

海洋有机物的降解动力学研究

STUDIES ON THE DEGRADATION KINETICS OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE SEA

林荣根

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

这里所指的有机物是海洋中无生命的有机物,活着的有机物如鱼类等不包括在内。实际上它们在海洋中的存在量比无生命的要小得多(只占 2%)^[2]。

海洋中的有机物主要来源于海洋生物的分解、分泌产物以及浮游生物的尸骸、碎屑等,近岸海水中也有河流带入的人造有机物质。海水中的有机物可分为溶解态和颗粒态,它们是以能否通过 0.45 μ m 滤膜来区分的。大洋表层水的溶解有机碳浓度为 0.6~1.0mgC/L,深层水为 0.5mgC/L 左右。颗粒有机物的浓度大约为溶解有机物的 1/10。

由于海水中有有机物的组成十分复杂,只有 10% 的溶解有机物被鉴定出,其余大部分以高分子量和生化稳定性为特征的腐植质形式存在。被鉴定出的有机物主要有碳水化合物、蛋白质、类脂物、脂肪酸、烃类、氨基酸、维生素等^[1]。

降解作用是有机物的最主要的性质之一。近年来,有越来越多的工农业、渔业和生活废水被直接或间接地排放到近海中,这其中含有大量的有机物,这些有机物的排入,轻者加剧水体富营养化,重者直接对生物体产生危害(如有机农药、有毒有机物等)。对大部分有机物来说,降解作用是其退出自然界循环的主要途径,因此,研究有机物在海洋环境中的降解动力学极其重要。

从严格意义上讲,可能不存在不可降解的有机物,只是不同有机物有着各自不同的降解速度。同样的有机物在不同外界条件下,也可以有着非常不同的降解速度^[3]。如悬浮物或沉积物表面的有机物的降解速度可以是它们在深层沉积物中的上百倍^[4]。

海洋中有机物存在 3 种形式的降解:(1)化学降解——有机物质由于化学上的不稳定性而分解;(2)微生物降解——有机物质被环境中的微生物所同化或分解;(3)光化学降解——某些有机物质对光敏感,在遇到一定波长的光时便发生分解。

研究表明,颗粒态有机物的降解速度远大于溶解态的。通常有机碳在表层海水中的降解速度要大于底层海水。

大部分表层颗粒有机物在到达海底以前已经降解,在波罗的海,有人估计沉积物以上 1m 水体中有有机物的含量只有表层的 12% 左右,只代表总的初级生产力的 1.5% 左右^[5]。整个海洋中颗粒有机碳的降解速率估计为 $0.4 \times 10^{-3} \text{mg kg}^{-1} \text{a}^{-1}$ ^[6]。

有机物在降解过程中首先失去氮,然后是磷,最后是氧,因为打破 C-C 键及 C-H 键的活化能比打破 C-N, C-P 及 C-O 键要高几个 kcal/mole^[7]。

一般说来,单一有机化合物的降解动力学比较简单,也比较容易进行研究。极大部分有机物的降解被认为是一级反应^[2]。

研究海洋中有机物降解动力学的方法有现场测定法与实验室模拟法。现场测定法有直接测定有机物在水柱中的变化的,也有通过测定水体中溶解氧、营养盐等的变化然后推算出有机物的降解情况的。实验室模拟法为:取一定量的海水在选定的条件下(温度、氧化还原环境、有菌或无菌、不同营养条件等),在黑暗中(为避免光照引起的浮游植物繁殖和某些光化学反应)进行孵化(Incubation)。定期测量海水中各要素的变化,这些被测要素可以是:颗粒有机碳、溶解态有机碳、三氮、磷、BOD 等。同位素标记法也常被用来进行这类研究^[8]。

温度在有机物降解过程中起着非常重要的作用。根据 Van't Hoff 定律,温度下降 10 $^{\circ}\text{C}$,反应速度应降低 2.5 倍。研究表明有机物在不同温度下降解方式的差别主要表现在实验开始的几天里(这里容易降解的有机物在进行降解)^[2]。

Dufour^[9]发现了如下的温度对降解反应常数影

收稿日期:1995 年 7 月 21 日

响的关系式: $K_e = K_{20^\circ\text{C}} \times 1.047^{(\theta-20)}$ 式中 K_e 为当温度为 θ 时的 K 值, $K_{20^\circ\text{C}}$ 为当温度为 20°C 时的 K 值。

盐类有抑制异养菌活动的的能力。因此海水盐度对有机物的降解也有影响。有机物开始降解时,盐份有降低降解速度的效应,而且盐度越高影响越大。随着降解过程的进行,这种影响越来越小,到 12h 以后基本上就没有影响了。这是由于过一段时间以后异养菌又慢慢地适应了新的环境^[9,10]。

