

胶州湾海水中溶解有色物质的光脱色对光致生成一氧化碳速率的影响

任春艳^{1,2}, 陆小兰¹, 杨桂朋^{1*}, 田晔晶¹, 王为磊¹

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛农业大学 化学与药学院, 山东 青岛 266109)

摘要: 利用在胶州湾中不同位置取得的 3 个水样, 对溶解有色物质进行了不同时间的光脱色, 探讨了有机物含量随脱色时间的变化趋势, 得出有机物吸光系数和溶解有机碳随脱色时间的增长而呈指数减小, 说明光脱色可以明显降低溶解有机物的含量。对不同光脱色程度的水样进行了光化学降解, 测定了其产物一氧化碳的光致生成速率, 发现在 8 个不同波段下一氧化碳光致生成速率与 350 nm 的吸光系数和溶解有机碳之间均有良好的线性关系。350 nm 的吸光系数和溶解有机碳含量在一定程度上均可较好地表示海水中 CDOM 的含量。

关键词: 溶解有色物质; 光脱色; 一氧化碳; 光致生成

中图分类号: O644.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2010)02-0066-07

1 引言

海水中的一氧化碳主要来自于溶解有色物质 (colored/chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 的光化学降解^[1-3], 也是 CDOM 光降解产生的主要产物之一。由于 CDOM 降解产生 CO 的浓度较大且易于准确测量, 可用于定量估算另一主要产物 CO₂ 以及生物活性有机碳的产量^[4-5], 已成为 CDOM 光降解的主要研究内容。目前国际上对光致生成 CO 的研究主要侧重于计算量子产量^[6-8], 对于影响其产量的因素有待于进一步探讨, 尤其是光脱色对 CO 产生速率影响的研究则基本没有, 我国对此方面的研究还是空白。

因 CDOM 种类繁多, 目前还没有一种方法可以将其定量, 因而如何将光致生成 CO 速率与 CDOM 含量之间联系起来, 用有机物含量来衡量光致生成 CO 速率, 成为一个值得探讨的问题。

胶州湾是我国北方海区典型的半封闭海湾, 水域面积约为 320 km², 湾口狭小, 最窄处仅有 3.1 km, 水深较浅, 平均为 8.8 m。青岛市工业污水和生活污水主要汇集到胶州湾, 因此近年来在胶州湾有机物含量日益增多, 有机污染日益严重。本研究采用胶州湾李村河口、湾中心以及湾口 3 个代表性水样进行实验, 首次探讨了不同光脱色程度对有机物含量的影响以及光脱色后有机物在 350 nm 吸光系数、溶解有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 对光致生成 CO 速率的影响, 并且指出 CDOM 含量的主要表示方法。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

对太阳光模拟器 (ATLAS, 德国) 在原有基础上进行改进: 在石英试管正上方用不锈钢框架固定 8 片滤光片 (波长分别为 280, 295, 305, 320, 345, 395,

收稿日期: 2009-06-19; 修订日期: 2009-10-22。

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (40525017); 国家自然科学基金 (40606023; 40976043); 山东省科技发展计划项目 (2006GG2205024); 山东省“泰山学者”建设工程专项经费 (JS200510016)。

作者简介: 任春艳 (1975—), 女, 山东省青岛市人, 博士研究生, 研究方向为海洋界面化学。E-mail: renchunyan_75@163.com

* 通讯作者: 杨桂朋 (1963—), 男, 山东省诸城市人, 博士, 教授, 从事海洋界面化学研究。E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

435 和 495 nm),以获得不同波段的太阳光,同时外接恒温装置以控制水浴温度;石英试管(侧面用黑色胶带包裹以防止杂光入射,只留顶部 2 mm 未包露出水面);ta3000 痕量气体分析仪(Ametek,美国);TOC 测定仪(Shimadzu TOC-VCPh,日本);UV-2550 紫外可见分光光度计(Shimadzu,日本)。

2.2 水样采集和处理

于 2008 年 11 月,胶州湾李村河口、湾中心以及湾口采集表层水样(盐度分别为 23.451,30.288 和 30.458),具体位置如图 1 所示。把采集的水样带回实验室后立即用 0.45 和 0.2 μm 的聚醚砜滤膜过滤,过滤后的水样保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 黑暗冷藏,实验前再用 0.2 μm 的滤膜过滤一遍。

