



综述

近十年来我国海洋化学研究的若干进展

张正斌

(山东海洋学院, 青岛)

提要 本文对近十年来海洋化学的若干新进展作了总结, 主要包括下述7方面: (1) 海洋调查, 包括中国近海、太平洋和南极等; (2) 海水中微量元素-固体粒子的相互作用和界面分级离子/配位子交换理论; (3) 有机物对液-固界面交换的影响和S-型曲线左右移动规律; (4) 海水化学模型发展的三个新趋势; (5) 海水中金属的络合容量和金属-天然有机配位体络合物的条件稳定常数; (6) 海洋有机化学和海洋生物化学; (7) 结论, 对海洋化学发展的四个特点作了分析和讨论。

《海洋与湖沼》学报创刊30年来, 在海洋化学方面共发表论文145篇, 涉及海洋化学的各主要领域, 对于推动和发展我国海洋化学事业, 培养和造就我国新一代的海洋化学人才, 向国外宣传和推荐我国海洋化学研究的新成果等方面都起了重大作用。1979年纪明侯为庆祝中华人民共和国建国30周年撰文^[2]对我国海洋化学研究的概况作了较全面的评介, 故本文只概述近10年来我国海洋化学的进展。关于国外海洋化学的进展, 1975—1983年间 Riley 和 Skirrow 主编的《化学海洋学》(1—4卷) 及 Riley 和 Chester 主编的《化学海洋学》(5—8卷)^[10]已作了较系统的综述, 故本文只就八十年代与国内进展相关的内容作简要评述。

一、海洋调查

海洋调查是海洋化学研究最基础也是最重要的组成部分。在五十年代至七十年代, 我国在渤海、黄海、东海和南海进行了多次综合调查, 取得大量资料, 还对渤海湾、胶州湾, 长江口、珠江口等海湾和河口区的重金属和有机污染物进行了较系统的研究, 海洋放射性调查也初步开展。这些成果已载于文献[4]中。1980年以来, 主要的海洋调查工作有:

1. 南极和南大洋考察 自1899年至今已有包括我国在内的约20个国家建立了南极科学考察站。我国在1984年11月20日—1985年4月10日组织了首次南极考察以后, 至今已逐年考察3次。项目涉及海洋生物、海洋水文物理、海洋化学、海洋地质、地球物理和气象等, 取得了大量数据和资料, 为今后更广泛的国际合作, 为人类和平利用南极做出了贡献。与此同时, 我国赴南极考察学者还对南大洋及途经的深海大洋也进行了调查。

2. 太平洋调查 1985—1986年, 中国科学院组织了两次太平洋调查, 1986年国家

收稿日期: 1987年3月20日。

海洋局组织了一次太平洋调查,主要是海洋水文物理和海洋化学方面的任务,积累了初步的数据和资料。

3. 全国海岸带调查 全国海岸带调查是就生物、化学、水文物理、地质、气象等诸方面进行的综合性调查,包括辽宁、河北、天津、山东、江苏、上海、浙江、福建、广东、广西 10 省市、自治区,经多年工作后,已在 1986 年完成各省市的调查报告,并将在 1987 年完成全国总报告。

4. 渤、黄、东海水化学特征研究 这是中国科学院海洋研究所 1984—1986 年间进行的海洋化学方面的综合性调查研究工作,主要结果如下:(1) 探明了长江口、东海、胶州湾、黄河口、渤海湾等水域 40 种无机物、有机物、放射性核素的地球化学特征和若干物理化学性质,样品包括河口水、海水、悬浮体、沉积物、间隙水、生物体等。(2) 根据调查结果,提出“天然水痕量金属离子均匀分布规律”^[9]。(3) 研究了铬、汞、砷、硅、腐植质、多环芳烃、⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 的地球化学。

