

海洋溶解有机碳 ——从采样到分析*

林建荣 李骁麟 陈蔚芳 黄伟 鲁中明 程赛伟 唐甜甜 戴民汉

(近岸海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学 厦门 361005)

提要 详细探讨了溶解有机碳(DOC)样品的采集与分析过程中的条件, 以期发展 DOC 从采样到分析较为标准化(Robust)的方法步骤。影响 DOC 分析结果的关键有: 采样过程中的样品瓶、垫片、滤膜、滤芯的选择及预处理, 重力过滤, 洁净台操作以及样品分析过程中仪器空白的确定。2001 年 5 月和 2002 年 11 月两个航次在南海北部陆架上同一站位得到的 DOC 数据结果显示, 夏季表层 DOC 浓度比冬季高 $10 \mu\text{mol/L}$, 随深度增加 DOC 快速下降, 50 m 以下 DOC 下降较为缓慢, 冬、夏两季 DOC 分布特征基本相同。同一水样用不同方法(GF/F 过滤采样方法与走航式滤芯过滤采样方法)所得到的 DOC 浓度的几次比对结果如下: 盐度 1.14, 走航采样方法为 $(493 \pm 14) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(478 \pm 7) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$); 盐度 20, 走航采样方法为 $(112 \pm 2) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(123 \pm 2.6) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$); 盐度 33.9, 走航采样方法为 $(102 \pm 0.7) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(93 \pm 1.5) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$)。结果表明, 不论是在高盐度还是低盐度区域, 两种方法结果基本相符, 走航式采样过滤、方法可以应用于河口 DOC 的研究。

关键词 溶解有机碳, 走航采样, 高温催化氧化法

中图分类号 P734.2

作为海洋中重要的碳储库, 海洋溶解有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC) 的储量为 6.8×10^{17} — 7.0×10^{17} gC(Williams *et al*, 1987), 仅次于总无机碳库(Falkowski *et al*, 2000) (380×10^{17} gC)。DOC 的垂直输送还是海洋去除大气中 CO_2 的一个重要机制(Steinberg *et al*, 2002), 此外, DOC 也是微生物异养活动的主要食物来源(Carlson, 2002)。因此, DOC 在海洋碳循环过程中起着至关重要的作用。海洋上层约有 10%—30% 的 DOC 以大分子量物质(或胶体)形式存在。这部分 DOC 伴随生物新陈代谢过程而快速循环(包括其产生和转化、消耗), 滞留于海洋次表层和深层的另一部分 DOC 生物活性较低, 随大洋环流在千年尺度上循环(Barber, 1968)。了解 DOC 的形成和去除机制是解决全球碳循环的难题之一(Sharp, 2002)。

总的来说, 海洋 DOC 的产生、迁移、转化与循环等过程都相当复杂, 是当今海洋化学研究的最薄弱环节之一, 这使 DOC 在海洋碳循环中的作用机制与调控因子在过去 40 年中进展缓慢(Steinberg *et al*, 2002)。而获取准确的高时空分布的 DOC 结果是了解 DOC 迁移转化机制的前提条件。

海洋 DOC 的浓度变化范围在深海一般为 30—50 $\mu\text{mol/L}$ (Hiroshi *et al*, 2003), 受河流输入影响显著的陆架海域 DOC 浓度可大于 100 $\mu\text{mol/L}$ (Packard *et al*, 2000)。可见, DOC 的分析基本落在痕量分析的范围, 其采样和分析均具有一定难度。

DOC 的测定方法主要有化学氧化法、干式消化法和高温催化氧化法(HTCO)。化学氧化法包括湿化氧化法和紫外光化学氧化法。湿化氧化法被海

*国家自然科学基金项目“缺氧区形成机制——碳、氮生物地球化学过程的耦合分析”, 40576036 号。林建荣, E-mail: jrlin@xmu.edu.cn

通讯作者: 戴民汉, 教授, E-mail: mdai@xmu.edu.cn

收稿日期: 2007-03-14, 收修改稿日期: 2008-01-18

洋学家广泛地应用在海洋学调查中,使用的氧化剂通常有铂过氧化钾(Wilson, 1961)、重铬酸银(Oppenheimer *et al*, 1963)、硫酸盐(Balewin *et al*, 1965; Goulden *et al*, 1975; Menzel *et al*, 1964; Williams, 1969)等,其中, Menzel 等(1964)的方法通常作为参考方法。对于湿化氧化法,一个尚未引起足够重视的问题为酸性条件下过硫酸的氧化效率,事实上在该反应中,OH 自由基是最有效的化学形态。紫外光化学氧化法也已出现多年(Cauwet, 1984; Gordon *et al*, 1973; Sharp, 1973),样品通常环绕于紫外灯;光氧化的效率取决于样品的流速、石英管的长度以及紫外灯的功率。外加氧化剂可提高氧化效率,因此,氧化剂法与紫外法的结合可得到一个较高的氧化效率(Cauwet, 1984)。总的说来,紫外法较利于氧化溶解态有机物,但它对颗粒物质的氧化效率较低,因此,紫外法可能不能完全氧化大分子量(胶体)有机物质。