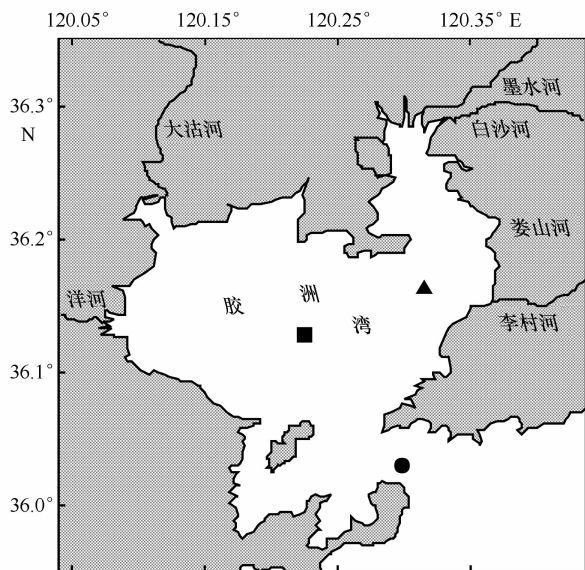


图 1 胶州湾站位图(▲李村河口,■湾内,●湾口)

2.3 实验方法

水样的光脱色:把过滤后的水样置于洁净的玻璃瓶中,置于太阳光模拟器中,光照强度为 765 W m^{-2} ,保持在恒温 15 $^{\circ}\text{C}$ 水浴,照射时间从 4 到 240 h 不等以获得不同光脱色程度的水样,再分别测定每个水样的吸光系数和 DOC 值。

将光脱色后的水样通入已去除 CO 的空气以降低水样中 CO 的本底值后,将水样转移到 500 $^{\circ}\text{C}$ 烘过的石英试管中,管口插到试管底部,并溢出 2 倍体积的水样后封口。把装满水的试管垂直放置在试管架上,其中 8 根试管对着滤光片的正下方,另外 2 根试管全部用黑色胶带包裹,使其没有光线透过。把所有试管浸没于恒温 15 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中(接近现场海水

温度),照射时间为 0.5 ~ 1 h(根据有机物含量确定),照射后测定 8 根试管中 CO 的光化学反应产量,另外取 2 根试管中的平均值以扣除暗反应产量。

CO 浓度的测定:取水样 44 mL,再从 ta3000 出气口抽取 6 mL 无 CO 的高纯氮气,振荡 5 min (120 r/min)达到气液平衡后将氮气注射到测定仪中,利用 ta3000 痕量气体分析仪进行测定。再把测定结果换算为原始浓度^[9]。

有机物吸光系数的测定:扫描波长为 200 ~ 600 nm,比色池长度(l)为 1 cm,以 Milli-Q 水为空白,此时 CDOM 吸光系数^[10] $a = 2.303A/l$,式中 A 为吸光度。

溶解有机碳(DOC)的测定:水样在酸化和除去无机碳后,由玻璃注射器将 100 μL 水样注射入 1 个垂直放置的燃烧管中,工作温度为 680 $^{\circ}\text{C}$ 。把测定氧化产物二氧化碳的含量换算为水样的 DOC 值。对每个水样测定 2~3 次,测定相对偏差小于 2%。

3 结果与讨论

3.1 光脱色时间对有机物含量的影响

3.1.1 光脱色时间对有机物吸光系数的影响

光脱色时间对有机物吸光系数的影响见图 2。从图 2 可以看出:3 个水样中溶解有机物在 280 ~ 600 nm 的紫外和可见光区都有吸收,其吸光系数随波长的增加呈指数降低,没有明显的波峰和波谷,这与文献[11]报导结果一致。水样经过一段时间的光脱色后,由于发色基团的破坏,在整个紫外和可见光区其吸光系数都有所降低,脱色时间越长,吸光系数降低得越多,表明水样中有机物含量越低^[12]。吸光系数在紫外区的降低程度明显大于可见光区的,这表明:(1)与可见光相比,紫外光对溶解有色物质的光脱色起到比较重要的作用;(2)其他基团相比,有机物中吸收紫外光的基团对光脱色的反应更强烈;(3)有机物吸光系数是其含量的一种表示方法,光脱色后吸光系数降低,说明光脱色会使海水中的有机物含量降低。

