

海水中胶体有机碳研究简介*

REVIEW OF STUDIES ON COLLOIDAL ORGANIC CARBON IN SEA-WATER

谭丽菊 王江涛

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

随着海洋碳通量研究的深入和切向超滤技术的完善,对海洋中胶体有机碳的研究引起越来越广泛的重视,本文介绍了近年来海洋中胶体有机碳研究的发展状况。

1 胶体有机碳的定义及其研究意义

1.1 定义

海水中的有机碳以溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)和挥发有机碳(VOC)3种形式存在^[1]。其中,DOC和POC之间的区分,在操作上是能否通过0.45 μm孔径的滤膜为标准。近年来,随着对胶体粒子研究的发展,这一标准已不能满足对有机碳分类的要求^[3]。水环境中的胶体,被定义为1 nm到1 μm范围内的粒子,而在分离DOC与POC的实际操作中,所用玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F)的孔径一般为0.7 μm,因此,作者给出胶体有机碳(COC)的操作定义为:粒径在1 nm到0.7 μm范围内的有机碳。由此看来,在所谓的溶解有机碳中,是有相当部分的胶体有机碳存在的。

1.2 意义

胶体在海水和淡水中是普遍存在的^[4],天然水体中胶体的相当大的部分是有机^[5]。对胶体有机物(COM)的研究兴趣,源于海洋有机碳分析技术的改进^[6]。近年来,胶体有机物在海洋中的作用引起越来越广泛的关注,这不仅因为它组成了海洋中总还原态碳的相当部分,还因为它有较强的动力学活性^[7,8]。首先,胶体有机物具有较大的表面积,且含有多种有机配体^[3],可与痕量金属发生吸附或络合等作用,从而控制痕量金属元素在水体中的迁移、毒性和生物利用性^[7]。其次,大部分胶体物质在水体中的逗留时间短,它可通过絮凝作用转化为大颗粒,而后者可参与生物和地质过程,因此,COM在有机碳的生物地球化学循环中具有重要作用^[4,6,9]。此外,COM存在于溶

解态和颗粒态之间,是两者之间迁移转化的重要介质^[8,10],对此,有人提出COC对其自身和痕量金属的转移是通过“胶体泵”过程来实现的^[3,4]。“胶体泵”过程可以两种方式起作用,一种是COC和真溶解态痕量元素通过胶体转化为大颗粒而从水相中除去;另一种是将胶体絮凝物和大颗粒物通过胶体转化为溶解相而进入水体^[3]。由此可见,胶体有机物在水体中元素的迁移过程中起到重要的作用。因此,将胶体有机碳从通常意义的溶解态中分离出来作为单独的一相进行研究是必要的^[2]。

2 分析方法

2.1 分离方法

目前在海洋化学研究中,分离胶体的最有效手段是切向超滤技术^[3,7,11],该技术能将絮凝、吸附等效应减至最低,是目前普遍采用的超滤方法。与传统的垂直于滤膜加压(或减压)的过滤方式不同,在切向超滤中,预过滤溶液切向流过膜表面,流体产生的切向压力将部分真溶液压过超滤膜包,而胶体粒子仍随着流体的流动被带走,这样预滤液便被分成两部分,其中,透过超滤膜包的超滤液脱离系统,截流部分则在系统中循环超滤。如此经过多次循环,胶体部分不断浓缩,最终将水样分离为超滤液(即真溶解部分)和截流液(包括胶体和真溶解部分)。

同传统的过滤方式相比,切向超滤有以下优点:(1)切向超滤中的切向流动避免了胶体浓度在膜表面的增加,最大限度地降低了胶体物质在膜表面的吸附,从而不会引起胶体物质的丢失,也不会引起由粒子累积所导致的膜孔径变小^[6];(2)使用切向超滤

* 国家自然科学基金资助项目 49606074 号。

收稿日期:1998-06-23;修回日期:1998-10-22

装置从水体中分离出的胶体粒子,被浓缩到小体积的介质中,而不是附着在滤膜上,胶体粒子仍是分散的,较好地保持了其胶体特性。另外,根据需要,选用不同孔径的超滤膜,可分离不同粒级的胶体粒子。

