [28] Chen H, Stubbins A, Perdue E M, et al. Ultrahigh resolution mass spectrometric differentiation of dissolved organic matter isolated by coupled reverse osmosis-electrodialysis from various major oceanic water masses [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 164: 48-59.
- [29] An Y, Xu J, Feng L, et al. Molecular characterization of or-

- ganic aerosol in the Himalayas: insight from ultra-high-resolution mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(2): 1115-1128.
- [30] Marsh J J S, Boschi V L, Sleighter R L, et al. Characterization of dissolved organic matter from a Greenland ice core by nano-spray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Journal of Glaciology*, 2013, 59 (214): 225-232.
- [31] Southam A D, Payne T G, Cooper H J, et al. Dynamic range and mass accuracy of wide-scan direct infusion nanoelectrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry-based metabolomics increased by the spectral stitching method[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(12): 4595-4602.
- [32] Sleighter R L, Chen H, Wozniak A S, et al. Establishing a measure of reproducibility of ultrahigh-resolution mass spectra for complex mixtures of natural organic matter[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(21): 9184-9191.
- [33] Feng L, Xu J, Kang S, et al. Chemical composition of microbe-derived dissolved organic matter in cryoconite in Tibetan Plateau glaciers: insights from Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13215-13223.
- [34] Feng L, An Y, Xu J, et al. Characteristics and sources of dissolved organic matter in a glacier in the northern Tibetan Plateau: differences between different snow categories[J]. *Annals of Glaciology*, 2018, 59(77): 31-40.
- [35] Feng L, An Y, Xu J, et al. Biochemical evolution of dissolved organic matter during snow metamorphism across the ablation season for a glacier on the central Tibetan Plateau[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-10.
- [36] Du Wentao, Qin Xiang, Liu Yushuo, et al. Variation of the Laohugou Glacier No. 12 in the Qilian Mountains[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2008, 30(3): 373-379. [杜文涛, 秦翔, 刘宇硕, 等. 1958—2005 年祁连山老虎沟 12 号冰川变化特征研究[J]. *冰川冻土*, 2008, 30(3): 373-379.]
- [37] Liu Y, Qin X, Chen J, et al. Variations of Laohugou Glacier No. 12 in the western Qilian Mountains, China, from 1957 to 2015[J]. *Journal of Mountain Science*, 2018, 15(1): 25-32.
- [38] Michalzik B, Matzner E. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem[J]. *European journal of Soil Science*, 1999, 50(4): 579-590.
- [39] Singer G A, Fasching C, Wilhelm L, et al. Biogeochemically diverse organic matter in Alpine glaciers and its downstream fate[J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5(10): 710-714.
- [40] Zhang Y, Zhang E, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645-2659.
- [41] 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.
- [42] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (20): 4702-4708.
- [43] Blakney G T, Hendrickson C L, Marshall A G. Predator data station: A fast data acquisition system for advanced FT-ICR MS experiments[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 306 (2/3): 246-252.
- [44] Kim S, Kramer R W, Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(20): 5336-5344.
- [45] Koch B P, Dittmar T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20 (5): 926-932.
- [46] Koch B, Dittmar T. Corrigendum: From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2015, 30(1): 250-250.
- [47] Spencer R G M, Guo W, Raymond P A, et al. Source and biolability of ancient dissolved organic matter in glacier and lake ecosystems on the Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 142: 64-74.
- [48] Zhou L, Zhou Y, Hu Y, et al. Microbial production and consumption of dissolved organic matter in glacial ecosystems on the Tibetan Plateau[J]. *Water Research*, 2019, 160: 18-28.
- [49] Riedel T, Zark M, Vähätalo A V, et al. Molecular signatures of biogeochemical transformations in dissolved organic matter from ten world rivers[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2016, 4: 85.
- [50] Elliott A, Mundy C J, Gosselin M, et al. Spring production of mycosporine-like amino acids and other UV-absorbing compounds in sea ice-associated algae communities in the Canadian Arctic[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2015, 541: 91-104.
- [51] Shick J M, Dunlap W C. Mycosporine-like amino acids and related gadusols: biosynthesis, accumulation, and UV-protective functions in aquatic organisms[J]. *Annual Review of Physiology*, 2002, 64(1): 223-262.
- [52] Mueller D R, Vincent W F, Bonilla S, et al. Extremotrophs, extremophiles and broadband pigmentation strategies in a high arctic ice shelf ecosystem[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, 53(1): 73-87.
- [53] Mann B F, Chen H, Herndon E M, et al. Indexing permafrost soil organic matter degradation using high-resolution mass spectrometry[J]. *PLoS One*, 2015, 10(6): e0130557.
- [54] Antony R, Grannas A M, Willoughby A S, et al. Origin and sources of dissolved organic matter in snow on the East Antarctic ice sheet[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6151-6159.
- [55] Xu J, Wang Z, Yu G, et al. Seasonal and diurnal variations in aerosol concentrations at a high-altitude site on the northern boundary of Qinghai-Xizang Plateau[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 120: 240-248.
- [56] Lu Y H, Li X, Mesfioui R, et al. Use of ESI-FTICR-MS to characterize dissolved organic matter in headwater streams draining forest-dominated and pasture-dominated watersheds[J]. *PLoS One*, 2015, 10(12): e0145639.
- [57] Ward N D, Keil R G, Medeiros P M, et al. Degradation of terrestrially derived macromolecules in the Amazon River[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(7): 530-533.
- [58] Lechtenfeld O J, Hertkorn N, Shen Y, et al. Marine sequestration of carbon in bacterial metabolites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [59] Samui G, Antony R, Thamban M. Fate of dissolved organic carbon in Antarctic Surface Environments during Summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125 (12): e2020JG005958.