3.1.2 光脱色时间对 350 nm 吸光系数和 DOC 的影响

国际上对 CDOM 的研究始于 20 世纪 30 年代,但是由于分离困难、结构复杂,直到现在对这类物质的化学成分也未得到准确结论。研究表明:CDOM 的主要成分是腐殖质、芳香族和脂肪族烃类、多羧基脂肪族化合物、糖类、氨基糖、缩氨酸

等^[13-14],其中腐殖质类占大部分,可以采用有机物在 350 nm 的吸光系数(a_{350})来表示腐殖质含量^[15]。另外,溶解有机碳是表示溶解有机物

(DOM)的主要参数,因此本文通过研究光脱色时间与 350 nm 吸光系数和 DOC 的关系来探讨光脱色对 CDOM 的影响。

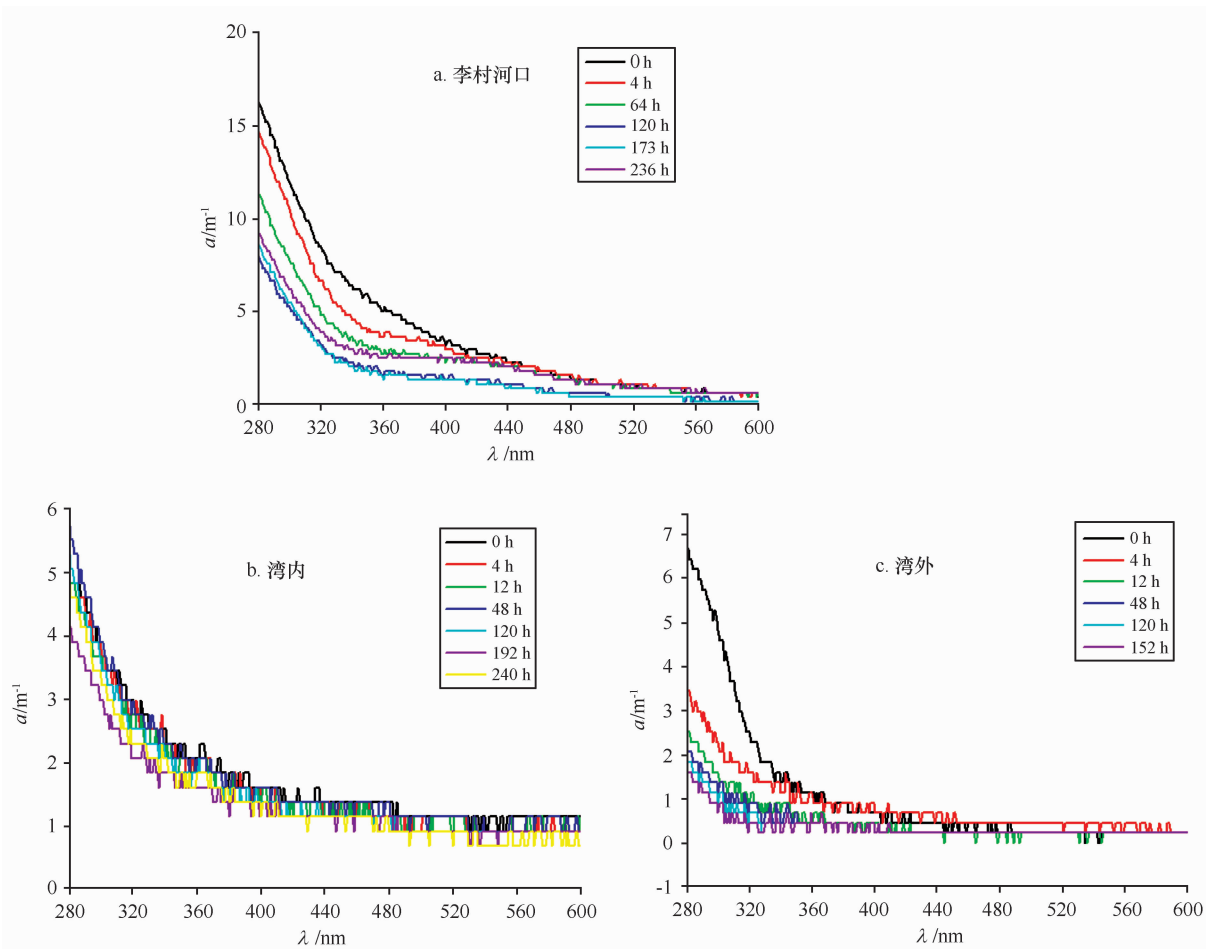


图2 光脱色时间对有机物吸光系数的影响

图3列出了光脱色时间对350 nm吸光系数和DOC的影响。从图3可以看出,李村河口、湾中心和湾口水样中350 nm吸光系数和DOC值随光脱色时间的增长均呈指数降低,符合一级反应,它们的半衰期 τ 分别列于表1中,其中 $\tau(a_{350})$ 和 $\tau(\text{DOC})$ 分别代表350 nm吸光系数和DOC的半衰期。在0~4 h,350 nm吸光系数和DOC值显著下降,4 h时350 nm吸光系数值分别占脱色前的65.4%,89.9%和66.7%,而DOC值分别占脱色前的66.2%,70.5%和89.8%;随着脱色时间延长,350 nm吸光系数和DOC值降低幅度减小;最长脱色时间分别为236,240和152 h时,350 nm吸光系数值分别只占脱色前的29.4%,70.0%和33.3%,而DOC值分别只占脱色前的44.6%,33.3%和

70.8%。如果脱色时间继续延长,则350 nm吸光系数和DOC值会继续降低,但降低幅度会继续逐渐减小,直至不再降低^[16]。结果表明:DOM在光脱色的初始阶段被迅速消耗,光脱色至一定时间后,剩余的DOM不再发生光脱色,这说明DOM中的主要组成部分CDOM经过长时间的光照后可以分解完全,DOM剩余的部分经过长时间的光照也不会发生分解,同时有机物降低程度在李村河口、湾中心和湾口水样之间也有不同。李村河口水样盐度很低,水样主要是来自李村河陆源输入,DOM大部分是腐殖质类,而且含量很高(原始350 nm吸光系数和DOC值分别为 5.99 m^{-1} 和 7.192 mg/dm^3),经过长时间的脱色后大部分可以发生分解,但是在湾中心和湾口水样来源较多,可能受到胶州湾几条河

