

关于海洋光化学反应的研究*

杨桂朋

(青岛海洋大学化学系)

照射到海洋上面的阳光,除了用于光合作用和海洋表层的加热外,其余的则被海水吸收,用于引发对海洋化学和海洋生物有着重要效应的光化学反应。虽然有些文献报道了一些孤立的海洋光化学反应过程,但关于这方面的系统研究还很少,直到最近十年,海洋光化学才得到了较快的发展。不少学者已经进行了大量的实验研究工作,其中包括可以参与光化学反应的物质、反应历程、反应速率、生成的产物及其对环境的影响,本文将总结若干影响海水有机物和无机物性质的可能光化学过程,并对海洋光化学反应的研究动态作一叙述。

一、海水中的吸光物质

照射到海洋上面的阳光由于光散射使进入水柱的辐射损失了10—20%,其余的则被水、颗粒物及溶解的无机和有机组份吸收。在海洋中主要吸光物质是水,但由于水在300nm以上没有初级光化学过程,所以它除了参与其他物质所引发的次级反应外不会是光化学反应的一种主要成份。无机溶解组份是可见光区和近紫外光区的一类微量吸光物质。已经发现海水中的亚硝酸盐、硝酸盐、过氧化氢和许多过渡金属的配位络合物具有显著的吸光效应。海水中吸光性最强的组份是溶解有机物,在已知的天然有机物中,300nm以下有重大吸光性的物质为数相当少,主要包括氨基酸、脂肪酸、糖类、醛酮类和尿素。在近紫外光区到600nm可见光区的主要吸光物质是一部分尚未鉴定的有机物,它们大约占天然海水总有机碳的65—90%^[1]。颗粒物是海水中的另一类吸光物质,由于这里有浓集的反应物,海洋中这种微环境有助于许多特殊反应的发生。

二、影响海洋光化学反应的一些因素

任何溶液光过程包括以下三个步骤:(1)显色剂A吸收光子后生成激发态A^{*}; (2)接着发生一连串平行或连续的过程,使电子能转化为热,放出辐射或产生初级光化学产物;(3)在某些情况下,这些初级光化学产物是活泼的,因而在体系中进一步发生分子间或分子内的次级反应。

在天然海水中,一旦光被显色剂吸收,大多数光化学反应几乎与光的波长无关,因为光物理过程快速地把不同的起始状态转化成基本相同的活性状态。初级反应速率严格受显色剂光激发速率的控制,对比之下,次级反应则以多种方式依靠光的强度。光强度的大小直接影响溶液中活性过渡态的稳态浓度,因此也就影响次级反应速率。

次级反应是初级反应产物和介质进行的热化学反应;因此周围的环境也将极大地影响次级反应。如反应温度、pH、溶解氧的浓度,一些热过程、生物过程、物理过程等竞争过程的存在可使反应速率产生很大的变化。此外,光化学反应随海洋区域的不同也会产生极大的差异。

* 承蒙钱佐国、孙明昆副教授的指导和帮助,谨此致谢。

三、可能发生的光化学反应

海水中发生变化的光化学反应无疑是多种多样的,既涉及海水中的有机组份,也涉及无机组份, O. C. Zafiriou 曾对它们进行了分类^[2]。根据现有的资料可以总结如下,见表 1、表 2。

四、海洋光反应的速率

对于包含次级反应的光化学过程,其速率测定在多数情况下并不是一个容易处理的问题。因此,在测定中涉及许多参数,即使是测定初级反应的速率,也因为环境条件的可变性而使情况复杂化。

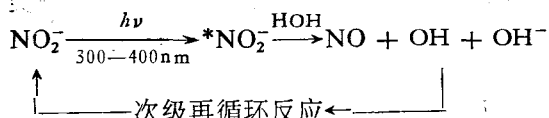
光化学反应速率既可通过实验测定,也可用计算的方法,用量子收率乘以显色剂激发速率可以得出光反应速率。最近十年内,已经提出了若干计算海洋环境光化学速率的方法。Zepp 和 Cline^[3] 应用计算机计算了各种杀虫剂在水环境中的光解速率。在海水表面和在 40m 厚的混合层发生的光反应的最大速率已提出模型进行估计^[4]。在表层的最大反应速率极端高,这与光照时间和强度相一致。特征光化学反应的速率变化范围很大,目前还无法计算其平均值。

