

海洋光化学研究的最新进展

THE RECENT PROGRESS IN THE STUDIES OF MARINE PHOTOCHEMISTRY

杨桂朋

(青岛海洋大学海洋化学研究所 266003)

海洋光化学是海洋化学的重要研究分支,它的研究内容主要包括参与光化学反应的物质、反应历程、反应速度、生成的产物及其对环境的影响等方面。它与其他海洋学科,如海洋生物、海洋环境、海洋地球化学等密切相关。在海洋化学方面,光化学过程可使海洋中的许多有机物发生氧化和降解,直接影响这些物质的通量和循环;在海洋生物学方面,光过程破坏了海洋中的有机微量养料,影响海洋生物的繁殖力;在海洋地球化学方面,光氧化还原过程显著影响 Cu, Fe, Mn 等过渡元素在海水中的存在形态和迁移变化规律;在海洋环境方面,光化学作用可使石油及其他非生源物质发生降解,对海洋污染物的净化起着举足轻重的作用。因此,关于海洋光化学的研究已受到海洋科学工作者的高度重视。

在 70 年代,海洋光化学的研究通常是在实验室中模拟进行的,到 80 年代初,发展到在海上进行特别过程的现场测量以及对光化学产生的活泼中间体的现场调查。近 10 年来,海洋光化学的研究取得了重大进展,对实验方法、反应机理的描述以及对光化学过程的定量评价和以前相比已变得更详细、更复杂。光化学反应在影响化学组份的转化、降解和存在形态等方面所起的作用和重要性已取得共识。本文将对近 10 年来海洋光化学的研究进展作一综述。

1 光敏剂

天然水中两个主要的对阳光呈活性的显色组份是溶解有机物(DOM)和碎屑。腐殖质是 DOM 和近岸碎屑环境中的主要组份,有关其结构、光物理、光化学和自由基特征是人们研究的主题。Kotzias^[16]通过应用芳香族自由基净化剂调查了腐殖质自由基的产生特征。Zepp 等人^[27]估计了腐殖质三线激发态的稳态浓度和它们在天然水中的能量分布。激光闪光动力学已经被大量用于研究腐殖质的激发态特性和中间产物。从这些研究可以发现,有 3 个中间产物,即一个短寿命的自由基离

子、三线激发态、水合电子,至少是从最初的腐殖质激发态产生的。这些中间产物对于引发海洋光化学反应起着十分重要的作用。

除了腐殖质外,其他研究较多的光敏剂还有黄素、喋啶、吡啶、维生素 B₂、芳烃、羰基化合物、蒽醌等^[23]。这些光敏剂的存在可使海洋光化学反应速率大为增加,但这些化合物独自不能解释它们在海水中的“光敏效率”,光反应的发生可能是许多光敏剂共同作用的结果。Mopper 等人^[21]比较了维生素 B₂、富里酸、均苯三酚的敏化能力,虽然维生素 B₂ 可被光化学快速降解成铬色素和其他一些小的组份,但它与另两种物质相比是一种更有效的光敏剂。海洋中的许多光敏剂除可敏化光化学反应外,其自身也可发生光化学降解。Dunlap 等人^[9]已测得了海水中黄素和喋啶的光化学降解速率。

2 光化学产生的中间产物

除了溶解氧外,海水中大多数势能接受体的浓度是非常低的。因此,从海水中光敏剂来的能量转化,除了对氧外,对其他任何接受体都不是一个有效过程。溶解氧不仅是一个重要的能量接受体,而且也是主要的电子接受体。过氧化物阴离子基团,即 O₂⁻,已被确认是在海洋光化学反应中第一个应用氧作为最终电子接受体的中间产物。电子的给予体是海水中的水合电子,它也是由光化学产生的,其在表面海水中的稳态浓度估计为 $1.1 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ ^[3]。Micinski 等人^[18]通过应用¹⁵N 或¹⁸O 同位素标记反应物研究了海水中 O₂⁻ 的光化学产生速率。在春季充足的太阳辐射下,光化学产生 O₂⁻ 的速率是 $0.1 \sim 6 \text{ n mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$,而在秋季则是 $0.2 \sim 8 \text{ n mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。海水中 O₂⁻ 的通量与光化学产生的总自由基的通量很好地关联,且约占总自由基的三分之一。O₂⁻ 在光化

