

南沙群岛海区
化学过程研究

STUDIES OF CHEMICAL PROCESSES OF THE
NANSHA ISLANDS WATERS

中国科学院南沙综合科学考察队

张正斌 等著

科学出版社



ISBN 7-03-005345-1

P·912

定价: 22.00 元

21045

110 #

南沙群岛海区化学过程研究

STUDIES OF CHEMICAL PROCESSES
OF THE NANSHA ISLANDS WATERS

中国科学院南沙综合科学考察队

张正斌 等著

科学出版社

1996

(京)新登字(092)号

内 容 简 介

本文集是“南沙群岛及其邻近海区综合科学考察”国家专项的“八五”科研成果之一。共汇集论文17篇,并附2篇英文著作。主要对该海区微表层和次表层的界面化学过程进行研究,内容包括:在理论上测定了海洋微表层化学物质的平均富集因数和Gibbs吸附定律的反常。具体研究了pH、碱度、密度和表面张力;DOC和POC;叶绿素、营养盐;痕量金属和DMS等。研究了上述十几个测定量之间的相互关系和它们的地球化学特征。提出了物质海-气通量计算的一种新建议和沉积物的界面化学研究等。可供海洋科研机构的科技人员及高等院校师生参考。

南沙群岛海区化学过程研究

中国科学院南沙综合科学考察队

张正斌等著

责任编辑 徐秉正

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

(邮政编码 100717)

华南农业大学印刷厂印刷

*

1996年3月第一版 开本:787×1092 1/16

1996年3月第一次印刷 印张:9 9/10

印数:500 字数:228 152

ISBN 7-03-005345-1/P·912

定价:22.00元

前 言

南沙海域声光场研究论文集,主要汇集了“八五”期间在南沙海域进行的有关海水声学参数、海底沉积物声学特性、浅地层声学、海洋水色谱、海面目标物的光谱对比度以及海水中太阳辐照度传输模式等方面的考察研究成果,以供同行和有关部门参考。这是由参加本项工作的中国科学院南海海洋研究所、声学研究所,国家海洋局第一海洋研究所等单位的专业人员通过海上实际测量和室内分析整理撰写而成,从多个方面论述了海域的海洋声光场特征,内容比较新颖。本论文集的出版,希望有助于今后对南沙海域声光场特征和规律进行更深入的考察研究,并进一步把声光技术应用于南沙的国防建设和经济建设之中。

借此机会,向参加和支持本论文集工作的有关人员致以衷心的感谢!

中国科学院南沙综合科学考察项目负责人

陈 清 潮

1995年12月10日

前 言

本书是“八五”国家专项《南沙群岛及其邻近海区综合科学考察》中“南沙海域海洋化学与环境质量”课题(85-927)的第3个专题“南沙群岛海区海洋化学过程研究(85-927-04-03)”的研究成果中尚未出版的部分论文汇集而成。内容主要包括:海洋微表层化学研究、海洋沉积物液-固界面作用研究,南沙海域生源要素的分布和通量等。

在海洋微表层研究中发现“海洋微表层无机物 Gibbs 吸附的异常”,这在海洋界面化学领域研究中,无论在现场调查和理论上都是重大发现,将会在海洋界面化学研究中引起又一轰动。在化学物质海-气通量研究中,我们提出基于海洋微表层研究成果的一种计算物质通量的新建议,我们深信必将引起“通量”研究者的浓厚兴趣。以上是本书的两项重大理论成果。

在实践上,通过出海调查积累了大量的资料和总结出一系列的规律,填补了国内这方面研究的空白。

我深信:本书至少在我国海洋微表层研究方面,是迄今最新最系统的一本论文集。因论文撰写时间紧短,不足之处在所难免,敬请读者指正。

张正斌

1995年10月18日

目 录

前 言	(i)
海洋微表层化学研究 I. 海生微表层中化学物质的平均富集因数和 Gibbs 吸附	张正斌 刘莲生 牛增元 (1)
海洋微表层化学研究 II. 出海、取样和实验部分	牛增元 张正斌 刘莲生 王江涛 杨桂明 (14)
海洋微表层化学研究 III. 海洋微表层和次表层的 pH、碱度、密度和表面张力	牛增元 刘莲生 张正斌 (24)
海洋微表层化学研究 IV. 海洋微表层和次表层的 DOC 和 POC 研究	牛增元 刘莲生 张正斌 (30)
海洋微表层化学研究 V. 海洋微表层和次表层的叶绿素研究	牛增元 刘莲生 张正斌 (36)
海洋微表层化学研究 VI. 海洋微表层和次表层的营养盐研究	张正斌 牛增元 刘莲生 (39)
海洋微表层化学研究 VII. 海洋微表层和次表层的痕量金属研究	刘莲生 张正斌 牛增元 (46)
海洋微表层化学研究 VIII. 海洋微表层和次表层的 Gibbs 吸附的异常	张正斌 刘莲生 牛增元 (53)
海洋微表层化学研究 IX. 南沙海域海洋微表层中 DMS 的分布和通量	张正斌 刘莲生 牛增元 (64)
南沙及邻近海域冬季的溶解机碳 (DOC)	王江涛 张正斌 刘莲生 杨桂朋 赵卫红 牛增元 (72)
1994年秋季南沙海域的溶解有机碳	张正斌 王江涛 刘莲生 赵卫红 牛增元 杨桂朋 (81)
1994年秋季南沙海域二甲基硫的时空分布及其影响因素	杨桂朋 张正斌 刘莲生 (87)
1993年冬季南沙海域二甲基硫的分布特征初探	张正斌 杨桂朋 刘莲生 (97)
南沙海域沉积物的界面特性研究 I. $E(\%)$ -pH 曲线	田玉红 刘莲生 张正斌 (107)
南沙海域海洋微表层磷酸盐富集过程调查研究	陈 砚 黄自强 郑金树 (113)
南沙海域海洋微表层对碳氢化合物的富集学用研究	郑金树 黄自强 陈 砚 (120)
南沙海域沉积物/海水界面分配与转移 I. 有机碳和磷	陈 松 廖文卓 许爱玉 骆炳坤 (128)
附录 1 Heavy Metal Complexation Capacity Profiles and Conditional Stability Constants in South China Sea Water	Zhang Zhengbin Liu Liansheng (135)
附录 2 The Analysis and Distribution of Dimethyl Sulfide in the East China Sea	Yang Guipeng Zhang Zhengbin Liu Liansheng Liu Xintong (144)