流陆源输入的影响,同时也还含有海源有机物,成分复杂,经过长时间的光脱色后只有少部分发生分解。

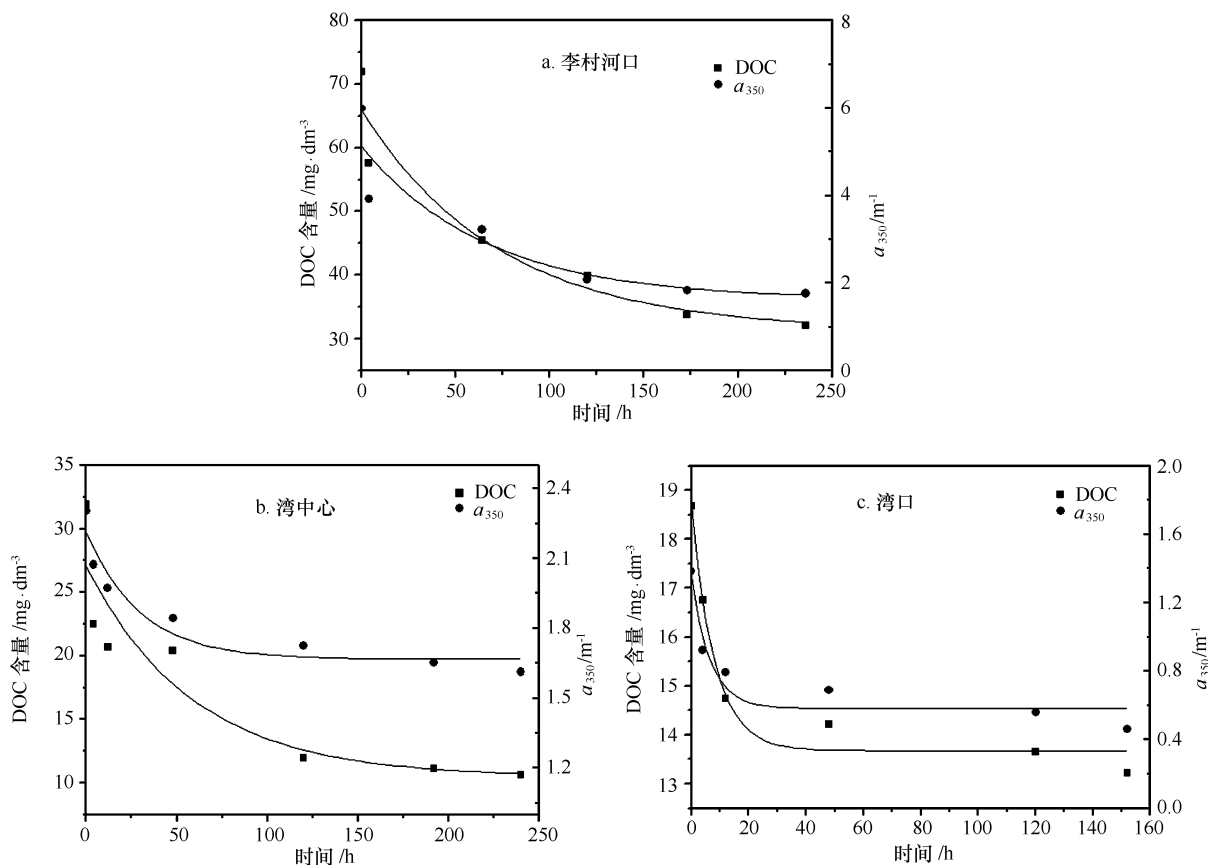


图3 光脱色时间对 a_{350} 和 DOC 的影响

表1 各水样 DOC 和 350 nm 吸光系数的半衰期

	李村河口	湾内	湾外
$\tau(a_{350})/h$	66.04	29.62	6.52
$\tau(\text{DOC})/h$	72.80	58.54	8.04

3.2 溶解有色物质含量对 CO 生成速率的影响

图4—5分别列出了3个不同水样的CO生成速率与DOC含量和350 nm吸光系数之间的关系。从图4可以看出,在8个不同波段的模拟太阳光照射下,李村河口、湾中心和湾口水样的CO生成速率与DOC含量之间存在良好的相关性,图5则显示了CO生成速率与350 nm吸光系数之间的相关性。各水样的CO生成速率与DOC和350 nm吸光系数之间的线性相关系数及置信度见表2。由于有机物降解主要发生在紫外区^[17],即CO主要产生于紫外区,因此在紫外光的条件下其相关性要好于可见光;不同波段起始波长越短(如280,295,305 nm),则随

CDOM含量增大CO生成速率增大的程度越大;不同波段起始波长越长(如435,495 nm),随CDOM含量增大CO生成速率增大的程度越小。

