

# 海水腐植质

纪明侯 曹文达

(中国科学院海洋研究所)

早在1760年Wallerius就开始了土壤腐植质的研究,其后,人们对其分离方法、性质、化学结构、分布、应用等方面进行了广泛的研究,至今已有若干专著发表。现在已知土壤腐植质主要是植物死骸经过长期微生物和生化过程而生成的一种无定形的、结构复杂的高分子聚合物。腐植质根据其对碱、酸的溶解度不同,又可分级为腐植酸(HA)、富里酸(FA)和胡敏素(Humin)。经多方面研究得知,湖水、河水、海水,以及沼泽地、湖底和海底沉积物中都普遍存在腐植质。海洋腐植质以它存在的介质不同,可分为海水腐植质和海底沉积物腐植质。它们之间存在着密切的联系。关于海洋腐植质的研究比较少,其中,海水腐植质因含量微少,分离较困难,研究成果尤少。

## 一、海水有机物与腐植质

我们知道,海水中含有 $<0.001\%$ 的有机物,其含量虽微,但在海洋中的总量却超过活的海洋生物的500倍(Скопинцев, 1971),种类也远多于无机物。如果将海水中总有机物的平均浓度以1毫克碳/升计,则海洋中的有机碳总量约为 $1.3 \times 10^{12}$ 吨(Скопинцев, 1971),与地球上的煤、泥炭和土壤表层(0—30米)中的有机碳总量为同一个量级。海水有机物分为溶解有机物(DOM)和颗粒有机物(POM),而DOM为其主要组成;POM含量较少,约为DOM的1—10%(小仓, 1967; Wangersky, 1972)。海水中至今能鉴定出的DOM仅为总DOM的 $1/10$ 左右,其中主要成份为氨基酸、脂肪酸、尿素等。其余90%的化

学本质尚不清楚(Williams, 1971)。Rashid (1975)认为,海洋有机物中60—80%的为腐植质混合物。

关于海水中腐植质的浓度, Sieburth等(1968)在沿岸海水中测出0.003—2.4毫克/升。一般春、夏季多,冬季少。挪威个别内陆水中的浓度高达50毫克/升(Gjessing等, 1968)。

由于海水中腐植质含量低,直至本世纪三十年代才开始进行研究。Kalle(1937)用分光法发现海水中有黄色物质存在,他称其为“Gelbstoff”(黄色物质),在400—700毫微米波长间的靠400毫微米处有最大吸收值,与湖水中腐植质的相似。他认为,这可能是浮游生物活动产物的转变结果,也可能是河流所带的腐植质输入了海洋。沿岸水中多,其浓度随盐度增加而减少。大洋水中也有。小仓(1965)将海水反复透析、蒸发浓缩,得到对热和微生物稳定的黄色大分子有机物,他认为相当于Kalle的“黄色物质”。其水溶液的紫外吸收光谱与湖水FA相同。Скопинцев(1950)指出,天然水中普遍存在腐植质,他称为水腐植质(Water humus),并认为水腐植质是浮游生物死骸受细菌分解和再合成的产物,对微生物的抵抗力很强。Harvey(1955)将海水中对细菌稳定的有机物统称为海洋腐植质(Marine humus)。

## 二、海水腐植质的分离

Wilson等(1952)首次试用活性炭吸附海水有机物,以丙酮溶出黄褐色物质。Johnston

表1 海水腐植的分级

水 样	采期 (年月)	分离用海 水 体 积 (升)	HA+FA (毫克)	HA/FA 比 值	%	绝对回收 (对TOC <sup>1)</sup> ) (微克/升)	乙醇溶解物		
							总重 (毫克)	% (对TOC <sup>2)</sup> )	绝对回收 (微克/升)
马尾藻海 表层水	1973,2	1150	153.6	0:100	5.1	134	—	—	—
马尾藻海 表层水 深层水 (1500米)	1973,9	2000	287.2	3:97	4.9	144	201.5	3.4	101
		350	66.2	22:78	22.5	189	24.1	8.2	69
麻省WoodsHole 附近沿海水	1973,4	200	35.7	15:85	4.5	179	—	—	—
	1973,6	600	122.7	16:84	3.7	205	—	—	—