2.2 测定方法

预滤液在用切向超滤系统分为截留液和超滤液后,应对此两部分分别进行有机碳浓度的测定,测定方法可采用 DOC 的测定方法,现在常用的方法有干盐燃烧法^[12]、紫外/过硫酸钾氧化法^[13,14]和高温燃烧法^[15]。然后依据下列公式计算预滤液中胶体有机碳的浓度:

$$C_{COC} = (C_R - C_U) / CF$$

其中, C_R 为截留液中有机碳的浓度, C_U 为超滤液中有有机碳的浓度, CF 为浓缩因子,其计算公式为: $CF = \text{预滤液体积} / \text{截留液体积}$ 。

3 COC 的来源、分布及去除

3.1 来源

同 DOC 类似,COC 的来源同样包括外部来源和内部来源。外部来源包括陆地河流的输入和海底沉积物的溶解。Zsolnay 1979 年研究认为,胶体有机碳的浓度及其占总 DOC 的百分率随盐度的增加而迅速降低,说明河流输入的有机胶体量是很小的,这不仅是稀释问题,McCave 1984 年认为是由于高分子 DOM 絮凝成大颗粒,而导致有机物沉积。Sigleo 1982 年认为,河流带来的大部分 COC 因为凝聚为大颗粒有机物而沉积,不能达到开阔海洋。Sempere 研究发现,随着深度的增加,COC 和 POC 的浓度梯度趋于一致,表明海底沉积物的再悬浮是深海胶体有机物的重要来源^[16,17]。

内部来源主要为生物过程并与初级生产有关^[4],包括浮游植物的光合作用、细胞溶解和藻类分泌、浮游动物捕食、浮游动物排泄及其尸体自溶等^[4]。另外,DOM 通过物理化学过程凝聚转化为胶体^[17]和 POM 通过非生命过程(破碎)和生物过程(细菌降解)转化为 COM^[16],也是有机胶体的重要内部来源。

3.2 分布

在河口区,低盐度水体中 COC 的浓度高,占总 DOC 的百分数大^[8,9,18]。其原因可归结为,在海水与

河水的混合过程中,由于离子强度的变化,河水中一些胶体有机物(主要是腐植酸)发生物理化学凝聚而转变为大颗粒^[17]。在大洋中,Guo 发现 COC(包括分子量大于 1 000 D 和大于 10 000 D 的部分)在表层水中浓度较高,占总 DOC 的百分数也大,而在深层水中浓度低,占百分数小^[18]。但 Ogura 1974 年;Maurer 1976 年发现,深水中大分子部分 DOM 占总 DOM 的百分数大,而 Carlson 等 1985 年认为,表层和底层水中,COC 分子重量的分布无大的差别,且近海和远海也无大的差别。现就 25 a 来不同研究者所得的不同海区 COC 浓度及其在总 DOC 中所占的比例做一比较(表 1)。

从表 1 可以看出:(1)COC 的浓度及其占总 DOC 的比例,随研究者、海区和所用超滤膜孔径的不同而有很大的不同,其原因可能由超滤过程引起的,由于所用分离系统基本上是 Amicon 系统,所以仪器本身不会有大的差别,但不同研究者的预处理过程和浓缩倍数等存在差别,因此有可能引起结果间的差异;此外 COC 测定的氧化方法不同,不同氧化方法和所用仪器不同会引起 DOC 和 COC 浓度的较大差别,从而导致 COC 浓度及其占总 DOC 百分率有所不同。(2)随着技术的改进和方法的不断完善,COC 的浓度有增大的趋势,如 Maurer 在 1976 年所得墨西哥湾中分子量大于 1 000 D 的胶体浓度为 4~11.3 $\mu\text{mol/L}$,占 DOC 百分率为 10%~15%,而 Guo 在 1994 年所得同一海区 COC 浓度为 20~69 $\mu\text{mol/L}$,百分率为 40%~53%^[9]。(3)河水中 COC 浓度高,占 DOC 的百分数大,而海水中则相反。其中 Sempere 曾比较系统地进行了这方面的研究,发现盐度为 2 时,COC 占总有机碳(TOC)的百分率为 40%,盐度为 31 时,为 17%,当盐度为 3~24 时,相应百分率为 27%~17%^[17],从而说明了盐度对 COC 浓度的影响。

3.3 去除

据胶体化学可知,胶体分散系具有动力学上的稳定性,胶体物质一般不能从水柱中沉降出去,COC 的去除应有另外的途径。一种途径是溶解变成真正的溶解态,此过程可通过光分解、化学溶解和生物降解来实现^[3]。另一途径是凝聚成大的颗粒物自水柱中沉降出去,这是河口区 COC 的主要去除途径。第三种途径是被浮游动物吸收同化。