The evolution characteristics of dissolved organic matter in cryoconite during ablation season on the surface of a typical continental glacier of Tibetan Plateau: a case study at Laohugou Glacier No. 12

FENG Lin^{1,2}, XU Jianzhong², ZHAI Lixiang^{2,3}

(1. Aba Teachers University, Wenchuan 623002, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Cryoconite is black or brown spherical aggregates on the surface of glacier ablation areas, which is an important sink for microbe and dissolved organic matter (DOM) accumulated in supraglacial environments. Therefore, cryoconite plays an important role in glacier mass and energy balance, and biogeochemical cycle (especially the carbon cycle). During the ablation season, the concentration and characteristics of supraglacial DOM changes dynamically which are influenced by the environmental conditions and microbial activity. This study characterized the evolution of DOM from cryoconite throughout a 18-day *in situ* incubation experiment in the ablation zone of Laohugou Glacier No. 12 and applying comprehensive analyze method as follows: dissolved organic carbon (DOC) analysis, UV-visible spectroscopy (UV-vis) analysis and electrospray ionization coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FT-ICR MS) analysis. The results show that the concentration of DOC in cryoconite water decreased significantly from $13.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $4.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the early incubation (from day 0 to day 6), but then gradually increased to $6.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the late incubation (from day 6 to day 18). The value of SUVA_{254} , which was used to analyze the effect of the coupled ‘photo-biological’ influence on the light absorption of DOC during the incubation period, was also decreased firstly and then increased significantly, indicating both of the concentration of DOM and the content of light absorbing compounds increased during the long-term incubation due to the light and microbial affect. The changes of DOM composition analyzed through ESI FT-ICR MS suggested that during the whole incubation period (from day 0 to day 18) the contents of peptides and lipids were reduced, while the contents of unsaturated, aromatics and condensed aromatics were increased. The changes of unique DOM composition in day 0, day 6, day 9 and day18 revealed that the composition of DOM in cryoconite continuously transformed from aliphatics and peptides to unsaturated, aromatics and condensed aromatics by the coupled ‘photo-biological’ transformation.

Key words: Tibetan Plateau; Laohugou Glacier No. 12; cryoconite; DOM; evolution characteristics

(责任编辑: 张玉兰; 编辑: 庞瑜, 周成林)