1), 2) TOC为总有机碳, 假定有机物50%为有机碳。

(1955) 以活性炭吸附有机物后用乙醇和乙醇-苯洗脱, 层析分离, 得到经紫外线照射呈浅蓝色萤光的黄褐色物质。Jeffrey等(1958)也用活性炭吸附腐植质, 但他指出, 腐植质在活性炭上能发生化学变性作用。Jeffrey等(1958)、Moed(1971)以及Williams等(1964)则试验用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等无机吸附剂分离水中腐植质, 但吸附效果和洗脱率都较低。Хайлов(1962)用氯仿对海水萃取, 得乳化层, 蒸干, 分为水溶与水不溶两部分。水溶部分在230和340毫微米处有最大吸收值, 275毫微米处有最小值, 在紫外线下呈黄绿色萤光, 该部分相当于腐植质。水不溶而乙醇可溶部分在220和260毫微米处有最大吸收值, 与从墨角藻生长的周围海水中分离出的相应部分的吸收曲线基本相似。Sieburth等(1968)用尼龙布吸附海水有机物, 得到的溶解有机物, 用双向纸层析, 证明有酚存在。其层析图谱不同于河水的, 表明海水有机物不是来自河流。但尼龙布易溶出污染物, 影响结果, 是其缺点。1969年, Riley等使用一种苯乙烯-二乙烯共聚树脂即Amberlite XAD-2或XAD-1, 能比较有效地吸附海水腐植质。腐植质是以前疏水键吸附到这种网状多孔树脂表面上的。Mantoura等(1975)试验了泥炭腐植质和两种海洋浮游植物分解液在Amberlite

XAD-2树脂上于pH2.2—1.5时的适宜吸附条件。表明含有较多疏水单元的HA比亲水FA更易吸附于树脂上, 两者的回收率分别为92%和75%。Stuermer等(1977)用同样树脂从马尾藻海的表层海水、深层水和近岸水中分离出腐植质, 并测定了它们的HA/FA比值。结果如表1。

从表层水回收得到的HA+FA只为总有机碳的4—5%; 而1500米深层水的HA+FA为22.5%。表层水的腐植质几乎全是FA; 而沿岸水和马尾藻海深层水的腐植质的HA分别为15%和22%。这表明腐植质的结构成份依海区和深度不同而有差异。表层水和深层水中的HA/FA分别为3:97和22:78, 表示水柱中有从FA向HA转变的过程

### 三、海水腐植质的化学表征

Gagosian等(1977)对从大西洋马尾藻海采取的海水和沿岸水分离的腐植质进行了化学表征, 结果见表2。沿岸腐植质的 $\delta^{13}C$ 值为-22.7—-23.8‰, 与马尾藻海表层水FA的 $\delta^{13}C$ 值-22.8‰相接近, 在海底沉积物腐植质(-20—-23‰)和大洋水DOM的 $\delta^{13}C$ 值(-21.1—-24.9‰)的范围之内。但与陆地土壤FA的 $\delta^{13}C$ 值-25—-29‰相比, 有显著的差异, 这表明河流对海水中腐植质并无多

表2 海水腐植质的化学表征

元素组成	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. C 49.98, H 6.76, O 36.40, N 6.40, S 0.46%。</li> <li>2. H/C: 1.61(原子比)。</li> <li>3. 计算公式: <math>C_9H_{15}O_5N</math>。</li> </ol>
紫外-可见光谱(水中)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 随波长减低, 吸收值逐渐上升。</li> <li>2. <math>E_4/E_6</math>: 4.8(沿岸水FA), 8.2(马尾藻海FA)。</li> <li>3. 沿岸水的消光值大于马尾藻海FA。</li> </ol>
荧光光谱(水中)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 最大激发: 332 nm. (马尾藻海FA), 325 nm. (沿岸水FA)。</li> <li>2. 最大荧光: 405 nm. (马尾藻海FA), 第一 415 nm. } (沿岸水FA)。 第二 437 nm. }</li> <li>3. 单位重量荧光强度: 马尾藻海FA小于沿岸水FA。</li> </ol>
红外光谱(KBr压片)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 复杂混合物特有的宽吸收。</li> <li>2. 与其他来源的FA相似。</li> <li>3. 在FA有<math>1560\text{cm}^{-1}</math>吸收。</li> </ol>
$\delta^{13}\text{C}$ (PDB作标准)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 马尾藻海FA: -22.79%。</li> <li>2. 沿岸水FA: -23.72%。</li> <li>3. 沿岸水HA: -22.78%。</li> </ol>
酸滴定(马尾藻海FA)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 直线表明<math>\text{pK}_a'</math>值的宽范围。</li> <li>2. 当量: 473克/当量。</li> </ol>
分子量分布(凝胶渗透色谱法)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 沿岸水FA: &lt;700(55%), &lt;1500(81%), &lt;5000(99%), &gt;5000(1%)。</li> <li>2. 马尾藻海FA: &lt;700(73%), &lt;1500(84%), &lt;5000(100%)。</li> </ol>
$^1\text{H}$ -NMR光谱(马尾藻海FA)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高脂肪特性。</li> <li>2. 低芳香特性。</li> </ol>
$^{13}\text{C}$ -NMR光谱(马尾藻海FA)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高脂肪特性。2. 低芳香特性。</li> <li>3. 多羟基。4. 酰胺、酯或酸基多。</li> <li>5. 低含量的酮和醛。6. 复杂组份。</li> </ol>