海洋微表层化学研究

I. 海洋微表层中化学物质的平均富集因数的 Gibbs 吸附

张正斌 刘莲生 牛增元

(青岛海洋大学海洋化学研究所, 青岛 266003)

提 要

较系统地综合和研究了海洋微表层中的无机物和有机物的富集因数表明: (1) 有机物和叶绿素 a 遵循 Gibbs 吸附定律; (2) 营养盐 (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 和 SiO_4^{2-} 等) 和“痕量元素” (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Ag 和 Hg 等) 则不一定遵循 Gibbs 定律。

1 导 论

海洋约占地球表面的70%, 在全球物质循环中是关键的一环。因此, 海洋-大气界面的海洋微表层 (surface microlayer) 研究成为当今化学海洋学者众所瞩目的学科发展前沿。海洋微表层在陆地-大气-海洋间相互作用中之关键如图 1 所示。

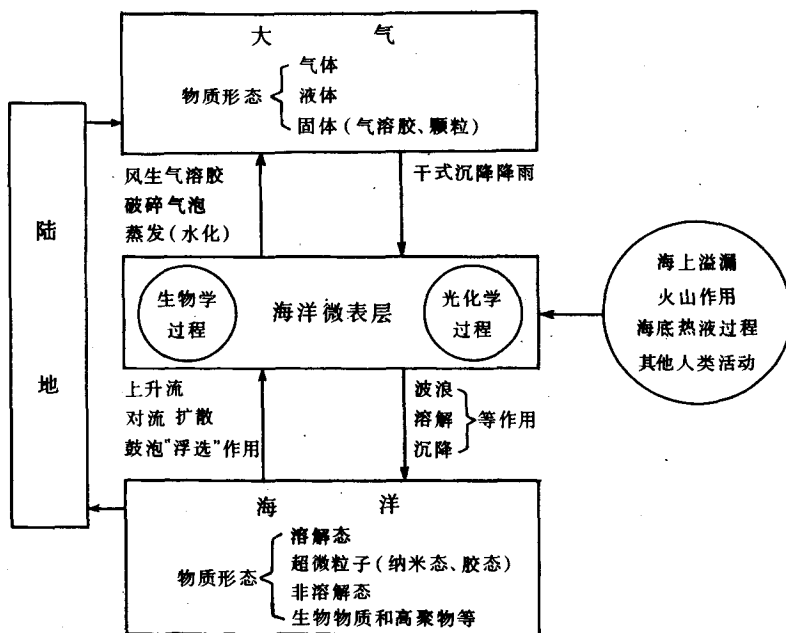


图 1 海洋微表层在陆地-大气-海洋相互作用中之关键作用

海洋微表层内含有细菌和浮游生物,无机物、营养盐和有机物及海洋天然物和人类污染物,因而在海洋微表层中存在着多种多样的生物学过程和光化学过程。由图1可见通过微表层的物质和能量是众多而复杂的,对海-气相互作用中物质和能量的传送和迁移变化研究有重大作用。研究表明^[1]海洋微表层是有独特的物理、化学和生物学性质的薄层,化学物质和微生物在其中的浓度/含量与本体海洋水大不相同。此种不相同,使我们评价水质仅分析水体往往是不够的,只有同时注意微表层水的污染程度,才能制定污染对策和环境保护措施;此种不相同,对海洋生物和鱼贝类的卵、胚胎发育和幼体生长等也都有重大影响。

海洋微表层中痕量金属(例如铜、铅、锌、镉、铁、锰、镍、铬和铝等)和无机营养盐(NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-})等无机物,DOC和POC(DON, PON和DOP),类脂、糖类、蛋白质和氨基酸、HA和FA等有机物,以及微生物等与本体海水中的浓度大不相同。但是,在海洋微表层中是否都富集?国内外文献尚未定论。它们与Gibbs吸附定律之间的关连,国内外文献上均未论及。本文拟弥补这一重大研究之不足。