综合来看,两种表征CDOM含量的方法DOC和350 nm吸光系数与海水中CO生成速率之间都有良好的线性关系,线性相关系数分别为0.780~0.991和0.892~0.999,置信度分别为0.000 1~0.038 4和0.000 1~0.007 0。从本文的研究结果来看,采用这两种方法均可以较好地表示海水中CDOM的含量,但是用DOC含量表示所有的溶解有机物的含量,范围较大,而350 nm吸光系数是表示350 nm处的吸光系数,衡量的主要是腐殖质类

有机物的含量,它的范围较小,因而这两种表示方法都不能完全代表 CDOM 含量。海水中 CDOM 含量

的表示方法还有待于进一步研究,以找到更好的表示方法。

表 2 各水样的 CO 生成速率与 DOC 含量和 350 nm 吸光系数之间的相关系数

水样	相关者	线性相关系数	置信度
李村河口	速率-DOC 含量	0.970 (0.926 ~ 0.991)	0.001 8 (0.000 1 ~ 0.008 0)
	速率- a_{350}	0.986 (0.938 ~ 0.999)	0.003 2 ($<0.000 1 \sim 0.018 4$)
湾内	速率-DOC 含量	0.886 (0.780 ~ 0.929)	0.010 5 (0.002 4 ~ 0.038 4)
	速率- a_{350}	0.939 (0.892 ~ 0.978)	0.002 7 (0.000 4 ~ 0.007 0)
湾外	速率-DOC 含量	0.976 (0.956 ~ 0.989)	0.001 0 (0.000 2 ~ 0.002 8)
	速率- a_{350}	0.979 (0.956 ~ 0.999)	0.001 0 ($<0.000 1 \sim 0.002 9$)