5. 中国主要河口及邻近海域的综合调查 (1) 中、美长江口调查^[9]: 1980—1981 年中、美合作对长江口及邻近海域,以大陆架沉积作用为中心,分成河口水文、河口化学、大陆架水文、悬浮物、大陆架的沉积作用和沉积速率、大陆架和河口的沉积作用和地貌学、地球化学、底栖生物等作了较全面的研究,发表论文 83 篇。(2) 长江口及济州岛邻近海域的综合调查^[1]: 1981 年和 1982 年山东海洋学院出海 4 航次,分别对物理海洋、海洋气象、海洋化学、海洋生物和海洋地质进行了综合考察,主要目的是研究东海中黑潮和长江冲淡水季节变化情况及其对济州岛南面及近海渔场和我国气候的影响,与中、美的上述长江口及其邻近海域的调查互为补充。(3) 黄河口的河口海洋化学调查¹⁾: 1983—1986 年山东海洋学院分别与美国和法国海洋学家合作,出海 7 航次对黄河口的化学、地质、物理水文和生物进行了较系统的综合调查。中国科学院海洋研究所、国家海洋局所属研究单位,结合全国海岸带调查,亦对黄河口作了综合调查。鉴于黄河口的复杂性,这方面的调查工作今后还将继续下去。(4) 除上述两大河口外,中国科学院南海海洋研究所对珠江口及其邻近海域,厦门大学对台湾海峡和九龙江口邻近海域等,均都进行了包括海洋化学在内的调查。

二、海水中微量元素-固体粒子的相互作用

八十年代以来,继海水化学模型之后,海水中微量元素-固体粒子的相互作用研究成为海洋化学最热门的内容^[13]。山东海洋学院^[13,14]、厦门大学、国家海洋局第三海洋研究所、中国科学院海洋研究所等单位都在这方面进行了大量的现场调查和理论研究。例如山东海洋学院测定了 60 多个体系上百条等温线,提出新的等温线分类法以及海水中微量元素-固体粒子液-固分配的界面分级离子/配位交换理论。与此同时还进行了“交换率(%)—pH 关系”的研究,60 多个体系的上百条“交换的 pH 范围”曲线有助于对反应机理的推证。例如,对液-固界面反应的类型、液-固界面络合物的生成及相应稳定常数的计算等。以上结果与体系电泳研究的结论一致¹⁾。

1) Zhang Zhengbin (张正斌) (Editor in Chief), *Estuarine-Marine Chemistry of Huanghe Estuary*, Springer-Verlag, Berlin, China Ocean Press, Beijing. (in press).

三、有机物对液-固界面交换的影响

海水中有机物对微量元素-固体粒子交换作用的影响迄今众说纷纭。一些报道认为有机物起了促进作用,另一些报道则认为起了抑制作用。其中对甘氨酸、EDTA 等有机物,不同作者的结果截然相反。对此,文献上报道的“分子量决定论”无法解释,而“有机膜促进作用”观点也解释不了低浓度有机物的促进作用。山东海洋学院提出的“S 型曲线左右摆动现象”对之即可作统一解释^[3]。实验证明,有机物的浓度和有机物-金属的作用常数是有有机物影响的决定因素。“S 型曲线左右摆动现象”本质上是低浓度有机物起促进作用(左移),高浓度有机物起抑制作用(右移)。同时在等温线研究中有有机物存在下,低浓度有机物使等温线上移,高浓度时则下移。两者结果完全一致。

实验已经证明,有机物(例如氨基酸)对“微量元素-粘土矿物”体系交换的影响与对“微量元素-水合氧化物”体系交换的影响两者有很大的差异。这是因为在后一场合下有机物与水合氧化物产生化学反应之故。据此,山东海洋学院已建立了一般理论模型对实验作了统一解释。

四、海水化学模型研究的新趋势

海水化学模型是研究海水中元素的溶存形式的^[4]。Sillén(1959), Garrels 和 Thompson (1962) 的开创性工作讨论了海水中常量元素的溶存形式,计算方法为化学平衡法。1972 年, Zircon-Yamamoto 又将此法推广到海水中微量元素存在形式的研究上,计算方法已趋成熟,并已有了若干综评。近年来,随着海洋环境化学、海洋有机化学和海洋界面化学的发展,海水化学模型研究又有了以下新的发展。