大影响。海水FA的氧、硫含量比海底沉积物FA中的含量低; 马尾藻海FA的 $E_4/E_6$ 值高于近岸水、土壤和沉积物中的FA者。不论是沿岸水中的FA还是大洋水中的FA, 一般其分子量的80%以上为低分子量部分(<1500)。当

含HA的淡水遇到大洋水时, HA的高分子部分首先沉淀出来。Ogura (1977) 测得深海中DOM的分子量>100000, 为总有机物的47%, 比表层水中的大得多, 表明深水中DOM能抵制生化氧化作用。

#### 四、海水腐植质的化学结构

关于陆地土壤腐植质的结构资料，主要从降解试验得来的。根据Schnitzer等(1972)对土壤腐植质的结构研究，得知为多羧酸，具有酚羟基、醇羟基、羰基和芳香环，他们对HA和FA进行非降解分级和 $\text{KMnO}_4$ 氧化，然后以

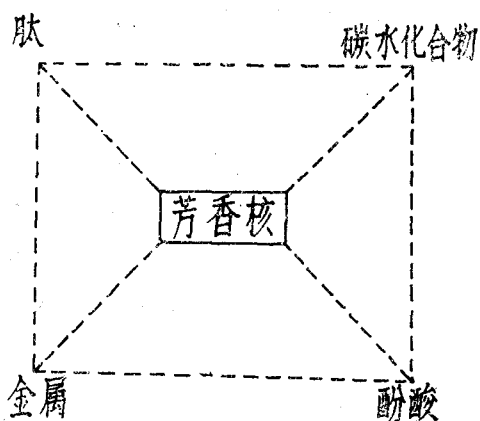


图1 HA结构模式图

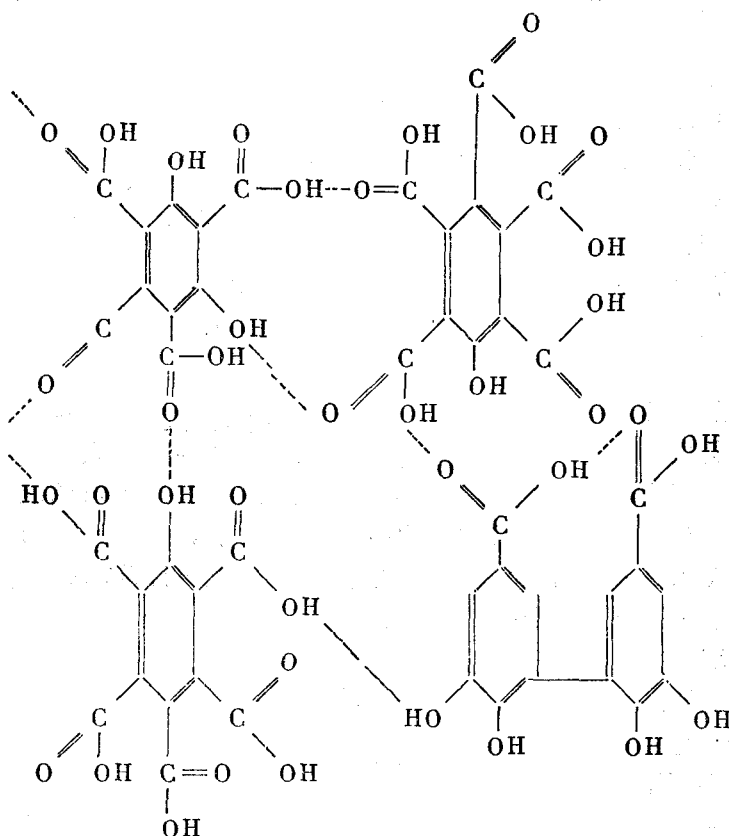


图2 PA结构式

GLC-MS分析，提出图1,2所示的结构模式图。

这些结构式包括已知的腐植质的一些性质，例如：①金属络合作用；②碱交换；③对蛋白质的亲和力；④对其他物质的吸附；⑤自由基含量。即HA含有芳香族化合物的核心，其外表有肽、金属、糖类、酚酸等具活泼化学活性的官能团。