表 1 胶体有机碳结果比较

作者及年代	超滤系统	分子重量	研究海区	COC(μmol/L)	COC/DOC(%)	参考文献
Sharp(1973)	Amicon	50 000	大西洋	/	8~16	/
Zsolnay(1979)	Amicon,UM20	20 000	近岸水	12	11	/
Maurer(1976)	Amicon,TC2F10	1 000	墨西哥湾	4~11.3	10~15	/
	Amicon,TC2F10	10 000		4~7.5	<10	/
	Amicon,TC2F10	100 000		2~3.8	5	/
Carlson(1985)	Amicon,UM2	1 000	海水	15.3~142.5	34(10~64)	/
	Amicon,PM30	30 000	海水	2.7~25.1	6	/
	Amicon,XM30	100 000	海水	0.45~4.19	1	/
Whitehouse(1989)	Osmonics Inc.	10 000	Mackenzie River	97±5.7	19	/
Ogawa(1992)	Amicon,YM2	1 000	西北太平洋	21.1~32.4	30~37	/
	Amicon,YM10	10 000	西北太平洋	2.7~4.3	3.8~4.9	/
Benner(1992)	Amicon,S10N1	1 000	太平洋	8.4~27.1	22~33	/
Brownawell(1991)	Amicon,H1P5	5 000	海水	14.2~35.6	18	/
Benner(1993)	Amicon,S10N1	1 000	Amazon River	204.4~575.8	76	/
Guo(1994)	Amicon,S10N1	1 000	墨西哥湾	20~69	40~53	8
	Amicon,H10P10	10 000	墨西哥湾	4.2~16	8~14	8
Sempere(1995)	Homemade	500 000	Krka River	32~79	22~54	17
Martin(1995)	Millipore Corp.	10 000	Venice Lagoon	33.4	10.4~26.0	3
Dai(1995)	Millipore Corp.	10 000	Rhone delta	7.42~43.75	8~30	2
Guo(1996)	Amicon S10N1	1 000	近岸水	47.2~53.1	59	18
	Amicon H10P10	10 000	近岸水	2.7~10.8	3~12	18
Guo(1996)	Amicon S10N1	1 000	太平洋	22	35	11
			墨西哥湾	90	55	11
Buessler(1996)	Different systems	1 000	Woods Hole	14~54	33	5
			Hawaii	13~22	31~54	5
王江涛(1998)	Minnitan II	1 000	河水及近岸水	46.7~197.8	44.2~81.7	10

4 结语

水体中 COC 的研究经过近 30 a 的发展,从理论和技术上都取得了很大的进展,但由于尚未建立统一的 COC 分析方法,使得不同研究人员测得的结果存在差异。在建立标准的分离和分析方法并达得足够的准确度后,COC 的分析结果必将会对碳和其他相关元素的生物地球化学研究产生重要的影响。

主要参考文献

1 刘文臣、王 荣.海洋科学,1996,5: 21~23
2 王江涛.科学通报,1998,43(8): 840~842
3 Dai, M. *et al.* *Mar. Chem.*, 1995, 51: 159~175
4 Martin, J. M. *et al.* *Limnol. Oceanogr.*, 1995, 40(1): 119~131
5 Santschi, P. H. *et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1995,

59: 625~631
6 Buesseler, K. O. *et al.* *Mar. Chem.*, 1996, 55: 1~31
7 Orjan Gustafsson, *et al.* *Mar. Chem.*, 1996, 55: 93~111
8 Guo, L. *et al.* *Limnol. Oceanogr.*, 1995, 40(8): 1 392~1 403
9 Guo, L. *et al.* *Mar. Chem.*, 1994, 45: 105~119
10 Buesseler, K. O. *Mar. Chem.*, 1996, 55: Vii~Viii
11 Guo, L. and Santschi, P. H. *Mar. Chem.*, 1996, 55: 113~127
12 Fry, B. *et al.* *Mar. Chem.*, 1996, 54: 191~201
13 Edward, T. Peltzer, *et al.* *Mar. Chem.*, 1996, 54: 85~96
14 Armstrong, F. A. J. *et al.* *Nature*, 1996, 211: 481
15 Cauwet, G. *Mar. Chem.*, 1994, 47: 55~64
16 Sempere, R. *et al.* *Mar. Chem.*, 1994, 46: 49~60
17 Sempere, R. and Cauwet, G. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1995, 40: 105~114
18 Guo, L. *et al.* *Limnol. Oceanogr.*, 1996, 41(6): 1 242~1 252