1. 微观结构参数法计算海水中元素的存在形式 1983 年,山东海洋学院^[4]讨论了海水中化学过程的 $\Phi\left(\frac{x}{l}, \chi\right)$ 规律和 HSAB 原理间的关系,建立了酸碱硬软度的 Φ_A 和 Φ_B 标度。应用络合物匹配性原理和最小能量原理,并结合海水中元素存在形式的大量实验资料,提出估算海水中元素的化学模型的 Σ 最小原理。用此法计算的海水和河(湖)水中元素的溶存形式与化学平衡法的结果较好一致。

2. 海水中元素的无机-有机配位体的化学模型 近年来海洋有机化学有了很大进展^[6],海水中有机络合物的生成对海水化学模型的贡献日益受到人们的重视,例如 Hirose 等认为^[7]海水中铜的主要溶存形式(约 97%)是有机络合物。有机络合物所占百分率不同者结果各不相同,但有机络合物的重要意义已确证无疑。海水中元素存在形式研究的“第二代模型”即有机和无机配位体混合模型已经问世,并日益被海洋化学家们引用。但因目前实验水平所限,海水中有机物的鉴定及其浓度测定,以及金属有机络合物稳定常数的测定,所得可靠数据仍寥寥无几。因此,如何精确地计算各种各样有机络合物所占分配的百分比,将是今后海洋化学家们重点努力的研究方向之一。

3. 海水中元素的无机-有机-固体配位体的综合化学模型 在研究海水中元素的形态(form)时,一般都把“不溶态”估计在内。但在研究海水中元素的化学存在形式(Chemical Speciation)时,因缺乏金属-固体配位体络合物的稳定常数数据,无法进行具体

计算,故只局限于“溶存形式”。然而“形态”研究与“化学存在形式”研究的这种不统一显然是不合理的。近年来,山东海洋学院对海洋中 60 多个体系的液-固界面络合物的稳定常数作了较系统的实验测定^[13],使“海水中元素的无机-有机-固体配位体的综合化学模型”的计算成为可能,并具体对“黄河口水的综合化学模型”进行了研究¹⁾,算得“铜-黄河口沉积物”络合物 MS 和 MS_2 是重要的(分别占总存在形式的 75.2% 和 2.3%)。但迄今海水中液-固界面络合物的研究仅仅是开始。它们的稳定常数数据极少,尚难以应付天然水综合化学模型——第三代模型计算之需要。

五、海水中金属的络合容量和金属-天然有机配位体络合物的条件稳定常数

近年来,随着海洋有机化学和海洋环境化学的快速发展,海洋络合物化学和海水化学模型研究的进一步深入,有关天然水体络合容量的文献日益增加。为了研究水体中重金属污染状况和指定一个客观的水质标准,可以从络合物平衡角度作精细计算^[4]。但因“金属-有机配位体”络合物和“金属-固体配位体”络合物等的稳定常数极其缺乏,目前难以实现。然而,可以用算“总账”的方法,即把与金属离子形成络合物的各种配位体的总量作为该水体中某金属的络合容量,这是能实现的,所以近年来有较大进展。

络合容量的测定方法可分成两大类:(1)测定游离金属离子浓度的方法,如伏安法、离子选择电极法、荧光猝灭法等;(2)测定生成络合物的方法,如离子交换法、溶解度法、螯合树脂法和渗析法等。目前文献上报道较多的是伏安法^[7]和离子交换法^[12]。但这两种方法都假设“有机配位体和金属有机络合物与固体粒子不发生交换或吸附”^[12],这显然与实验事实不符^[13]。用离子/配位子交换法测海水中金属的络合容量和金属-天然有机配位体络合物的条件稳定常数的研究工作,主要是试图对 Van den berg 方法作重大的改进和发展¹⁾,在黄河口研究中已取得初步成功¹⁾。目前,山东海洋学院、中国科学院海洋研究所、国家海洋局第三海洋研究所等单位,对中国近海各海域、长江、黄河和珠江等河口的水体的络合容量已进行了较全面的测定,并对测定方法进行了研究和改进。