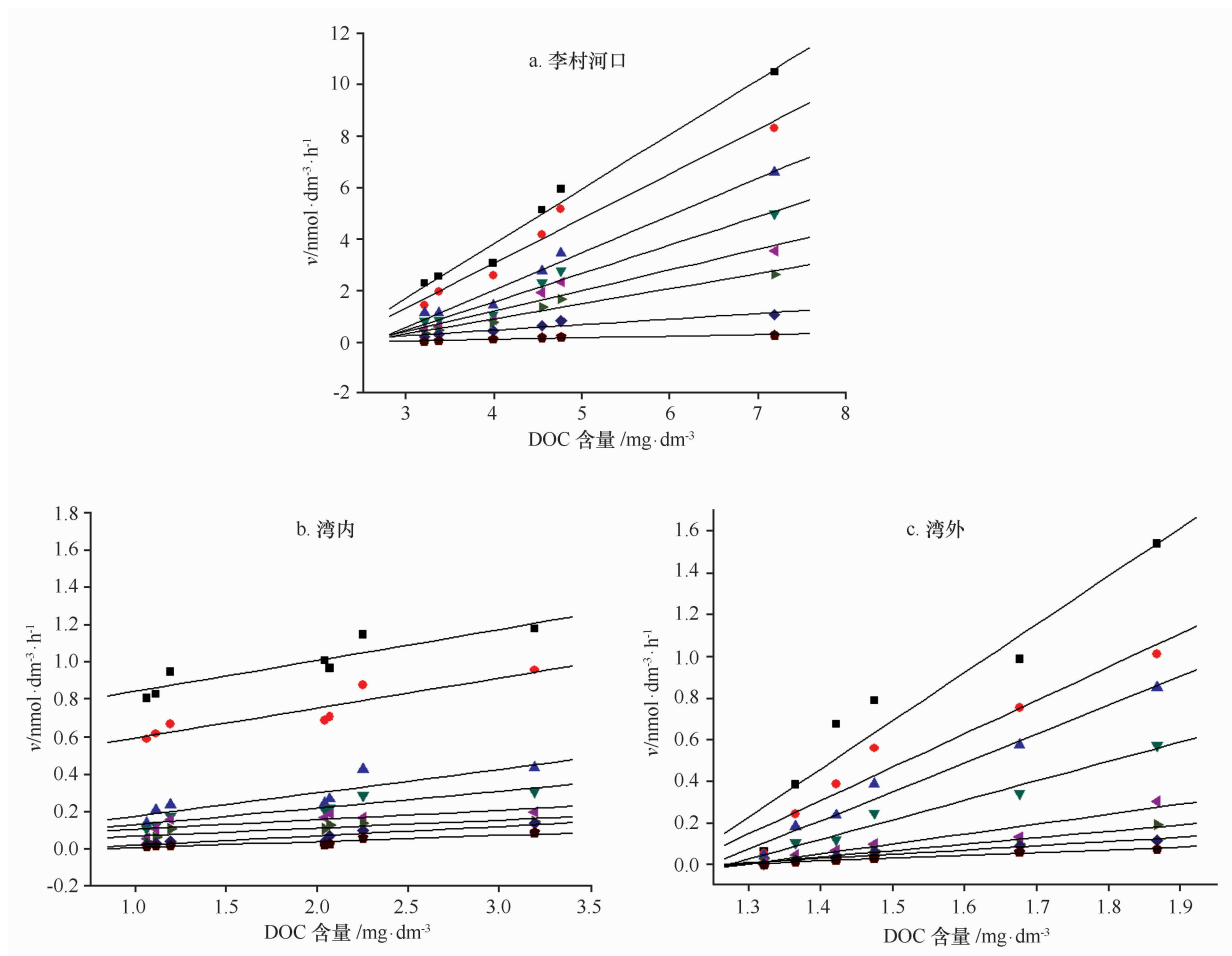


图 4 CO 生成速率与 DOC 含量的关系

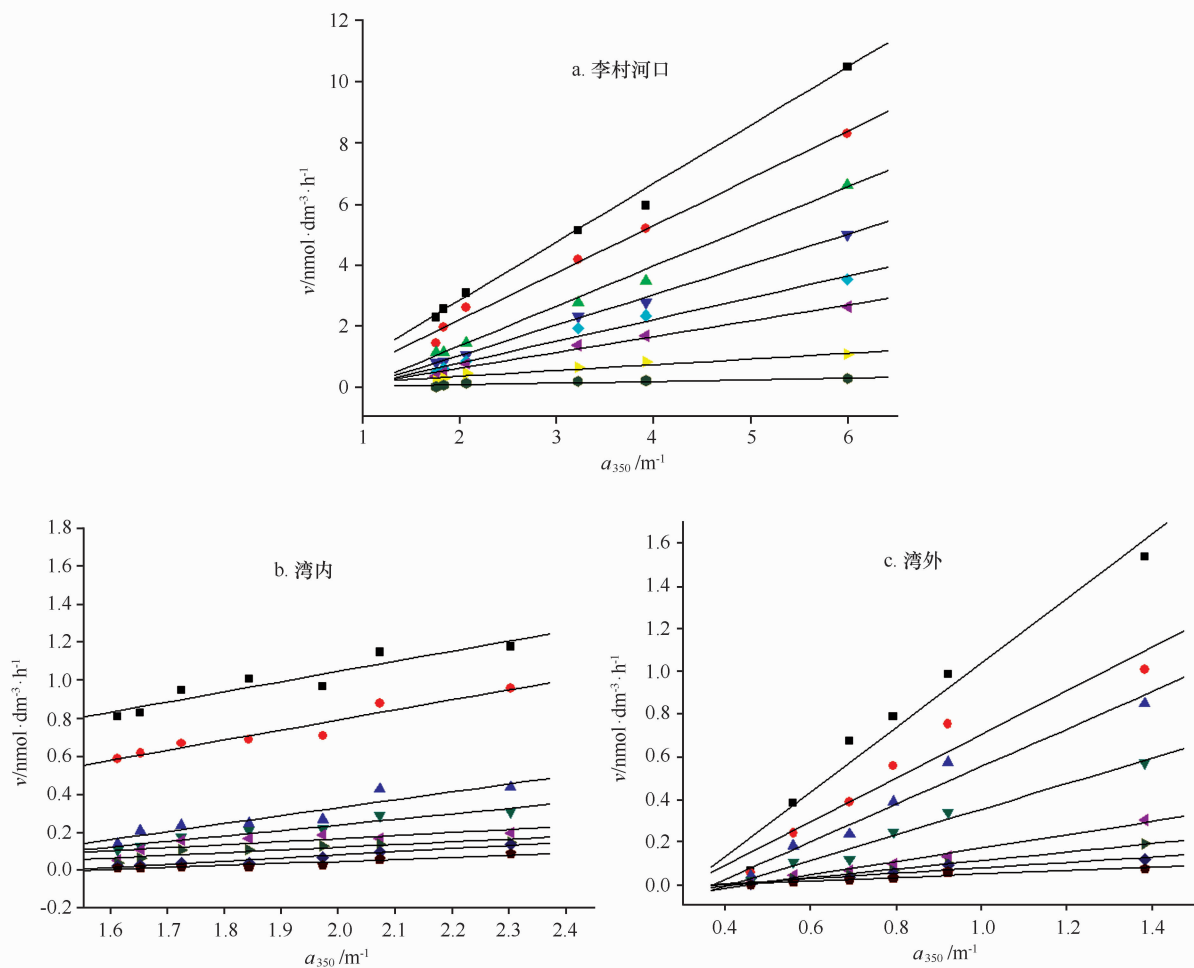


图5 CO生成速率与350 nm吸光系数的关系

4 结论

(1)海水中有机物发生光脱色以后,其吸光系数、350 nm吸光系数和DOC含量均随光脱色时间的增长而呈指数减小,光脱色可以明显降低海水中CDOM的含量,而且不同来源的有机物的降低程度不同。