干式消化法在消化之前通常需要酸化及干燥,可以在 60 °C (Skopintsev, 1966)、室温下真空干燥(Mackinnon, 1978)或冷冻干燥(Gordon *et al*, 1973),干式消化法的一个相当棘手的问题是样品中盐份的存在,因为盐份极易吸附有机蒸汽。同时,任何一种干燥方法均相当费时,期间许多 DOC 的活性组分还可能被生物所降解,因此,干式消化法的重现性往往较差,样品处理过程的沾污可能性也较大。Sharp(1973)第一次将高温催化法(HTCO)应用于海水分析,但那时所用的红外检测器是非线性的,其灵敏度也不够高。Sugimura 等(1988)改进了该法,他们在西北太平洋海域得到了 2—3 倍于先前用湿化氧化法测定的结果。此后大量的海洋化学家致力于 HTCO 分析方法,但从未有人能重复 Sugimura 等(1988)的结果,由此引发的“Suzuki 争论”直到 1993 年 Suzuki 的声明才告结束(Suzuki, 1993)。需要指出的是, Suzuki 对其分析结果的否定并不等于 HTCO 方法不可用,因为导致 Sugimura 等(1988)异常高的 DOC 值主要源于: (1) 所用的非色散红外检测器 (NDIR) 灵敏度不高; (2) 未考虑氧化过程产生的 CO₂ 以外其它气体的干扰; (3) 他们所报道的 DOC 结果未扣除水及系统的空白。

20 世纪 90 年代以来,国际海洋化学界组织了两次 DOC 的互校实验(Sharp *et al*, 1995; Sharp *et al*, 2002)。最近的一次互校实验有 17 个国家的 62 个实验

室参加,该互校实验结果表明,不同实验室、不同仪器以及不同方法对相同海水样品的 DOC 测定结果存在一定差异,其相对标准偏差为 7.5%—10%,其中,采用 SHIMADZU TOC-5000 和两套自制仪器并应用 HTCO 的测定结果偏差较小,仅有 4.5%—6.5%。值得一提的是 DOC 标准物质和空白溶液的应用增加了实验结果的可比性和可靠性(Sharp *et al*, 1995; Sharp *et al*, 2002)。

DOC 的沾污可能来源于现场采样手段或器具、样品处理以及分析操作等过程。在 JGOFS 计划已规范了操作规程(Hugh *et al*, 1994),但高质量的 DOC 数据仍然不易获取。DOC 样品可能的沾污包括:采水器造成的沾污;采样过程的沾污,如过滤造成的沾污;及其它样品处理过程造成的沾污,其中采样过程中最易造成沾污。由于 DOC 样品采集过程步骤繁琐,在更换滤膜、清洗瓶嘴、将过滤器与 Niskin 采水器相连接等操作中,偶然的失误发生频率较高。

综上所述,海洋碳循环研究中 DOC 问题的解决需要对 DOC 从采样到分析有一个详尽而可靠的分析测定规范。

国内科学家比较了高温催化和湿化氧化法测定 DOC 的差异,并探讨了在应用 HTCO 测定 DOC 的过程中所存在的空白等问题(Wang *et al*, 2000; 王江涛等, 1999; 张正斌等, 2000)。但在应用 HTCO 时仪器空白依然过高,例如,有报道的仪器空白达 0.36 mg/L 之高(王江涛等, 1999),这相当于陆架海区表层海水 DOC 含量的 30%—50%,高的空白值显然影响着 DOC 的测量结果。

与此同时,国内海洋学家尚未参与 DOC 测定的国际比对,中国海域 DOC 分布、迁移与转化的研究也相对缺乏,见诸报道的中国海域 DOC 数据也还十分有限。现有的数据显示南黄海表层水 DOC 的平均含量为 340 μmol/L,其中,胶体有机碳(COC)的浓度变化范围为 30.2—125.0 μmol/L(李丽等, 1999);秋、冬两季珠江口淡水区 DOC 浓度变化范围为 100—210 μmol/L(Zhang *et al*, 1999),春季则为 142—239 μmol/L(Dai *et al*, 2000);东海混合层 DOC 浓度范围为 65—75 μmol/L(Hiroshi *et al*, 2003);东海南部陆架内部海区 DOC 浓度(>85 μmol/L)相对高于陆坡海水的 DOC 浓度(65 μmol/L 左右)(Hung *et al*, 2000);东海琉球群岛邻近海域的 DOC 最高浓度存在于表层水,为 163 μmol/L,底层水 DOC 的平均浓度约为 50 μmol/L,最低为 39 μmol/L(王江涛和谭丽菊, 1999)。总的来说,在相同海域所报道的 DOC 水平存在一定