收稿日期:1995年3月14日

学产生的基团中占有非常重要的地位,半定量的估计表明, O_2^- 在海水中通过发生歧化反应而产生的 H_2O_2 ,占了光化学产生的 H_2O_2 的大多数或全部。

Haag 等人^[14]已经提出了测定天然水中氢氧自由基($\cdot OH$)的方法,并用于估计 H_2O_2 和 NO_3^- 作为 $\cdot OH$ 的光化学来源。Zafiriou 等人^[26]应用闪光光解和脉冲辐射技术估价了 $\cdot OH$ 与溴离子和 HCO_3^-/CO_3^{2-} 体系的相互作用。结果表明,溴离子会被 $\cdot OH$ 氧化且生成了定量的 Br_2^- 。

在海洋光化学反应中,自由基起了重大的作用,使被作用物发生了净的氧化反应。因此,自由基的生产以及它们随后进行的次级反应一直是海洋光化学研究的主题。海水中光化学产生的自由基除了上面提到的 O_2^- 、 $\cdot OH$ 外,其他还有有机过氧化物自由基,对此文献上已有详细评述^[1,2]。要定量地评价自由基在光化学反应中所起的重要作用,需要准确地测定海水中光化学产生的总自由基的通量。但此项工作难度很大,直到最近才有较大进展。Dister 等人^[8]应用 NO 作为非选择性的自由基捕获剂测定了海水中总自由基的生成速率。其测定结果为:对充分光照的大洋海水,总自由基的产生速率为 $0.1 \sim 0.5 n \text{ mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$;对高流量季节时的一些河口区,此速率大于 $60 n \text{ mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。研究还发现,总自由基的生成速率与有机显色剂的浓度及吸光度呈明显的正相关。

3 光化学产生的长寿命产物

光化学产生的自由基是非常活泼的,一旦形成马上会进行次级反应。自由基的次级反应生成的产物与自由基相比具有相对的稳定性,但有些仍然是活泼的,它们会对海洋环境有着深刻的长期的影响。 H_2O_2 是人们研究较多的一种光化学产物,其在海水中的浓度相当高^[1],并呈明显的周日变化,最高浓度出现在中午过后^[19]。关于 H_2O_2 在海水中的化学行为已有文献报道^[19,25],它除了参与铜、铁、锰等过渡金属元素的氧化还原循环外,其自身又可被光化学分解,分解速率大约是形成速率的 5%^[19]。在所有的海水样品中, O_2 是 H_2O_2 光解的唯一产物,但参与 H_2O_2 光解的氧化剂还不能最后确定。它并不是人们所期望的光氧化剂如单线态氧、 $\cdot OH$ 、 O_2^- 等,它可能来源于 DOM 的光氧化产物如有机自由基($R\cdot$)等。

其他已被鉴定的长寿命光化学产物是羰基硫(OCS)和低分子量的羰基化合物。海水中产生 OCS 的机制尚不十分清楚,但实验室研究发现反应物是任一类有机硫化物和氧。

1996 年第 1 期

一氧化碳作为另一个光化学的亚稳产物,和许多其他的低分子量碳化合物一样,也可能来自于表面海水中 DOM 的光氧化。

4 光降解过程

4.1 石油

光化学氧化一直被看作是原油及精炼石油产品风化的重要过程,Payne 等^[22]已较详细地综述过这方面的研究。最近的研究进一步表明,海水表面膜中的原油烃组份,在模拟的环境条件下可被光氧化^[11]。苯并噻吩作为原油组份中硫杂稠环芳烃的典型化合物,在阳光照射下,苯并噻吩会被氧化成苯并噻吩-2,3-醌,它在水解后失掉 CO, S 原子发生完全氧化,结果生成了 2-磺基苯甲酸。尽管光氧化对加速石油降解起了十分有利的作用,但其氧化后的许多产物对生物仍是有害的,对这些副产物及其对海洋环境的影响等方面,有待于人们进一步去探讨。

4.2 污染物的光降解

成千上万种污染物正日益增多地进入海洋环境,人们对其随后在天然的光化学过程作用下发生的消除或降解进行了许多研究。在所有非生源物质中,除了石油外,研究最多的仍是杀虫剂。Choudhry 等^[5]评述了研究环境中杀虫剂光转化所应用的理论和实验方法。最近,马拉硫磷等几种杀虫剂在海水及沉积物中的降解速率和半寿期也已有研究^[6,10]。其他污染物的光降解,还有酚类化合物、肉桂酸和氢化肉桂酸、硝基苯等芳香族化合物的研究^[7]结果表明,光化学过程会明显加快这些污染物的降解速率或促进细菌对污染物的代谢。