(2)海水中CO光致生成速率与DOC含量和350 nm吸光系数之间都有良好的线性关系,线性相关系数分别为0.780~0.991和0.892~0.999,置信度分别为0.0001~0.0384和0.0001~0.0070。

(3)DOC含量和350 nm吸光系数在一定程度上均可以较好地表示海水中CDOM的含量。

参考文献:

- [1] CONRAD R, SEILER W, BUNSE G, GIEHL H. Carbon monoxide in seawater (Atlantic Ocean)[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1982, 87:8839—8852.
- [2] ZAFIRIOU O C, ANDREWS S S, WANG W. Concordant estimates of oceanic carbon monoxide source and sink processes in the Pacific yield a balanced global “blue-water” CO budget[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1):1015, Dio 10. 1029/2001gb001638.
- [3] ZUO Y, JONES R D. Formation of carbon monoxide by photolysis of dissolved marine organic material and its significance in the carbon cycling of the ocean[J]. *Naturwissenschaften*, 1995, 82(10):472—474.
- [4] MILLER W L, ZEPP R G. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter; significance of the oceanic organic carbon cycle[J] *Geophysical Research Letters*, 1995, 22:417—420.

- [5] MOPPER K, ZHOU X L, KIEBER R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle[J]. *Nature*, 1991, 353(6339):60—62.
- [6] JOHANNESSEN S C H. A photochemical sink for dissolved organic carbon in the ocean[D]. Halifax, Nova Scotia: Dalhousie University (Canada), 2000.
- [7] VALENTINE R L, ZEPP R G. Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(2):409—412.
- [8] ANDREWS S S, CARON S, ZAFIRIOU O C. Photochemical oxygen consumption in marine waters: a major sink for colored dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(2):267—277.
- [9] XIE H X, STEVEN S Andrews, WILLIAM R Martin, et al. Validated methods for sampling and headspace analysis of carbon monoxide in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77:93—108.
- [10] LOH A. N., BAYER J E, DRUFFEL E R M. Variable ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean[J]. *Nature*, 2004, 430:877—881.
- [11] 吴永森, 张士魁, 张绪琴, 等. 海水黄色物质光吸收特性实验研究[J], *海洋与湖沼*, 2002, 33(4):402—406.
- [12] 楼涛. 溶解有机物的光化学过程模拟及其对环境污染物结合性质的影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- [13] MANNINO A, HARVEY H R. Biochemical composition of particles and dissolved organic matter along an estuarine gradient: sources and implications for DOM reactivity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(4):775—788.
- [14] MCKNIGHT D M, HARNISH R, WERSHAW R L, et al. Chemical characteristics of particulate, colloidal and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park[J]. *Biogeochemistry*, 1997, 36(1):99—124.
- [15] 张永. 加拿大圣劳伦斯河口水中一氧化碳的生物地球化学循环[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [16] INGRID Obernosterer, RONALD Benner. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(1):117—124.
- [17] VAHATALO A V, SALKINOJA-SALONEN M, TAALAS P, et al. Spectrum of the quantum yield for photochemical mineralization of dissolved organic carbon in humic lake[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(2):664—676.

The influence of photoproduction rates of carbon monoxide by photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in the Jiaozhou Bay

REN Chun-yan^{1,2}, LU Xiao-lan¹, YANG Gui-peng¹, TIAN Jiang-lei¹, WANG Wei-lei¹

(1. *Key Laboratory of Ministry of Education for Marine Chemistry Theory and Technology, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 2. *College of Chemistry & Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China*)

Abstract: The effects of content and photobleaching degrees of chromophoric dissolved organic matter were examined based on the photoproduction rates of carbon monoxide for three water samples collected at three different locations in the Jiaozhou Bay in Qingdao. The absorption coefficient of organic compounds and dissolved organic carbon all decreased with increasing time of photobleaching, suggesting that the content of dissolved organic matter significantly decreased through photobleaching. In all eight wave bands, the photoproduction rates of carbon monoxide were significantly correlated with the absorption coefficient at 350 nm and dissolved organic carbon content. Both absorption coefficient at 350 nm and dissolved organic carbon content can represent the contents of chromophoric dissolved organic matter to some extent.

Key words: chromophoric dissolved organic matter; photobleaching; carbon monoxide; photoproduction