程度的差异,以东海为例,根据所掌握的资料,不同研究者在东海东经 126°—128°,北纬 26°—28°之间得到的表层海水 DOC 浓度最大相差 70 $\mu\text{mol/L}$,在东海南部陆坡东经 124°,北纬 25°临近海域,表层 DOC 浓度最大差 50 $\mu\text{mol/L}$,故可认为这些数据差异至少部分来源于 DOC 采集与分析步骤的差异,因此建立并执行 DOC 从采样到分析的标准步骤是非常必要的。

1 材料与方法

1.1 材料准备

1.1.1 样品瓶的选择与预处理 样品瓶的选择及预处理直接关系到样品的沾污问题。本研究中作者采用了 40 ml 硅硼化玻璃瓶 (Pyrex),此类样品瓶相比于磨口玻璃样品瓶,具有体积小、便于储藏和运输,密封性强等优点。为防止塑料瓶盖及橡胶垫释放有机物对样品的沾污,需加聚四氟乙烯 (Teflon) 垫片。

瓶盖在用 2 mol/L HCl 冲洗三遍, Milli-Q 水冲洗三遍后,置于洁净工作台上吹干。Teflon 垫片耐强酸、强碱,经过 2% Micro 洗涤剂(Cole Parmer 公司)、5% 硝酸、2 mol/L 盐酸分别浸泡 2—3 天,用 Milli-Q 水冲洗干净,置于洁净室吹干后垫于盖子内。玻璃样品瓶先经 Milli-Q 水冲洗 3 次,于 500 °C 灼烧 5h 后,加盖备用。

1.1.2 滤膜与滤芯的选择与预处理 GF/F 滤膜使用前于 400°C 灼烧 4h,走航式采用 PP 棉(聚丙烯纤维)材质,1 μm 孔径滤芯。滤芯预先分别用 Milli-Q 水、浓度为 0.01N 的盐酸、0.01N 的氢氧化钠溶液各循环三次,每次 30min,最后用 Milli-Q 水洗净。

1.2 采样

用于本研究的海水样品一部分采集于南海北部,一部分采集于珠江口。在南海北部和河口区采用配有温盐深仪(CTD, SBE19, Sea-Bird Co.Ltd.)的梅花采水器取得水样,海水经孔径为 0.7 μm 的 GF/F 滤膜过滤后用于 DOC 分析,对于颗粒浓度较小的外海样品(水深超过 200m),样品无须过滤(Steinberg *et al.*, 2002),直接放入-20 °C 冰柜中冰冻保存。在河口区,还进行走航式滤芯过滤与 GF/F 滤膜过滤同步采样的比对。

1.3 仪器和分析方法

所用仪器为 TOC-5000A 总有机碳分析仪 (SHIMADZU 公司),氧气作为载气(纯度为 99.995%,流量为 150 ml/min),采用高温催化氧化法 (HTCO) 将水样中的 DOC 氧化为二氧化碳 (CO_2),再由非色散红外检测器定量所产生的 CO_2 。

进样前需先采用 85%磷酸(色谱纯级)酸化,30ml 样品加入 50 μl 磷酸,用高纯氧气曝气 10min,以去除样品中的无机碳,曝气流量设定为 100 ml/min。测定时设定进样体积为 100 μl ,每个样品进样三次,设置标准偏差<200(峰面积),变异系数<2%,若超过标准偏差或者变异系数规定范围,仪器追加进样次数以使测定达到标准。

1.4 仪器校准

标准参比海水 (Certified Reference Materials, CRM) 采自于美国 Sargasso 海域深海 (Deep Sea Water, DSW) (2600 m),由迈阿密大学 Hansell 实验室提供,标准物质装于 10 ml 安瓿瓶,装瓶前已经磷酸酸化,该标准海水于室温暗处保存可稳定一年,其有机碳浓度由 Jim 等海洋学家主持的实验室由高温催化氧化法校正,浓度范围为 44—47 $\mu\text{mol/L}$ (Hansell, 2001)。

为降低海水界质对测定的影响,采用标准加入法制作工作曲线:标准海水中加入邻苯二甲酸氢钾储备液,得到标准系列,然后按照与样品测定相同的方法检测,得到仪器响应曲线。通过标准工作曲线截距与斜率之比可求出标准参比海水的浓度,并与已知浓度进行比较以监控仪器的运行状态。用 Hansell 实验室提供的低碳水 (low carbon water, LCW, 由紫外杀菌处理后的反渗透纯水系统制得,含碳量 2 $\mu\text{mol/L}$) (Hansell, 2001)校正仪器空白。