五、几个具体的光化学反应过程

下边介绍几个已被详细研究过的光反应过程。它们分别代表不同的反应类型,并且具有不同的反应机理,在此将做较全面的叙述。

1. 亚硝酸盐和硝酸盐的光解

海水中的大多数无机阴离子不发生初级光化学过程。然而亚硝酸盐在 300—400nm 间显方弱跃迁,可产生激发单线态,并生成初级光化学产物,如下式所示:



Zafiriou 和 Mcfarland^[5] 测定了由 NO_2^- 光解而生成的 NO 的量与紫外线辐射强度所成

表 1 无机化合物的光反应

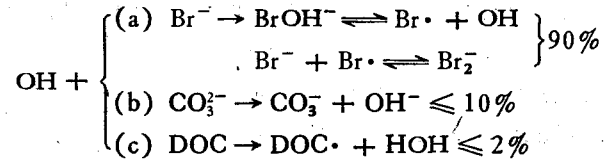
反应物	产物或效应	介质
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$	海水
Cu^{2+} 络合物	NH_3 和 HCHO	海水
Fe^{3+} —腐殖酸	1. Fe^{2+} , CO_2 , O_2 减少 2. $\text{Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	淡水 淡水
I^-	$\text{I}^- + e_{aq}^-$	海水
NO_2^-	1. $\text{NO} + \text{OH}^-$ 2. 破坏蛋氨酸	海水 海水 + NO_2^-
NO_3^-	NO_3^- 减少,生成 NO_2^- 等多种产物	海水

表 2 有机化合物的光反应

显色剂	产物或效应	介质
未知物 (腐殖酸等)	1. 产生单线态氧 2. Fe(III) 的还原消耗 O_2 , 放出 CO_2 3. 释放可溶的活性磷 4. 氧化异丙苯, 形成 ROO 和 OH 5. 氧化酚类成 ArO , 形成还原物质, 如水合电子 (e_{aq}^-) 或 O_2^- 6. 形成 CO 和丙烯 7. 可能通过 O_2^- 形成 HOOH	海水, 淡水 海水 淡水 淡水 海水 海水 海水
粪粒叶绿素	可觉察的叶绿素	海水
微量维生素 B_{12} , H , B_{12}	在生物测定时失去活性	海水
氨基酸		
色氨酸	未知	海水
酪氨酸	未知	海水
赖氨酸	未知	海水
组氨酸	未知	海水
蛋氨酸	蛋氨酸亚砷	海水
甘氨酸	失去 ^{14}C , 形成 NH_3 , HCHO	海水
CH_3SSCH_3	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$	海水
$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$, $\text{CH}_3\text{SS}\cdot$	海水
CH_3I , RI	$\text{CH}_3\cdot$ 或 $\text{R}\cdot + \text{I}\cdot$	海水, 淡水
醛类	$\text{RCO} + \text{H}\cdot$, $\text{R}\cdot + \text{CO} + \text{H}\cdot$	海水

的线性比例关系。实验证明,在白天赤道太平洋表层水中, NO 的平均浓度是 5×10^{-11} mol/L。

由 NO_2 光解生成的 NO 和 OH 是不稳定的,随后接着进行次级反应。再氧化和水解使大部分 NO 又重新生成 NO_2 ^[6]。 NO_2 光解反应的主要作用可能是生成 OH^{\cdot} , 这种强氧化剂对海水中的无机阴离子(主要是 Br^-) 有高度的活泼性,使得它和有机组份直接相互作用的可能性变小。因此,它的主要作用也许是生成寿命较长但活泼性较低的游离基。例如 Br_2^{\cdot} , CO_3^{\cdot} 和 HCO_3^{\cdot} 。如下式所示:

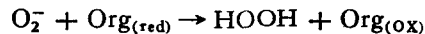
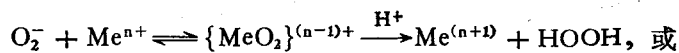
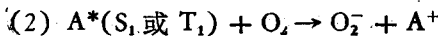
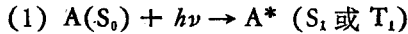


