

海洋微表层中物质富集机理

AN OVERVIEW ON THE ENRICHMENT MECHANISMS OF SOME SUBSTANCES IN THE SEA SURFACE MICROLAYER

吴志坚 李 军 丁海兵 张正斌 刘莲生

(青岛海洋大学海洋化学研究所 266003)

目前国内外对不同化学物质在不同海域海洋微表层的富集情况、富集程度的时空变化、微表层和次表水之间某些基本物化性质的对比情况已有了较广泛的研究,但对不同化学物质在微表层中富集的机理则缺乏全面深入的探讨。海洋微表层的富集物如果按物理存在形态来划分,可大致分为溶解态富集物、颗粒态富集物和不溶性液态有机物。这三种形态的富集物有各自不同的富集机制,自吸附对溶解态的表面活性物质起作用,而大气沉降和气泡浮选则可能主要对颗粒物起作用,不溶性有机物如石油污染等可以靠自身的低密度及对水的不溶性而得到富集。本文仅就自吸附、大气沉降、风浪产生的气泡和海洋有机物对某些化学物质在微表层中富集所起的作用进行探讨。

1 自吸附对表面活性溶解态有机物(DOC)富集所起的作用

Maring, H. B. 等认为,自吸附是溶质在气-液界面吸附的基本机制,可以促成表面活性物质在其溶液界面富集,无机电解质对表面活性物质的富集有明显的促进作用。对于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $6.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的氯化十二烷基二甲铵溶液,如取微表层的厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$,通过表面过剩量可以得出氯化十二烷基二甲铵的富集因数为 1.02,如溶液中同时有 0.01 mol/L 的 NaCl 存在,则富集因数可提高到 1.06。

尽管自吸附公式是以平衡态为基础推出来的,但由于溶液表面的吸附速度较快,作为一种潜在的推动力,自吸附对处于非平衡态的海洋微表层表面活性物质的富集仍会起作用,自吸附会引起海洋中的腐殖质、脂肪酸脂酸盐、脂肪醇等在微表层的富集,海水中的大量无机盐对这些物质的富集有积极的促进作用。文献报道的 DOC 富集因数不高,一般分布于 1.0 ~ 1.5,上面分析所得的自吸附引起的富集因数于此完全是可比的。

2 大气沉降和风浪产生的气泡对颗粒物等富集所起的作用

沉降到海面的大气颗粒物在微表层的富集是借助了界面张力的稳定作用,在适宜的条件下,界面张力对颗粒物在界面的稳定作用是显著的。大部分进入海水的矿物颗粒具有相对较高的表面能,它们能从海水中吸附天然表面活性物质,在表面形成有机膜而使表面张力大大降低。在矿物浮选中,矿物颗粒的表面只要被有机表面活性剂覆盖 5%,就能产生 $50\sim 70^{\circ}$ 的接触角而被浮选。这些成功地被进行气泡浮选的矿物颗粒比海洋中存在的固体颗粒大得多,因而海洋中的固体颗粒更容易靠这种作用而稳定在空-海界面。

Maring, H. B 等和 Zhuang, G. 等对大气颗粒物沉降速率的直接观测结果及大气沉降对海水中某些物理化学过程及生物过程的研究结果都表明,大气沉降是海洋微表层中某些化学物质的重要来源,沉降到海面的大气颗粒物必然会有一部分靠吸附微表层中的表面活性物质或粘附其他有机物而停留在空-海界面。大气颗粒物在海水中溶解性的研究表明,大气颗粒物中的各种痕量金属可以有 10% ~ 80% 溶解在海水中。稳定在微表层中的大气颗粒物释放出的部分痕量金属必然会和富集于微表层中的某些有机物结合而使自身得到富集。

由于风浪的作用,在海水中产生了气泡,白浪平均覆盖海洋表面的 3%,这样的白浪由直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 到 2 mm (集中在 $200\text{ }\mu\text{m}$ 左右)的密集气泡所组成。这些气泡能从海水中搜集多种物质,这种搜集作用的物化基础仍然是 Gibbs 吸附,海水中的表面活性物质首先靠 Gibbs 吸附富集于气泡表面,在气泡迁移的过程中,凡是能与表面活性物质相结合的任何物质,例如

收稿日期: 1996-12-06

矿物颗粒、阴离子、阳离子酶、病毒、细菌、浮游生物及某些有机物都会被气泡搜集。已 Tseng, R. S., 等报道, 海洋中的气泡能从海水中搜集表面活性有机物、浮游植物^①、细菌和病毒^②等。海浪产生的气泡上升到海面则会破裂而产生液滴, 这些液滴中含有原来气泡表面吸附的物质聚集成的颗粒物, 也含有气泡表面吸附的未聚成颗粒物的溶解物质, 这些液滴一部分被抛入大气中而成为气溶胶的组成部分, 另一部分则留在微表层中。

3 海洋有机物的富集对其他物质富集所起的作用

在无石油污染的情况下, 海洋表面的有机膜不是由简单的表面活性物质所组成, 这种膜的大部分是由高度羧化、羟化和高蛋白质含量的复杂聚合物所构成。Hunter 和 Liss 认为能被疏水树脂 Amberlite XAD-2 自主体海水中提取的腐殖质是溶解态有机物中复杂表面活性物质的重要组成部分, 它们在海洋有机膜的形成中占有重要地位。在溶解有机物中占大部分的腐殖质具有表面活性, 能靠 Gibbs 吸附富集于微表层, 腐殖质同时具有较强的络合痕量金属的能力, 腐殖质络合痕量金属后表面活性不会丧失, 因而络离

子仍能靠 Gibbs 吸附停留在空-海界面, 导致与之络合的痕量金属在微表层富集。Hardy, J. T. 等(1990)认为, DOC 的富集因数一般不大, DTM (溶解态痕量金属)的富集因数一般也不大。溶解态有机物的富集因数越大, DTM 的富集因数也越大^{[1]②}, 这些事实间接说明了腐殖质对 DTM 富集所起的作用。

Marty, J. C. 等(1988)述及, 海洋有机膜对大气颗粒物及其他颗粒物具有稳定作用, 细菌在微表层一般是富集的, 微表层中的多数细菌附在颗粒物表面, 颗粒物表面的有机物为这些细菌提供了养分。虽然海洋中溶解有机物具有阴离子特征, 但这些溶解有机物与某些金属相互作用会生成阳离子物质, 如果这样的络阳离子富集于微表层, 就会引起相应的平衡阴离子富集。

主要参考文献

- 1 张正斌等. 南沙群岛海区化学过程研究, 北京: 科学出版社, 1996. 1~

① J. R. Riley, G. Skirrow 主编, 崔清晨等译. 化学海洋学, 海洋出版社。

② 牛增元. 中国南海海洋微表层和次表水的地球化学研究, 青岛海洋大学博士论文。