4.3 天然有机物

虽然人们的注意力主要放在石油和其他非生源物质上面,但也有一些关于海水中天然有机物的光化学研究报告。Geller^[13]发现,即使某些难以分解的有机组份,在光作用下也会被生物降解。Rontani 等^[24]报道了海水中叶绿素 a 在光解后生成了一些相对稳定的产物。胆固醇也能在海水中被光化学降解,结果形成了近 10 种不同的光产物。在含有微量蒽醌的海水中,叶绿醇也会快速地发生光氧化,光化学过程主要产生了 4 种化合物,结果证明,叶绿醇在进入海洋沉积前会进行不可忽略的光降解。

最近,关于海水中二甲基硫化物(即 DMS)的光化学氧化已开始引起人们的极大兴趣。DMS 既是海水中最重要的生源有机硫化物,又是研究全球硫循环的一种十分关键的硫化物。研究表明,在存在微量光敏剂如葱

酮或腐殖酸时, DMS 可被光氧化成二甲亚砜, 其光氧化的一级速率常数是 $2.4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ [43]。说明 DMS 的光氧化速率大约同其海-空扩散的速率相同。因此, 光化学过程对控制硫的循环起着非常重要的作用。

5 过渡金属及其有机络合物的光氧化还原过程

海水中的许多过渡元素及其有机络合物由于它们的电子容易转移以及它们在近紫外区和可见区的光吸收带, 使其具有显著的光化学活性。Langford 等 [17] 曾评述了海水中各种过渡金属的可能的光化学电荷转移过程。在过去几年中, 研究最多的金属元素是铜、铁、锰。

铜络合物的光化学研究主要用于估价阳光对表层海水中铜的络合和氧化还原化学所起的作用 [20]。实验室和现场调查相结合的研究证明, 光引发的过程是控制透光带中 Cu(I)/Cu(II) 和 $\text{Cu}_{\text{自由}}/\text{Cu}_{\text{络合}}$ 比率升高的主要因素。Cu(I)/Cu(II) 的比率被一个复杂的机制所控制。这个机制包括铜的各种存在形式的直接光反应以及它们与长寿命光产物如 H_2O_2 进行的次级反应。

铁的光化学研究主要集中在颗粒氧化铁的溶解和可溶性 Fe(II) 的生产等方面。例如, 在溶解有机物(如糖酸)的作用下, 海水中的氧化铁容易被光还原成 Fe(II) [15]。但这些研究没有考虑 Fe(II) 的再氧化问题。而实际上, 光化学产生的 Fe(II) 随后会被海水中的 H_2O_2 再氧化成 Fe(III)。因此, 在计算 Fe(II) 的通量时, 必须考虑 Fe(II) 的再氧化问题。有关 Fe(III) 的有机络合物的光化学最近也有研究 [19]。Fe(III)-多羧酸盐络合物的光氧化还原反应可在数分钟内发生, 产物除 Fe(II) 外, 同时还生成了 O_2^- 、 HO_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性基因。

锰的光化学同铁的类型。在光作用下, 海水中的颗粒 MnO_2 可被还原成可溶性的 Mn(II) [25], 它是海洋生物所必需的微量养分。其还原机理仍不太清楚。一种可能是通过 MnO_2 吸附的有机分子与 Mn(IV) 之间进行的电荷转移反应; 另一种是通过光化学产生的 H_2O_2 进行的还原作用。不象 Fe(II) 那样, 海水中 Mn(II) 的再氧化速率比较慢。有证据表明, 细菌参与了 Mn(II) 的再氧化过程, 但光又会抑制细菌对 Mn(II) 的氧化 [25]。海水中 MnO_2 的较快的光还原速率和 Mn(II) 的相对较慢的再氧化速率对于维持 Mn(II) 在表面海水中具有相当的浓度是十分重要的。