最近的研究表明, NO_3^- 离子的光化学特性和 NO_2^- 离子有点类似,但比它更加复杂。 NO_3^- 即使通常以高得多的浓度存在于海水中,它产生游离基的效用也比 NO_2^- 小得多。关于这方面的研究可参阅有关文献^[7]。

2. 过氧化氢的形成

Van Baalen 和 Marler^[8] 在海水中测得了相当浓度的过氧化氢 (1.5×10^{-8} — 20×10^{-7} mol/L), 现在已经证明它是由光化学反应生成的^[9]。在表面海水中,苯酚的光离子化可以释放水合电子,水合电子对氧有高度的活性,两者反应可以产生过氧化物阴离子游离基 O_2^{\cdot} , 它既可作为氧化剂又可作为还原剂与各种有机物反应,但当活性底物的数量不足时,它将迅速发生歧化,生成过氧化氢和其他过氧化物。最近进一步证实,海洋中的过氧化氢很大一部分是过氧化物阴离子游离基的次级反应产物^[3]。

根据目前已经观察到的事实,可以总结出形成过氧化氢的可能机制如下:



其中 A 表示显色剂; S_0 , S_1 分别表示基态和单线态; T_1 表示激发三线态。

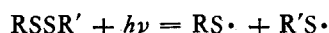
关于过氧化氢在海水中的化学行为现在还研究得很少,虽然它可以作为氧化剂和还原剂起作用,但它最有可能氧化各种重金属、有机或无机硫化物。通过已观察到的过氧化氢形成和减少的速率来看,这种氧化还原作用不容忽视。

3. 自由基的生成及其反应

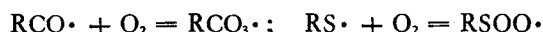
最近的研究表明,在海水中普遍形成了各种类型的自由基。虽然它们可以通过多种方式产生,但其中相当一部分是经过光化学反应生成的。上面的例子已经介绍了一些无机自由基的生成过程,下面将着重介绍有机自由基的生成过程及其化学行为。

海水中含有相对弱键的有机物,例如硫化物、过氧化物、醛、酮、醚以及某些卤化物等等,吸收光能后会发键的断裂而产生游离基。





游离基一旦形成即连续进行传递,仅仅在它与其它带单电子的物质结合时才被破坏。在海水中,形成的有机游离基将以扩散控制的速率和 O_2 反应,形成了含氧的自由基:

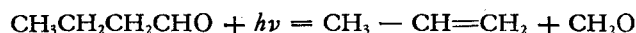
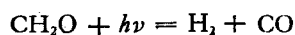


有机过氧化物自由基是海水中一种十分重要的自由基,它在海水中的浓度可以高达 $0.5 \times 10^{-9} - 9 \times 10^{-9} \text{mol/L}$,它可以有效地和某些活泼有机物,如苯酚、芳胺、氢醌等反应,其半衰期为数小时到数天^[10]。

海水中的自由基反应是十分复杂的。一方面,许多基团之间可以相互转变;另一方面,自由基的次级反应生成了更稳定的基团,这些基团可以选择性地和海洋中某些化合物反应,它们有待于人们进一步进行探讨。

六、其它观测结果

已经发现若干种海水中的光引发反应实例,这些反应是通过物质在光和暗对照下的稳定性试验,或者观测某些海水成份在光照下浓度提高而发现的。Wilson 等人(1970)通过后一种方法提出假说,认为海水中的一氧化碳、乙烯和丙烯至少有一部分是由光化学过程所生成,如下式所示:



海水中的 O_2 通过光敏反应可以产生单线态氧, Zepp 等人^[11]在海水中的测得单线态氧有显著的生成速率,有些海区可以高达 $0.1 \text{mol/L}\cdot\text{a}$ 。不少人已经研究了单线态氧的化学行为^[11]。在海水中单线态氧的很大一部分由于和水相互作用而失去能量回到基态。然而在疏水微环境中,它可以有效地氧化酚类,共轭和非共轭不饱和化合物以及某些含有氮硫磷等杂原子的化合物。

在海洋中某些过渡金属(如 Fe, Cu, U 等)形成的络合物吸收光能后,既可以发生电子从配位体到金属离子的跃迁,也可以发生电子从金属离子到配位体或溶剂的跃迁,结果形成了不同的金属离子形态。