2 有机物质

由于目前只有10%—20%的海洋有机物能够确定了某种特定的组分,因此,一般笼统地用有机碳(DOC和POC)和少数的有机氮、磷(DON, PON和DOP)^[2-11]。结果表明:(1)微表层中DOC, DON和DOP的浓度都高于次表层,平均富集1.1—2.9倍,这些物质在微表层中的富集作用是一种比较经常而普遍的现象,甚至在无可见膜层存在和膜压力可能低于 $1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 时也能出现;(2)颗粒有机物在微表层中比相应的溶解有机物富集因数更大;(3)玻璃板和转鼓取样器比筛网取样器收集的微表层样品浓度高。表1详细列出了研究过的微表层中有机物的富集因数。

此外,对微表层中研究过的一些有机化合物类别(类脂、氨基酸、蛋白质、碳水化合物和烃类)进行了研究^[3,7,9,11-18],发现这些化合物类别无论是溶解态或颗粒态,大都在微表层中富集。Sieburth等(1976)^[3]曾测定过筛网微表层和次表层海水样品中单糖和多糖的浓度,样品是自布洛克岛海峡和北大西洋取得的。他们发现微表层中21%、次表层中16%的DOC是由于总糖所造成的,单糖、多糖和总DOC在微表层中的富集程度是类似的,富集因数分别为1.93, 2.01和1.57。在这些样品中,微表层中过量存在的平均27%的DOC可用糖类来解释,其中12%是单糖,16%为多糖。由于单糖本身不具有明显的表面活性,因此过量的单糖至少在微表层中似是被束缚在其他的分子上。

Daumas等(1976)测定了取自北地中海布鲁斯克的微表层和次表层样品中颗粒相的蛋白质和总糖^[7],糖和蛋白质的富集因数对筛网样品分别为1.26和1.36,对转鼓样品分别为2.34和3.31。Marty等(1979)分析了东部热带大西洋微表层和次表层中的脂肪酸浓度^[11],溶解的脂肪酸浓度在微表层和次表层中分别为8.9和 $3.8 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,富集因数为2.34,颗粒态的脂肪酸分别为11.1和 $1.9 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,富集因数为5.84。Henrichs等(1985)在加利福尼亚贝加海岸附近采集了11对微表层($\leq 250 \mu\text{m}$,筛网样品)和次表层

表 1 微表层中有机物的平均富集因数

研究者	位置	取样器 ¹⁾	DOC	DON	DOP	POC	PON
Williams (1967)	秘鲁海岸及近海 ^[2] 南加利福尼亚 ^[2]	S(15-20)	2.9	2.4	1.9	7.0	9.3
		S(15-20)	2.0	1.5	1.4	—	—
Sieburth <i>et al.</i> (1967)	北大西洋 ^[3] S(800)	1.6	—	—	—	—	—
Nishizawa (1971)	太平洋赤道附近 ^[4]	S(10)	1.5	—	—	8.4	5.6
Taguchi and Nakajima(1971)	日本海岸港 ^[5]	S(10,50)	—	—	—	4.6	—
Dietz <i>et al.</i> (1976)	北地中海的 布鲁斯克 ^[7] 马赛,贝勒湖 (严重污染区) ^[7]	S	—	—	—	1.6	1.3
		R	—	—	—	2.7	2.3
		S	—	—	—	5.4	3.0
		R	—	—	—	280.4	15.0
De Souza-Lima and Romano(1983)	马赛海湾 ^[8] R(50)			8.0			
Williams <i>et al.</i> (1986)	加利福尼亚海湾 ^[9] 加利福尼亚贝加西海岸 同上	S(10)	1.5	1.6	—	5.3	3.0
		S(10)	1.3	1.5	—	2.2	2.2
		S(10)	1.5	1.6	—	2.6	2.6
洪华生和林杰 (1988)	厦门港 九龙江口 ^[10]	S(15)	1.3	—	—	1.2	1.4

注: 1) 取样器一系列的符号定义: S=筛网, R=转鼓; 括号内数值代表以 cm 为深度单位的次表层水。

(5—15cm 深) 样品, 分析了微表层中的溶解及颗粒氨基酸与碳水化合物^[12], 在所取的差不多所有样品中, 蛋白质、自由氨基酸和碳水化合物在微表层中都得到了富集; 在微表层中约 20% 的溶解有机碳是以碳水化合物和氨基酸的形式存在, 约 60% 的颗粒有机碳是以碳水化合物和氨基酸的形式存在; 颗粒蛋白质的粒度主要在 1—8 μm 和 0.2—1 μm 的范围内, 但颗粒碳的总粒度分布没有明显的最大区间; 在微表层和颗粒有机物中, 非极性蛋白质的富集程度高于其它氨基酸。微表层和次表层的组成差异可能是由于含有氨基酸和碳水化合物的聚合物活性差异以及表面活性分子和颗粒物的相互作用引起的。Williams 等 (1986) 对加利福尼亚南海湾和贝加西海岸的微表层 (筛网样品) 和次表层 (10cm 深) 进行了研究^[9]。结果表明, 蛋白质、糖和类脂中的碳在全部颗粒有机碳中占 15%—114% (平均为 50%), 在微表层和次表层中的全部溶解及颗粒碳中占 14%—42% (平均为 28%)。类脂不是微表层的主要成分, 在颗粒有机碳中, 类脂中的碳占 18% (平均)。在溶解有机碳中, 类脂中的碳占 2.5%。相对于 10 cm 的次表层而言, 微表层中的蛋白质比糖多; 相对于溶解物而言, 颗粒物中的蛋白质也比糖多。在微表层和次表层中, 浮游微生物和细菌中的碳分别平均占颗粒有机碳的 16% 和 19%。Hardy 等 (1990) 研究了 Chesapeake 湾水表面微层 (30—60 μm) 的污染^[13]。结果表明, 在所有站位, 微表层中的颗粒物的烷烃要高于次表层水体, 所有微表层样品的平均烷烃值为 $102\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (s. d. ± 80), 其中 3 个站位的颗粒烷烃值尤其高 ($>200\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 5 个站位的平均溶解烷烃为 $3.16 \pm 0.77\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 微表层样品中芳香烃的平均浓度为 $1.60\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而水体的浓度为 $0.016\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 微表层对芳香烃的富集因数平均达 100。Davey 等 (1990) 曾讨论工业增