由此可见, 光化学过程对于控制铜、铁、锰等过渡金属在海水中的地球化学分布和循环起了重要作用。

6 展望

海洋光化学的研究已取得了重大进展, 人们对于许多光化学过程的了解更加深入, 海洋光化学的研究轮廓正日趋清晰。尽管如此, 海洋光化学仍然是一门年轻的学科, 其中还有许多领域和问题等待着人们去研究、解决。虽然在定量描述光化学过程方面取得了很大成绩, 但仅用于定量描述反应速率的光化学模型还不足以用于准确地估计反应物或产物的分布和通量, 而所有控制海水中光化学活性物质分布的因素以及影响产物的生产过程、次级反应、迁移变化的诸多因素都必须考虑在内。因此, 对光化学过程真正的定量描述仍将是今后一段时间需要进一步解决的首要问题。

其次, 关于海洋微表层的光化学研究仍然相对不足。初步的研究已经表明, 这里有富集的有机显色基和反应物, 海洋中的许多光化学反应会在这里优先发生。最近的研究进一步表明, 海水中溶解有机物的光化学降解已被看作为碳循环过程中的一个十分重要的定量过程, 而海水有机物的光化学氧化在很大程度上发生在海洋微表层中。这个相对薄弱的研究领域应引起人们的高度重视。

再者, 光化学过程与其他相关过程的研究, 如微量元素的光氧化还原过程对其地球化学分布规律的影响研究; 通过对河口区域有机物的光化学降解研究来预测陆源有机物在海水中的再矿化速率; 用光化学产生的过度态或亚稳产物作为水团的示踪剂来研究混合层的物理海洋动力学模型等, 也将成为海洋光化学的重要研究内容。

参考文献

- [1] 杨桂朋, 1988. 海洋科学 6: 51~55.
- [2] 杨桂朋, 1990. 海洋湖沼通报 1: 71~75.
- [3] Breugem P. R. et al., 1986. *Chemosphere* 15: 717-724.
- [4] Brimblecombe, P. and D. Shooter, 1986. *Mar. Chem.* 19: 343-353.
- [5] Choudhry, G. G. and G. R. B. Webster, 1985. *Residue Rev.* 96: 79-136.
- [6] Cothm, W. E. et al., 1989. *J. Agric. Food Chem.* 37(3): 824-828.
- [7] Dagmar, K. B., 1988. *Vodni Hospod* 38(10): 276-280.
- [8] Dister, B. and O. C. Zafiriou, 1993. *J. Geophys. Res. (Oceans)* 98(C2): 2 341-52.
- [9] Dunlap, W. C. and M. Susic, 1986. *Mar. Chem.* 19: 99-

- [10] Durand, G. *et al.*, 1990. *Chromatographia* **29**(3-4):120-124.
- [11] Ehrhardt, M. G. *et al.*, 1992. *Mar. Chem.* **37**(12): 53-64.
- [12] Faust, B. C. and R. G. Zepp, 1993. *Environ. Sci. Technol.* **27**(12); 2 517-22.
- [13] Geller, A., 1986. *Limnol. Oceanogr.* **31**; 755-764.
- [14] Haag, W. R. and J. Hoigne, 1986. *Environ. Sci. Technol.* **20**; 341-348.
- [15] Kenshi, K. *et al.*, 1992. *Mar. Chem.* **37**(12); 15-27.
- [16] Kotzias, D. *et al.*, 1986. *Naturwissenschaften* **73**; 35-36.
- [17] Langford, C. H. and J. H. Carey, 1987. *ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 327*; 225-239.
- [18] Micinske, E. *et al.*, 1993. *J. Geophys. Res (Oceans)* **98** (C2); 2 299-2 306.
- [19] Moffett, J. M. and O. C. Zafiriou, 1993. *J. Geophys. Res. (Oceans)* **98**(C2); 2 307-13.
- [20] Moffett, J. W. and R. G. Zika, 1987. *ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 327*; 116-131.
- [21] Mopper, K. and R. G. Zika, 1987. *ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 327*; 174-190.
- [22] Payne, J. R. and C. R. Phillips, 1985. *Environ. Sci. Technol.* **19**; 7-19.
- [23] Rontani, J. F. and G. Giusti, 1988. *J. Photochem. Photobiol. A* **42**(2-3); 347-355.
- [24] Rontani, J. F. *et al.*, 1992. *Org. Geochem.* **18**(1); 139-142.
- [25] Sunda, W. G. and S. A. Huntsman, 1994. *Mar. Chem.* **46**(1-2); 133-152.
- [26] Zafiriou, O. C., 1987. *ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 327*; 89-105.
- [27] Zepp, R. C. *et al.*, 1985. *Environ. Sci. Technol.* **19**; 48-55.