发生在金属氧化物固液介面和胶束内的光化学反应已引起了人们的浓厚兴趣^[12]。Sunda (1983)发现,在河口区, MnO_2 颗粒物可被光还原成 Mn^{2+} , 并证明生成的 Mn^{2+} 有利于浮游生物的生长。Moser (1982)报道,在光作用下,海洋中的胶体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能够氧化 I^- , 特别在光照 347nm 处最为明显。

具有生物活性的有机化合物如维生素 B_{12} , 硫胺素和生物素等也发现有光化学活泼性^[13], 这种反应在改善海洋生物的生长环境方面具有重要的作用。

成千上万种异生物物质日益增多地进入海洋环境,在天然的物理、生物、化学和光化学过程作用下发生消除或变化,这已引起了人们的重视,并做了大量的研究工作。这方面的研究主要集中在杀虫剂上面。这类化合物中有许多可被初级光化学过程所降解^[14]。

在对海洋表面油层的各种分解过程的研究中发现,油膜的分解是由于 O_2 在光诱导下进入这种有机膜层而促成的。在散布于水面的各种原油级份的膜层中加入萘的衍生物时,可使其光氧化速率大增。这种萘的衍生物显然起了光敏剂的作用,最近还发现,在表面膜层一些类似的甲烷基芳烃,在蒽醌作为光敏剂时可被光氧化^[15]。

此外,光过程也与其他海洋学科中的问题密切相联。例如天然水的生物繁殖力问题,光过程破坏了海水中的有机微量养料,可以有利于或阻碍营养元素的再矿化,因而影响了它们在透光层中的再循环。

七、结 语

近十多年来,海洋光化学得到了蓬勃的发展,但它仍然是一门年轻的学科,人们对于海洋光化学过程及其对海洋环境的影响只有初步的了解。海水中吸光物质的研究揭示,海洋环境中可能存在许多潜在的光反应,迄今所做的研究工作尚相当少,因此还有许多至今未被认识而且具有重要意义的光化学过程存在。只有积极开展这方面的研究,才能加快海洋光化学并且促进海洋化学及其他海洋学科的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] Duursma, E. K. and R. Dawson, 1981. *Mar. Org. Chem.* Elsevier Press. PP.299—322.
- [2] Riley, J. P. and R. Chester, 1983. *Chemical Oceanography*. Vol. 8. Academic Press. PP. 339—376.
- [3] Zepp, R. G. and D. M. Cline, 1977. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 11:359—366.
- [4] Zafiriou, O. C., 1977. Marine organic photochemistry previewed. *Mar. Chem.* 5:497—522.
- [5] Zafiriou, O. and M. McFarland, 1981. Nitric oxide from nitrite photolysis in the central equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* 86:3173—3182.
- [6] Zafiriou, O. C., 1974. Source and reaction of OH and daughter radicals in seawater. *J. Geophys. Res.* 79:4491—4497.
- [7] Zafiriou, O. C. and M. B. True, 1979. Nitrite photolysis in seawater by sunlight. *Mar. Chem.* 8: 9—42.
- [8] Van Baalen, C. and J. E. Marler, 1966. Occurrence of hydrogen peroxide in seawater. *Nature* 211:951—955.
- [9] Swallow, A. J., 1969. Hydrated electrons in seawater. *Nature* 222:369—370.
- [10] Mill, T., Hendry, D. G. and H. Richardson, 1980. Free-radical oxidants in natural waters. *Science* 207:886—887.
- [11] Wilkinson, F. and J. G. Brummer, 1981. *J. Phys., Chem. Ref. Data.* 10:809—812.
- [12] Thomas, J. K., 1977. Effect of structure and charge on radiation-induced reaction in micellar systems. *Acc. Chem. Res.* 10:133—138.
- [13] Carlucci, A. E., Silbernagel, S. B. and P. M. McNally, 1969. Influence of temperature and solar radiation on persistence of vitamin B₁₂, thiamine, and biotin in seawater. *J. Phycol.* 5:302—305.
- [14] Zepp, J. G. and N. L. Wolfe, 1976. Light-induced transformations of methoxychlor in aquatic systems. *J. Agric. Food Chem.* 24:727—733.
- [15] M. Ehrhardt and G. Petrick, 1984. On the sensitized photooxidation of alkylbenzenes in seawater. *Mar. Chem.* 15:47—58.