六、海洋有机化学和海洋生物化学

近年来,海洋有机化学的进展, Duursma 和 Dawson^[6], Romankevich^[11] 及文献 [10] 中已有综评。中国科学院海洋研究所长期从事海藻化学研究,取得了一系列的成果。最近又对中国江蓠属红藻所含琼胶的结构特征作了研究,认为基本上是琼胶糖结构,并进而作了 ¹³C-NMR 分析。角叉菜卡拉胶是具有重要经济价值的三种海藻胶之一,它们的物化性质和组成亦已进行了研究。海水腐植质是海洋有机物的主要组成部分,1980 年成功地从海水中分离出海水腐植质,又对长江口和东海、渤海和黄海中海腐植质的分布作了测定,并从地球化学角度作了研究。山东海洋学院、国家海洋局第二海洋研究所和第三海洋研究所等对海水中金属-腐植质络合物的反应和稳定常数作了测定。同时测得 FA 的分子量为 700—1500,与陆上 FA 分子量的测定结果一致。

1) Zhang Zhengbin (张正斌) (Editor in Chief), *Estuarine-Marine Chemistry of Huanghe Estuary*, Springer-Verlag, Berlin, China Ocean Press, Beijing. (in press).

近年来,一些海洋化学家和生物化学家的兴趣转向水体中金属的不同存在形式对海洋生物的影响上,海洋生物化学就应运而生。对金属运移规律的研究也着重于其与生物毒性有关的内容。海水中有些元素对生物体是必需的元素,如 Cu, Zn, Cr, Mo, V, Mn, Sn, Fe, Ni, Co, Se 等;有些是不必需的,如 Ag, Cd, Pb, Ti, As 等。但即使是必需元素,超过一定量后也将对生物产生毒性。所有这些元素的毒性都与其存在形式有关。然而,直接研究水体中元素对人体的影响是困难的,一般是从低等生物海藻入手。在研究重金属对海洋生物生长的影响时,既做单一金属也做一种以上金属的影响。在后一情况下既发现了金属的协同效应,也发现某些金属的存在可降低其它金属的毒性,其原因可能是难溶金属在细胞表面生成一层金属氧化物膜,阻止其它金属渗入细胞而使毒性减少,进而引出重金属离子渗入细胞会危害蛋白质代谢的结论。但关于重金属对海洋生物产生毒性的机理是十分复杂的。有人认为 Cu 进入细胞后与酶中—SH 基反应,干扰了酶的活性,使代谢速度变慢,但 Cu 对光合作用无影响。也有人认为 Cu 影响了光合作用中 Mn 的摄取。还有人认为 Cu 催化了过氧化氢,由氧形成氧自由基 ($O_2^{\cdot}$),对生物有强毒。我国的海洋生物化学刚才起步,中国科学院海洋研究所、山东海洋学院、厦门大学、国家海洋局第三海洋研究所等,对海洋生物中重金属含量的测定,重金属毒性受控生态研究等已开展了研究。但总的说来这方面的研究与国外差距较大,要奋力赶超。

七、结 束 语

综上所述,近十年来海洋化学的发展有如下特点。

1. 海洋化学调查工作迄今仍是海洋化学研究的基础,持续不断。我国学者走向大洋,走向南极;国外学者走向天涯海角,走向洋底海脊,对洋底水热过程的研究尤为热门;2. 海洋化学的理论体系正在不断地建立和发展,这是海洋化学之所以成为一门独立学科的依据之一。如果说 1960—1980 年是海水化学模型即海洋中元素存在形式研究的建立—成熟—完善的时期;那末,八十年代是海洋中元素运移规律研究的初建时期。前者主要靠化学平衡理论和海洋化学的结合;后者目前虽已应用了化学热力学、化学动力学、溶液化学、界面化学和统计化学与海洋化学相结合,然而迄今尚未取得真正突破性的成果。在本评论中虽已用了较多篇幅介绍这方面的内容,恐也只能算作“入门”而已。我国学者在这一领域发展上是起了积极作用的;3. 海洋有机化学是近年来发展得较快的一个领域。由于海洋中有机物种类多而含量少,海洋中金属—有机物相互作用又十分复杂,相关的生物海洋化学则更加复杂。因此,海洋有机化学的发展也仅刚算是开始;4. 海水化学资源综合利用即将提上日程。目前国内外水资源已到处感到紧张,“水资源危机”迫在眉睫。因此,海水淡化任务势必将重新提出,但要求更高,欲达到“大(规模上)、新(方法上)、贱(价格上)”,尚需付出艰苦的努力。海水由水和“盐”组成,海水综合利用就“盐”而言,有工业生产前景的目前是钾、溴、镁,较长期的还可能铀和碘。只要把全国的科研力量组织起来,海水化学资源综合利用是可以实现的。