塑剂 DEHP 在海滨环境的命运^[14]。结果表明,微表层对 DEHP 的降解速度已大到了这样的程度,与物理传输相比,生物降解是去除 DEHP 的主要过程,微表层中生物降解的 DEHP 至少占 DEHP 降解总量的 30%。Ehrhardt 等(1993)研究了地中海海水表面溶解和与颗粒结合的矿物燃料残余物的组成^[15]。结果表明,海水中矿物燃料主要组成是非取代芳烃和异环芳烃,这与未完全燃烧的产品相似,它们来源于烷基取代芳烃的光化学氧化。微表层中有机物富集的部分原因在于表面活性物的简单表面吸附;海洋微表层中的情况更为复杂,它由多种具有不同性质的化合物所组成,溶质之间存在多种复杂的相互作用,象一些不具表面活性或表面活性不明显的物质也富集存在于微表层,推测它们被束缚在其它分子上^[19];微表层中一些有机化合物的富集是由于颗粒的原因,而不是由于溶解物质引起的^[12];现在,一般都认同气泡对微表层中物质的富集现象所起的重要作用^[20,21]。

Johnson 和 Cooke(1980)研究了海水中的溶解气泡导致有机颗粒和聚集物的形成^[20]。海洋中的小气泡大部分半径 $<100\mu\text{m}$,海水经孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的膜过滤器过滤,用过滤前和过滤后的海水分别进行实验。以过滤后的海水进行的实验表明,颗粒直径与原始气泡半径之间基本是直线关系,线性相关系数的平方为 0.79;以未过滤的海水进行实验,颗粒粒度与气泡半径之间线性相关性差(线性相关系数的平方为 0.3),这是因为聚集物中有较大的颗粒。溶解气泡产生的颗粒,其大小和组成与原始气泡的大小、海洋中的胶体及比胶体大的颗粒物质的浓度、粒度的分布都有关系。海洋中存在着各种表面活性物质,这些物质在气泡吸附和固体颗粒形成过程中起重要作用。这些表面活性物质包括脂肪酸、蛋白质、固醇和脂肪醇。由于表面活性的差异,将导致这些物质在微表层中聚集程度的差异,表面活性高,聚集程度可能增大。

Carlson(1983)研究了北大西洋和 Maine 湾的海洋微表层中溶解有机物的时空变化及与海况的关系^[22],大量样品分析结果表明,尽管 DOC 通常在微表层中是富集的,但 DOC 在微表层中的浓度与本体海水中的浓度差异不大,在一昼夜的短时间以及小范围的空间内,微表层中的 DOC 的变化情况与本体海水中 DOC 的变化情况类似;在大的时空范围内,DOC 在微表层中的富集程度有时较高;但在海岸水体中,DOC 在微表层中的富集程度通常较低,且随本体海水中 DOC 浓度的增大而减小,不受 0—4 级海况的影响。溶解有机物中吸收紫外线的酚醛物质在微表层中始终是富集的,其富集程度随风浪的增大而减小。没有证据表明海水本体或微表层中,初级生产者的生物量与微表层中的 DOC 有明显的关系。Hardy 等(1990)指出:与微表层相比,次表层的污染物质的时间和空间分布的不同是较少的,浓度都较低;在一个取样站位中单个污染物的浓度分别是输入的变化量、微表层的存在率、表面处风引起的混合和这一水域湍流能力的函数^[13]。

我国洪华生、林杰^[10],张珞平、王隆发、陈伟琪和林杰等^[23,24]对烷烃和石油烃的富集作用作了研究。

3 营养盐和叶绿素 a

海水中存在的磷酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、铵盐和硅酸盐等一般叫营养盐。营养盐对海洋浮游植物的生长(因而对整个海洋食物链)起着根本性的重要作用。在海洋植物