对海水腐植质的化学结构研究，至今做的工作尚很少。Gagosian等(1977)对马尾藻海FA进行质谱分析，表明它是化学结构非常复杂的混合物，不能分析。FA经酸水解后分析了各氨基酸的含量，结果如表3。

但氨基酸只说明FA含氮的1.2%，因此，大部分氮可能存在于多官能团的胺或杂环的结构中，而不是在易水解的氨基酸中。除氨基酸外，原始FA的约20%在水解后以溶解态有机物分离出来，但其气-质-计算机分析图谱太复杂无法分析。为进一步研究海水FA的结构特征，用化学还原法将FA的多功能结构转变成烃

类，以制备液相色谱分离，经气-质-计算机分析，证明马尾藻海FA中有 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{26}$ 的正烷烃，其中，偶数正烷烃占优势， $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ 为最多。分枝烷烃很少。从马尾藻海FA样品的芳香烃检出四种如图3所示结构的烷基苯的同系物。

每一系都主要含烷基侧链 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 。沿岸水FA的还原产物证明含有与马尾藻海FA同样分布的烷烃类，但最多的是 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 。与马尾藻海样品一样，也找到12种芳香化合物。还有许多未确定的芳香化合物，范围为 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{22}$ ，其中 $\text{C}_{18}$ 或 $\text{C}_{20}$ 具最大分布。这些都是海洋生物脂肪酸分布的特征，表明还原物中烷烃的来源。关于海水FA中的芳香烃的来源尚不清楚。但已知褐藻分泌物酚已参与

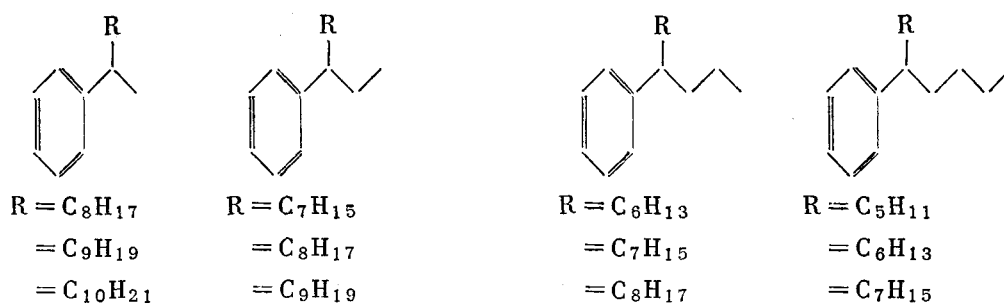


图3 海水FA中芳香烃的同系物

表3 FA 氨基酸分析

氨基酸	丙氨酸 (Ala)	缬氨酸 (Val)	甘氨酸 (Gly)	亮氨酸 (Leu)	脯氨酸 (Pro)	丝氨酸 (Ser)	天门冬氨酸 (Ash)	谷氨酸 (Glu)	苏氨酸 (Thr)
相对克分子 (%)	12.4	4.6	29.8	2.2	6.8	16.7	14.4	10.1	6.8

1) 氨基酸占FA的重量%=0.6%；氨基酸N占FA的含N量=1.2%。

到FA中，并在还原后表现为烃类。烷烃和芳香化合物大约占FA碳的3%，饱和烃对芳香烃之比约为20:1。海水FA中的脂肪酸单元的分布与土壤FA完全不同。土壤FA的含碳范围为C<sub>16</sub>—C<sub>35</sub>，C<sub>24</sub>为最多，其脂肪酸来自植物和昆虫蜡（C<sub>26</sub>—C<sub>38</sub>偶数酸）；而海水FA还原物中C<sub>26</sub>—C<sub>38</sub>烃不多，这表明陆地有机物对海洋腐植质没有明显的影响。

Gagosian等（1977），提出由氨基酸、糖、氨基糖和脂肪酸等分子聚合、重排生成的典型海水腐植质的假想结构，如图4。可能还有象类胡萝卜素和叶绿素裂解产物、烃类、酚类等其它分子结合到结构中（图中未划出）。