参 考 文 献

- [1] 山东海洋学院, 1986。长江口及济州岛邻近海域综合调查报告, 山东海洋学院学报 16(1): 1—210; 16(2):

- 1—172。
- [2] 纪明侯, 1979. 我国海洋化学研究进展概况. 化学通报 4: 299—301。
- [3] 张正斌、刘莲生、刘国盛, 1986. S 型曲线左右摆动现象——海水中有有机物对离子交换 pH 范围曲线的影响. 中国科学(B 辑) 10: 1009—1020。
- [4] 张正斌、顾宏堪、刘莲生等, 1984. 海洋化学. 上海科学技术出版社, 上册 1—396 页, 下册 1—375 页。
- [5] 顾宏堪、刘明星、李国基, 1983. 关于天然水中痕量金属离子的均匀分布. 科学通报 17: 1047—1049。
- [6] Duursma, E. K. and R. Dawson, 1981. Marine Organic Chemistry. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 521pp.
- [7] Hirose, K., Y. Dokiya and Y. Sugimura, 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. Mar. Chem. 11(4): 343—354.
- [8] Gu Hongkan, Liu Mingxing and Bao Wanyou, 1982. Anti-adsorption physically coated mercury film electrode for inverse polarography. Chin. J. Oceanol. Limnol. 1(1): 76—81.
- [9] Luo Yuru and N. A. Ostenson, 1983. Proceedings of International Symposium on Sedimentation on the continental shelf, with Special Reference to the East China Sea, April 12—16, 1983. Hangzhou, China. China Ocean Press, Beijing, 1983, 956pp.
- [10] Riley, J. P., G. Skirrow and R. Chester, 1983. Chemical Oceanography. Vol. 1—8. Academic Press, London.
- [11] Romankevich, E. A., 1984. Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. Springer-Verlag, 334pp.
- [12] Van den berg, C. M. G., 1982. Determination of complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 I. Theory. Mar. Chem. 11(4): 307—322; II. Experimental procedures and application to surface seawater. Mar. Chem. 11(4): 323—343.
- [13] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng (刘莲生), 1985. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications. China Ocean Press, 375pp.
- [14] Zhang Zhengbin, Liu Liansheng and C. T. A. Chen, 1983. Relationship between $\Phi\left(\frac{z}{l}, \chi\right)$ rule of Chemical processes in seawater and HSAB principle. Scientia Sinica (Series B) 26(6): 561—576

SOME NEW PROGRESS IN MARINE CHEMISTRY RESEARCH IN RECENT DECADE IN CHINA

Zhang Zhengbin

(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

This paper is a generalization and summation of some new progress in marine chemistry in the recent decade. The principal contents consist of seven parts:

1. Oceanological survey. The oceanological survey covered the China Seas, the Pacific Ocean and the Antarctic Ocean.
2. Interaction of minor elements and suspended matter in seawater and the theory of interfacial stepwise ion/coordination partial exchange.
3. Effect of organic matters on the liquid-solid interfacial exchange and the rule of left-right shifts of the S-shaped curve.
4. Three new investigation trends on the chemical models of seawater—the model of structure parameter and the synthetic chemical model of the inorganic, organic and mixed ligand metal complex, and the liquid-solid interfacial complex.
5. The complexing capacity and conditional stability constants of the complexation of metals with natural organic ligands in seawater.
6. Marine organic chemistry and marine biochemistry.
7. Four characteristics of the new progress in marine chemistry are presented.