中。叶绿素是与光吸收和光化学反应有关的重要色素，因此常用叶绿素来表示海洋浮游植物的初级生产力。表 2 列出了微表层中这方面的一些工作。所列结果显示，微表层相对于次表层而言，营养盐和叶绿素 a 大都是富集的，目前对营养盐在微表层中的富集现象的机制还不甚了解。Macinttyero Winchester^[25]在含²²Na 和用³²P 标记了磷酸根的溶液中鼓泡，比较气溶胶和溶液中³²P : ²²Na 比值，在这个实验中富集因数 $[(\text{PO}_4^{3-}/\text{Na}^+)_{\text{气溶胶}}/(\text{PO}_4^{3-}/\text{Na}^+)_{\text{溶液}}]$ 总是大于 1，且随液滴的大小而呈很大变化。实验室的实验结果表明，在含表面活性分子和溶解无机磷的溶液中鼓泡时，从水体驱出表面活性物质，同时由于磷酸根离子势很高（单位面积上的电荷大）而作为表面活性分子胶束上的平衡离子而被选择吸附，然而对离子势低的 NO_2^- 和 NO_3^- 等的富集现象却不能作合理的类推解释。Williams^[2]曾推测，现场细菌的硝化作用是造成微表层中硝酸盐富集的最可能机制。

表 2 微表层中营养盐和叶绿素 a

研究者	位置	取样器	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SiO_4^{2-}	Chl-a
Williams (1967)	秘鲁海岸及近海 ^[2] 南加利福尼亚 ^[2]	S(15-20)	21	1.1	4.1	3.4	—	—
		S(15-20)	—	—	6.3	3.9	—	—
Nishizawa (1971)	太平洋赤道附近 ^[4]	S(10)	5.4 1.0	1.1	—	—	1.8	
Taguchi and Nakajima (1971)	日本海岸港 ^[5]	S(10,50)	3.6	—	—	1.3	—	1.3
Williams and Robertson (1974)	太平洋中北部 ^[14]	S(10-15)	9.2	4.4	4.3	2.2	1.2	—
Lyons <i>et al.</i> (1980)	爱尔兰海岸 ^[15]	P(50)	—	1.6	2.0	2.0	1.3	—
De Souza-Lima and Romano (1983)	法国马赛海湾 ^[8]	R(50)	—	—	—	—	—	2.2
洪华生和林杰 (1988)	厦门港 九龙江口 ^[10]	S(15)	—	1.1	1.2	1.0	—	1.2
Williams <i>et al.</i> (1986)	加利福尼亚海湾 ^[9] 加州贝加西海岸 同上	S(10)	1.0	1.4	1.2	1.0	—	1.2
		S(10)	1.6	1.5	1.7	0.9	—	1.3
		S(10)	4.7	3.8	1.1	1.0	—	1.4

4 痕量金属

对海洋微表层中痕量金属的研究，文献报道了不同水域的结果^[13,25-30]，表 3 列出了痕量金属在微表层中的平均富集因数。一般将微表层中的痕量金属分为溶解态的 (D)、颗粒态的 (P) 和总量 ($T=D+P$)。研究显示，不同形态的痕量金属在微表层中存在富集，但对于颗粒态的铁和锰有时是例外的。陈金斯报道珠江口水域颗粒态铁和锰的平均富集因数分别为 1.1 (0.8, 0.7, 1.8) 和 0.9 (0.6, 0.8, 1.3)^[31]。Hunter 报道北海沿岸水域大部分微表层对铁和锰也不富集，甚至会有所释放，平均富集因数分别为 0.9 和 0.7^[27]。除铅一般以颗粒态富集为主外，对于其它痕量金属来说，在不同的文献中有的认为以颗粒态富集为主^[13]，有的显示以溶解富集为主^[10,31]。推测这可能与溶解和颗粒有机

物含量以及大气沉降等有关。所研究的金属包括 Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni, Fe, Mn 和 Al 等, 这些金属在微表层中的浓度比本体水中高 1—2 个数量级是一个普遍现象。但 Narvekar 和 Singhal^[39]对 Al, 约 1/5 的数据具 EF 为负值或零。

在某些海区, 痕量金属在微表层中的浓度变化很大, 这可能是由于在这些海区微表层中大部分金属结合在颗粒物中, 而颗粒物趋向于浓集在天然有机物膜和油膜上, 受海风、海浪和潮汐的影响, 这些有机物膜和油膜时空分布不均匀, 所以即使采样点比较集中, 微表层中痕量金属富集因数的变化范围也会很大^[30]。

Hardy (1985) 等研究了大气金属在海洋微表层中的逗留时间和归宿^[34]。实验在 10L 的圆柱型聚碳酸酯槽中进行, 每个槽中充进 8 升由华盛顿的 Sequim 海湾采集的新鲜海水, 每次实验使用 6—12 个槽, 将大气颗粒物 (APM) 加入表面, 水浴温度保持在 $10 \pm 1^\circ\text{C}$, 微表层样品用显微镜载片采集。考虑到漂浮和浮游生物量、风致混合程度是影响金属由微表层向本体海水中迁移的主要因素, 共进行了三组实验: 1. 非生物的 (将海水过滤后灭菌); 2. 生物的; 3. 非生物的, 吹风。模拟实验研究结果表明, 大气沉降的颗粒金属进入本体海水之前, 颗粒金属在微表层中的逗留时间为 1.5—15h, 微表层中金属的浓度在有风的条件下比无风的条件下低, 微表层中金属的逗留时间在有风的条件下比无风的条件下短, 但在有风的条件下金属在微表层中仍得到富集。根据已知的大气干式沉降速率和本体海水中金属的浓度, 用模拟实验结果可以预测诸多金属在微表层中能得到高度富集, 其富集因数最大值按铅 > 铜 > 锌 > 银 > 镍 > 锰的顺序递减。大气颗粒物沉降是海洋中金属的主要来源^[32], 这些金属在进入海水本体之前必须通过海洋微表层。在一些海岸地区, 大气金属 (大部分来自矿物燃料) 在海洋金属总输入中占有相当大的比例, 由于有机物和微生物在微表层中都得到富集, 沉降到海面的金属在微表层中, 或者以颗粒物形式存在, 或者以有机络合物形式存在。每种金属在微表层中逗留时间为 $RT = M/R$, 其中 RT 是平均逗留时间 (h), M 是微表层中金属浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-3}$), R 是金属迁出微表层的速率 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)^[32]。