如图所示，三种组份结构的分子量范围为420—992，但海水FA分子量的范围从数百至约五千，有较小的和较大的分子量连续性。较大分子可能是易变、交链着的缩合物，它们在形成三维矩阵中可能是重要媒介，这种矩阵在它们三级结构中将较小的聚合物结合起来。各种结构通过氢键、疏水键、范德华力、库伦相

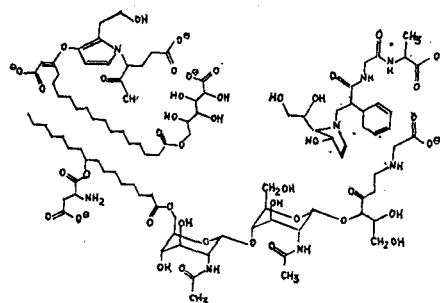


图4 海水腐植质同氨基酸、糖、氨基糖和脂肪酸单元互相结合着的假想结构

互作用、金属的螯合作用而相互结合成三维阵列。有关海水腐植的假想结构，只是分离检出的化合物的任意结合，还远没有得到如对土壤腐植质的概念。

## 五、海洋腐植质与金属离子的络合作用

因腐植质含有各种活度很高的官能团，故其与溶液中金属离子的络合能力相当强。已报

表4 腐植质与各种金属离子络合物的稳定常数

腐植质		稳定常数LogK。								
来源	样品	Ca	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
湖水	CEL <sub>1</sub>	3.95	4.00	4.85	4.83	5.14	9.83	5.14	4.57	19.4
湖水	CEL <sub>2</sub>	3.73	3.67	4.30	4.75	5.27	8.42	5.05	4.70	20.1
河水	DEE						9.48	5.36		19.7
海湾	ET <sub>1</sub>	3.65	3.50		4.29	5.31	8.89		4.95	20.6
海水	表层	3.60	3.50	4.45	4.83	5.41	8.89	5.27		18.1
沉积	HA	4.65	4.09		4.91		11.37	5.87		
沉积	FA		3.92				10.43	4.99		21.3
土壤	FA	3.4	2.2	3.7	4.2	4.2	4.0	3.70		
土壤	HA						7.8			

道了海水中有Cu、Hg、Zn、Fe、B等金属有机络合物的存在 (Pocklington, 1977), 这与腐植质密切相关。Mantoura等 (1978), 用Amberlite XAD-2树脂从50—200升河水、湖水、海水中吸附腐植质, 经过洗脱, 用凝胶过滤合法研究了腐植质与各种金属离子Ca、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Cd、Zn、Hg等在pH 8.0时生成络合物的稳定常数, 结果如表4。

以不同来源的腐植质与Cu形成的络合物稳定常数的顺序为: 土壤FA < 土壤HA < 海水腐植质 < 湖水腐植质 ≈ 河水腐植质 < 海洋沉积FA < 海洋沉积HA。

腐植质与各种金属形成络合物的稳定性, 符合于金属离子与配位体形成的Irving-Williams络合物稳定性顺序: Mg < Ca < Cd ≈ Mn < Co < Zn ≈ Ni < Cu < Hg。

Rashid (1974) 试验了Co、Cu、Mn、Ni和Zn对HA的选择吸附型式和程度, 吸附顺序为: Cu > Zn > Ni > Co > Mn, Cu具有最强的竞争能力, 占HA吸附总金属量的54%。低分子量HA组份 (<700) 吸附金属最有效。Mantoura等 (1978), 计算了在淡水和海水中金属同腐植质相互作用的形态模式。指出在淡水中, 多于90%的Cu和Hg与腐植质相结合, 但其它金属只有 < 8% 与腐植质结合, >70% 为游离离子态。海水中 >99% 的腐植质与浓度较高的Ca和Mg相结合, 只有约10%的Cu为络合态。Rashid (1972) 对海源腐植质在淡水和

3.5% NaCl溶液 (pH=8) 中与粘土矿物的相互作用的研究表明, 粘土在盐水中比在淡水中吸附有机物的能力高6倍。可能因在高离子强度溶液中粘土与腐植质之间库伦排斥力降低所致。

Rashid等 (1974) 还研究了HA及其酸水解物对不溶性金属碳酸盐和硫化物的溶解性质, 发觉它们对各种金属的溶出量比空白实验高出几个数量级。因此, 在有机物丰富的区域里, 能引起不溶性金属盐类的溶解度增加。