Skopintsev 等^[11]和 Black and Christman^[12]等的研究表明,在好氧与厌氧环境下,有机物的降解速度相差不多。但 Otsuki and Hanya^[13]却发现厌氧条件下,有机物的降解速度慢得多。

前面提到海洋中的有机物是一个非常复杂的混合物,从很容易降解的蛋白质、碳水化合物和脂肪到很难降解的腐殖质。因此,很难用一个简单的一级反应方程来描述海洋中有机物的降解动力学。Jorgensen^[14], Berner^[4], Westrich and Berner^[15]等提出了“multi-G”理论。他们假定有机物由不同类型的,具有不同降解速度的有机化合物组成。每一类型的有机物遵循一级降解动力学(反应常数为 K_i)。总的有机物(G)是各不同类型的有机物 G_i 之和:

$$G = \sum_{i=1}^n G_i \quad (1)$$

$$\frac{dG_i}{dt} = -K_i G_i \quad (2)$$

$$\frac{dG}{dt} = -\sum_{i=1}^n K_i G_i \quad (3)$$

Lin and Etcheber^[10]把这一方程简化为只有 3 种可降解的有机物类型,并用有机碳含量来确定降解反应进行的程度,即:

$$\frac{dG}{dt} = -\sum_{i=1}^3 K_i G_i \quad (4)$$

$$C_t = C_{01}e^{-k_1t} + C_{02}e^{-k_2t} + C_{03}e^{-k_3t} + C_r \quad (5)$$

式中 C_t 为 t 时刻反应器中有机碳的含量; C_{01} 、 C_{02} 、 C_{03} 为 3 类有机物在反应开始时有机碳的含量; t 为时间; C_r 为在该实验条件下不能降解的有机物的有机碳含量(从严格意义上讲, C_r 应为零,因为所有有机物从长远来讲都是可以降解的,尽管有时需要的时间用地质年代来计算)。他们把这一方程应用于河口颗粒态有机物中,并假定 $K_1=0.75$ (非常容易降解的有机

物, 6d 之内可降解 99%); $K_2=0.15$ (容易降解的有机物, 30d 内可降解 99%), $K_3=0.03$ (较难降解的有机物, 150d 内可降解 99%), 取得了与实验数据吻合良好的结果。通过对比方程(5)及实测点还可以计算出 C_{01} 、 C_{02} 、 C_{03} 及 C_r 值。

在上述式中影响有机物降解速度的只是由有机物本身的含量所决定的,而认为异养菌的数量是足够的。但实际上,尤其是在温度较低、盐度较高的情况下,异养菌的数量往往是不足的,这时有有机物的降解速度不再受水体中有机物本身的浓度所决定而是受异养菌的数量所决定^[9]。

主要参考文献

- [1] 顾宏堪, 1991. 渤海东海海洋化学. 科学出版社, 500.
- [2] Duursma E. K. and Dawson R., 1981. Marine Organic Chemistry. Elsevier Scientific Publishing Company. 521.
- [3] Cauwet, G., 1978. *Oceanol. Acta* 1: 99-105.
- [4] Berner, R. A., 1980. *Colloques Intern. CNRS N* 293: 35-44.
- [5] Pustel'nikov, O. S., 1976. *Oceanol. Acad. Sci. USSR* 15 (6): 673-676.
- [6] Craig, H., 1971. *J. Geophys. Res.* 76: 5 078-5 086.
- [7] Toth D. J. and Lerman A., 1977. *Am. J. Sci.* 277: 265-285.
- [8] Reinfelder, J. R. and N. S. Fisher, et al., 1993. *J. Har. Res.* 51(2): 423-442.
- [9] Dufour Ph., 1982. *Oceanol. Acta* 5: 355-363.
- [10] Lin R. G. and H. Etcheber, 1994. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* 12(2): 106-113.
- [11] Skopintsev, B. A. and Timofeeva, S. N. et al., 1966. *Ikeanologiya* 6: 251-260.
- [12] Black, A. P. and Christman, R. F., 1963. *J. Am. Water Works Assoc.* 35: 753-770.
- [13] Otsuki, A. and Hanya, T., 1972. *Limnol. Oceanogr.* 17: 248-264.
- [14] Jorgensen, B. B., 1979. *Geomicrobiol. J.* 1: 29-47.
- [15] Westrich, J. T. and Berner R. A., 1984. *Limnol. Oceanogr.* 29: 236-249.