Hunter (1980) 研究了微表层中影响颗粒痕量金属的过程^[27], 从以下几方面给予了阐述。

(1) 大气沉降和沉积 当颗粒物在海水中的沉积速度低于大气颗粒物向海面的沉降速度时, 颗粒物即在微表层得到富集。颗粒物在海水中的沉积速度与颗粒物的大小关系很大, 如果忽略颗粒物的布朗运动和涡流的影响, 4—8 μm 的颗粒物靠重力作用将在几秒内穿过 50 μm 的水层, 胶体粒子 (0.2—0.4 μm) 则需 10min。

(2) 布朗运动 布朗运动将使颗粒物沿浓度梯度方向迁移, 粗略的估算表明, 半径为 1nm 的球形颗粒物靠布朗运动穿过 300 μm 的水层需 2—4d, 布朗运动对颗粒物在海洋微表层和次表层之间的迁移贡献很小。

(3) 混合过程 物理因素引起的微表层和次表层之间的混合作用明显影响微表层和次表之间颗粒物迁移, 但是颗粒物较大时, 这种作用的影响相对减小。

(4) 表面张力对表面颗粒物的稳定作用 图 2 为吸附于海洋表面的球形固体颗粒示意图, 当颗粒物露出水面的高度变化了 dh 时, 气/固界面面积变化量 $dA_{gs} = 2\pi r dh$, 气/液界面面积变化量 $dA_{lw} = -2\pi (r-h) dh$, 体系自由能变化量 $dG = -\gamma_{gs} 2\pi r dh + \gamma_{lw} 2\pi r dh +$

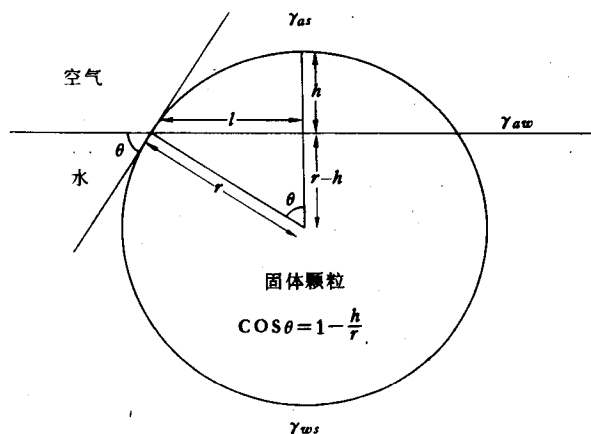


图2 稳定存在于气/液界面的固体颗粒物

$\gamma_{aw}2\pi(r-h)dh$, 其中 γ_{as} , γ_{ws} , γ_{aw} 分别为气/固、液/固、气/液界面间表面张力。达到平衡时 $dG=0$, 可得 $\gamma_{as} = \gamma_{ws} + \gamma_{aw}\cos\theta$, θ 为固液两相间的接触角。当 $0 < \theta < \pi$ 时, 颗粒物的热力学稳定位置在空海-气水界面上。当 $\theta < 0$ 时, 颗粒物的热力学稳定位置在水面下。粘土、金属氧化物、碳酸盐等矿物颗粒易于沉入液面下, 但如果这些颗粒物的表面有 5% 被有机表面活性物质覆盖, 便可以产生 $50^\circ - 70^\circ$ 的固液两相接触角。

(5) 气泡浮选。

5 微表层生物学

研究海洋微表层中细菌的第一份报告是 Sieburth (1963) 提出来的^[21]。他采用一种不锈钢网取样器, 发现微表层中的细菌数比直接次表面水中高得多, 在圣迭戈和巴尔博亚之间的 22 个站位上, 微表层中的平均细菌种群数为 $2398 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与 1m 和 10m 深处的数据 (分别为 $8 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $26 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-3}$) 形成对比。Harvey (1966) 研究了自加利福尼亚州拉霍亚岸外收集的近岸样品^[40], Morita 和 Burton (1970) 研究了取自北冰洋不同站位的水样^[26], 都报道了微表层中有高级位的细菌存在。Bezdek 和 Carlucci (1972) 用一串氮气泡流通过天然海水样品, 收集气泡在界面上破碎时所形成的喷出滴^[42], 据称这种方法能收集最上面 $10\mu\text{m}$ 的表面, 自加利福尼亚斯克里斯码头收集两份样品, 所得结果指出, 浓缩系数 (喷出滴中对体相水的细菌种群密度之比值) 为 33—250。这些结果表明, 在微表层中经常观察到有高浓度的细菌, 富集程度达 10^3 也并非罕见。