另外, 在自然环境下, 金属离子与OH<sup>-</sup>、S<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2+</sup>等容易反应而产生沉淀; 在不流动的海盆和缺氧的海底沉积物中, 生成的硫化物 (由SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>还原来的), 极易与金属形成不溶性盐。但在腐植质存在下, 沉淀作用变慢, 因而, 金属离子浓度必须比无腐植质时大8—43倍才能引起沉淀。天然水中溶存着比理论值高的铁, 就是因腐植质存在的原因。

由于海水和沉积物中腐植质有与各种金属离子、粘土矿物、人工有机污染物等相互作用的能力, 所以, 腐植质与环境保护、沿海生态系统的保护等问题有着密切的关系。

## 六、海洋腐植质对海洋生物的生态学影响

沿岸水的高生产力是由陆地排入的富铁腐植质所致 (Gran, 1931)。污水排入量多的海

水中只有当含铁腐植质存在时才发生浮游植物的高生产力 (Shulberg, 1966)。海水中腐植质一般在春季和夏季为高值, 冬季呈最低值。Prahash等 (1972) 发觉, 在培养海洋浮游植物双鞭藻时, 加入少量腐植酸或富里酸, 能刺激该藻的生长。随着腐植质加入量的增加, 这两种藻的最后群体密度都有很大增高。腐植质中低分子量部分比高分子量者能结合2—6倍多的金属离子, 表明低分子量部分对生长刺激作用最有效。通常低分子量的HAttFA对硅藻和双鞭藻的生长似更有刺激作用 (Prahash等, 1968)。腐植质的生长刺激效应不仅在实验室内观察到, Prahash (1971) 对西印度 Oyster 湾的观察也表明同样的事实, 即双鞭藻 *Pyrodinium bahamense* 受海湾周围密集生长的红树林分泌化合物的刺激, 而引起持久的大量繁殖。这可能因腐植质的络合作用提高了必需微量元素的利用率, 同时也降低某些金属离子的毒性, 还可能因腐植质的酚组份, 特别是醌类参与了同细胞代谢和浮游植物生长相联系的催化反应 (Prahash, 1971)。但海水和沼泽水中如果腐植质的浓度太高时, 则将抑制浮游植物的生长, 可能因高浓度的黄色物质能选择性地吸收水柱中的光, 以致大大减小透光层, 导致光合作用降低。当然, 主要还是因为过剩的络合剂降低了藻类对有用微量元素的利用率。大雨后, 由于陆地大量腐植质随河水排入沿海, 大大提高了双鞭藻的生产量, 因而引起“赤潮” (Rashid, 1975)。

腐植质能单独地或与其它有机物如蛋白质

和多糖一起作为水生生物的能量。Sieburth等 (1970) 认为, 腐植质是溶解有机物向颗粒有机物转变过程的中间物。形成的颗粒有机物则为滤食性和碎食性生物所吞食, 从而腐植质也参与到海洋食物链中。Хайлов (1971) 曾报道过, 某些海洋脊椎动物能直接利用墨角藻的分泌物作为营养源。有的生物则生长在吸附于粘土和无机颗粒上的腐植质上。

腐植质还能改变  $PO_4^{3-}$ , 可能还有  $NO_3^-$  和  $SiO_3^{2-}$  等阴离子的沉淀和溶解行为。天然水中的溶解磷酸盐当与 Fe、Ca、Al、Cu、Co 及其它金属离子反应时将产生沉淀, 这样浮游植物则不能利用它们。但有腐植质存在下, 因对金属阳离子的亲合力, 能延迟或改变其沉淀作用, 使营养物质在水柱中的停留时间显著增加。因此, 腐植质直接影响到水域的生产力。

#### 主要参考文献

- [ 1 ] Gagosian, K.B., D.H. Stuermer, 1977. *Mar. Chem.* 5(4-6):605-632.
- [ 2 ] Mantoura, R.F.C., Dickson, A. and J. P. Riley, 1978. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 6:387-408.
- [ 3 ] Rashid, M.A., 1974. *Geol. Surv. Can., Paper* 74-30, 1:123-132.
- [ 4 ] Riley, J.P., D. Taylor, 1969. *Analyt. Chem. Acta* 46:307-309.
- [ 5 ] Sieburth, J. McN., A. Jensen, 1968. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2:174-189.
- [ 6 ] Stuermer, D.H., G. R. Harvey, 1977. *Deep-Sea Res.* 24(3):303-309.
- [ 7 ] Скопинцев, Б.В., 1971. *Океанология* 11(6):939-956.