同样也发现, 在微表层中细菌以外的其他微生物也有很大的富集作用, Harvey (1966) 用转鼓取样器收集样品 (加利福尼亚州拉霍亚岸外 11km), 测定了微表层和次表层中各种微生物数目, 如表 4^[40]。Harvey 和 Burzell (1972) 用转鼓法和平板玻璃法研究了实验室的一个大型海水容器中的各种微生物和有代表性的荧光化合物的浓度^[42], 结果如表 5 所示。结果表明, 研究的生物在微表层中都有明显的富集现象, 然而硅藻的分布现

表 3 不同海区微表层中痕量金属的平均富集因数

地点	微表层厚度(μm)	金属形态	平均富集因数					文献	
			Cu	Fe	Ni	Cd			
纳拉甘西特湾	100-150	P T	7.3 2.3	5.6 5.1	8.2 1.3	5.9 1.9			Piotrowica et al. [27](1972)
纽约海湾		P	Al 2.7	Cu 2.1	Fe 2.4	Pb 4.3	Mn 0.96		同上
英吉利海峡	200	T	Cu 6.8	Pb 25	Zn 6.7	Cd 30			Dehaires et al. [28](1982)
北海	300±66	P	Pb 1.72						Hunter[29](1980)
Puget Sound	30-55	T	Pb 45	Cu 13	Cd 7	Zn 22	Fe 63		Hardy et al. [30](1985)
Chesapeake 湾	30-60	D	Cu 1.6	Pb 4.7	Cd 0.2	Zn 1.5			Hardy et al. [13](1990)
		P	62.9	105.4	9.1	45.3			
		T	8.5	43.2	0.35	2.6			
			Ag 2.6	Hg 1.3	Cr 1.1	Ni 1.2			
		P	5.0	72.0	13.8	48.2			
		T	4.9	4.2	4.5	2.4			
厦门港,九龙江口	300	D	Cu 1.4	Ni 1.2	Cd 1.4			洪华生等[10](1988)	
		P	2.8	1.9	1.4				
		T	1.5	1.4	1.6				
西太平洋赤道	83	T	Cu 3.3	Pb 22.4	Zn 60.6	Cd 8.3		黄西能等[31](1990)	
天津水上公园	~50	T	Fe 9.3	Mn 4.6	Zn 6.6	Cu 21.5		郁建栓等[32](1994)	
珠江,珠江口	50-100	D	Fe 4.3	Mn 0.9	Cu 2.2	Pb 1.7	Zn 2.3	Cd 3.0	陈金斯等[33](1994)
		P	1.1	0.9	2.2	1.7	2.3	1.4	
		T			2.3	1.4	3.0	1.9	

注: D=溶解态; P=颗粒态; T=总量。

象存在矛盾,可能与微表层中的硅酸盐浓度有关。Williams 等(1986)用筛网取样器研究了加利福尼亚南海湾和加利福尼亚贝加西海岸的 ATP, Chl-a、浮游微生物和细菌,发现它们的平均富集因数在 1.3-2.0 范围内^[9]。

表 4 转鼓样和桶样中活的微生物 (数目·L⁻¹)

样品类型	未鉴定的鞭毛虫 <15μm	未鉴定的鞭毛虫 >15μm	双鞭甲藻	纤毛虫	硅藻
转鼓样	4 470	30	31 270	330	930
桶样	0	0	3 900	370	3 770
13 m	0	0	1 100	100	16 100

表 5 转鼓和平板样品与 10cm 深次表层中的微生物比较

	10cm 次表层 (个·cm ⁻³)	转鼓 (个·cm ⁻³)	平板玻璃 (个·cm ⁻³)
碎屑	3 640	54 400	47 600
纤毛虫	322	2 210	3 140
无色鞭毛藻	296	1 700	5 250
链硅藻	112	568	389
荧光计读数 (相对值)			
色氨酸	2.17	31.50	29.80
酪氨酸	2.00	22.00	19.40
叶绿素 a	0.19	2.03	2.35

海洋微表层的生物学研究还包括：微表层中微生物的代谢及影响代谢的相关因素和相关过程的研究^[18,43-51]，微表层中细菌的富集与颗粒物的关系^[52]，微表层中某些污染物的浓度及其毒性，以及污染物对鱼卵、鱼胚胎和鱼幼体的毒性作用研究^[53-58]，这方面的工作很有意义。Ignatiades 等 (1990)^[49]研究了混合时期海洋微表层的光合作用能力，考查了爱琴海的 Saronicos 海湾海洋微表层 (3mm) 和本体海水 (1, 10, 20, 30 和 40m) 的生物量和初级生产力，在充分混合的海水中，1m 深处最大的同化率变化的范围为 2.63—10.97mgC·Chl-a⁻¹±h⁻¹，在微表层同化率为 1m 深处最大值的 45%，20—40m 深处的平均同化率约为 1m 深处最大值的 12%。Carlucci 等 (1993) 研究了南加利福尼亚近岸和远离海岸水域海洋微表层和次表层的生物量和溶解自由氨基酸 (DFAA) 的利用率^[18]，研究表明，生物量 (细菌以个数计，总生物量以 ATP 浓度计)、DFAA 和溶解的结合氨基酸 (DCAA) 在微表层中总是富集的，在所研究的 13 个站位中，有 9 个站位谷氨酸的利用率是微表层比次表层高。

Mimura 等 (1988) 研究了受 Rhone 河河水影响的西北地中海微表层和次表层浮游微生物的微生物结构的呼吸作用^[52]，分析结果表明，POC, ATP, 叶绿素和细菌在微表层中得到明显富集，总细菌和叶绿素的平均富集因数分别为 38.4 和 19.8，生物耗氧量和电子传递体系测定结果表明微表层中的呼吸作用更强。De Souza-Lima 等 (1985) 研究了法国马赛港微表层中漂浮微生物的生物量及其活动^[51]，对采集的样品分析了 POC, PON, 叶绿素 a, ATP, 细菌数目和异养能力。结果表明，对多数样品有机物和微生物在微表层中得到了富集，微表层中总的异养能力比次表层高。

Hardy 等 (1990) 研究了华盛顿州 Puget Sound 海区的微表层中污染物浓度及与毒性的关系^[13]，在三个城市海湾、一个乡村海湾和 Puget Sound 的中部采集了 36 个微表层 (50μm) 样品。向这些样品中投放鱼卵后，约一半的样品产生致死或亚致死的毒性效应，化学分析结果表明多数样品中污染物浓度较高。Westemhagen 等 (1987) 研究了海洋微表层对鲑鱼和大菱鲆胚胎的毒性作用，同时考查了某些污染物的富集状况^[53]，随取样地点和时间的不同，微表层中含有不同量的 Zn, Cd, Cu, Ni, Fe, Pb 和 Co，对于所研究的 Puget Sound 海区，这些金属的富集因数都在 100 以上。Cross 等 (1990) 研究了洛杉矶附近海洋微表层中污染物的浓度及其毒性^[54]。选了 6 个区域进行取样，分析了样品中某些痕量金

属、卤代烃和稠环芳烃,用鱼胚胎生物鉴定法确定了微表层样品的生物毒性,近岸样品的毒性明显高于远离海岸样品的毒性,近岸样品产生了更多的鱼胚胎发育异常和染色体变异。海洋污染物毒性下降的顺序一般为:卤代有机物>金属>溶解、乳化石油产品>表面活性剂,金属毒性下降的顺序一般为 $Hg > Cu > Cd > Pb > Zn > As$,当 Hg 和PCB(聚氯联苯)浓度在 $1-10\mu g \cdot dm^{-3}$,石油产品, Zn, Cu, Pb 的浓度在 $50-100\mu g \cdot dm^{-3}$ 时,鱼的胚胎和幼体的发育就会受到抑制。

6 结 论

(1) 海洋微表层中有机物的富集因数一般大于1,与Gibbs附吸定律基本一致。但有例外,尚未定论。

(2) 海洋微表层中叶绿素a的富集因数大于1,与Gibbs吸附定律一致。

(3) 海洋微表层中营养盐(NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 等)的富集因数不少是在1左右,甚至是小于1。但是多数是大于1,与Gibbs吸附定律不一致。

(4) 海洋微表层中痕量元素($Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Cr, Ag$ 和 Hg 等)的富集因数不少是小于1。但是多数是大于1,与Gibbs吸附定律不一致。

参 考 文 献

- [1] Duursoma, E. K. and Dawson, R. Marine Organic chemistry, Elsevier oceanography series, 31, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981, 415-437.
- [2] Williams, P. M. Sea-surface chemistry; organic carbon and organic and inorganic Nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters. Deep-sea Res., 1967, 14: 791-800.
- [3] Sieburth, J. McN., Wills, P. J., et al. Dissolved organic matter and heterotrophic microneuston in the surface microlayers of the North Atlantic. Science, 1976, 194: 1415-1418.
- [4] Nishizawa, S. Concentration of organic and inorganic material in the surface skin at the equator. 155°W., Bull. Plankton Soc. Jpn., 1971, 18: 41-44.
- [5] Taguchi, S. and Nakajima, K. Plankton and seston in the sea surface of three inlets of Japan. Bull. Plankton Soc. Jan., 1971, 18: 20-26.
- [6] Dietz, A. S., Albright L. J. and Tuominen T. Heterotrophic activities of bacterioneuston and bacterioplankton. Can. J. Microbiol., 1976, 22: 1699-1709.
- [7] Daumas, R. A. Laborde P. L., et al. Influence of sampling method on the chemical composition on water surface films. Limnol. Oceanogr., 1976, 21: 319-326.
- [8] De Souza-Lima, Y. and Romano, J. C., Ecological aspects of the surface microlayer. I. ATP, ADP contents and energy charge ratios of macroplanktonic communities. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 1983, 70: 107-122.
- [9] Williams, P. M., Carlucci, A. F. et al. Chemical and microbiological studies of seasurface films in the southern Gulf of California and off the west coast of Baja California. Mar. Chem., 1986, 19: 17-98.
- [10] 洪华生, 林杰. 厦门港、九龙江口海洋微表层营养盐、有机物、微量元素分布特征初探, 海洋学报, 1988, 10: 695-703.
- [11] Marty, J. C. Saliot, A., Buat-Menard, P. et al. Relationship between the lipid compositions of marine aerosols, the sea-surface microlayer and subsurface water, J. Geophys. Res., 1979, 84: 5707-5716.