1.5 数据处理

DOC 的计算公式:

$$\text{DOC}=(A-B)/S+2 \quad (1)$$

A 为样品三次进样的平均峰面积 ($SD<200$, $CV<2\%$)。

B 为样品的空白值 (LCW 作空白,含碳量~2 $\mu\text{mol/L}$) (Hansell, 2001)。

S 为仪器的响应系数,即工作曲线的斜率。

2 质量控制

2.1 采样过程的质量控制

DOC 的沾污首先可能来自采水器。理想的采水器应由不含碳的材料(如玻璃或不锈钢)制成;在常规海洋调查中, Niskin 或 Goflo 采水器均可,但样品在采水器内的滞留时间不宜太久。

水样过滤:由采水器中水柱产生的重力作用过滤样品,过滤器置于洁净台内,弃去前 400 ml 滤液以消

除系统管路污染和避免由滤膜造成的沾污, 最后收集约 30 ml 过滤液于样品瓶中, 一般采集 2—3 份平行样, 立即置于 -20°C 冰柜中冷冻保存。相对于常规的 DOC 采集与过滤方法, 作者的水样采集方法简化了由采水器到过滤装置水样转移的环节 (即水样直接从采水器进入过滤系统), 并利用重力过滤以避免真空泵的使用, 这是因为即使使用无油真空泵, 也可能造成样品沾污 (Hugh *et al.*, 1994)。此外, 由于船体燃油的影响, 船体附近空气往往携带有大量的有机物, 洁净工作台的使用可降低样品受空气沾污的可能性。

针对河口 DOC 研究的特点 (河口站位密集, 采样间隔时间短, 河水泥沙含量大, 易堵塞滤膜), 应用了一种高效可靠的走航式 DOC 采样系统。

走航式 DOC 过滤采样系统由 Teflon 套管 (内管为 Teflon 材质, 外管为普通的软管)、FLOJET 泵 (ITT Industries, New York)、三通阀、滤芯罐、滤芯组成。Teflon 套管套入钢管后直接浸没于水下, 经由泵的提、过三通阀、 $1\mu\text{m}$ PP (聚丙烯) 滤芯过滤后采样。

2004 年 2 月珠江口冬季航次和 2005 年 8 月珠江口夏季航次完成了两种方法的比对 (使用走航式滤芯采集 DOC 与 GF/F 过滤法采集的 DOC), 做了不同盐度样品。几次比对结果如下: 2004 年 2 月在盐度 1.14 处, 滤芯方法为 $(493 \pm 14) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(478 \pm 7) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$); 2005 年 8 月盐度为 20 处, 滤芯方法为 $(112 \pm 2) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(123 \pm 2.6) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$); 盐度为 33.9 处, 滤芯方法为 $(102 \pm 0.7) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$), GF/F 方法为 $(93 \pm 1.5) \mu\text{mol/L}$ ($n=3$)。比对结果表明, 不论是在高盐度还是低盐度区域, 走航式过滤系统滤芯采集 DOC 的方法完全可以应用于河口 DOC 的研究。

2.2 测定过程的质量控制

2.2.1 仪器空白值的控制与校正

在用 HTCO 法测定 DOC 的过程中, 空白是影响 DOC 准确测定的主要问题之一。

(1) 仪器空白的确定 通常空白包括仪器空白和水空白, 而计算结果时只需要扣除样品的仪器空白。如果把仪器空白作为水空白处理会引起对样品浓度的高估, 若把仪器空白和水空白一起作为仪器空白来扣除, 则又会低估样品浓度, 低估的量就是水空白的 DOC 浓度 (Cauwet, 1984)。

仪器空白决定于仪器的管路、载气、催化剂等因素; 水空白指的是用于配置标准溶液和标定仪器空

白所用 LCW 或 Milli-Q 水中的含碳量。

由于不存在绝对的无碳水可供测定, 确定仪器空白难度较大。有研究 (Peterson *et al.*, 2003) 假定仪器空白不变的条件, 随着进样体积的增加, 仪器测定所反应出来的纯水中含碳量也应随之增加, 因此, 通过不同进样体积与所得峰面积曲线可以求出仪器空白值。

为验证上述方法的可行性, 作者进行了类似实验, 结果如图 1 所示。首先, 仪器的响应值 (峰面积) 确实随进样体积的增大而增大, 呈良好的线性关系; 其次, 本实验室的 Milli-Q 系统所产的纯水与 LCW 的含碳量相接近, 这反映于两者的斜率基本相同 (4.16 vs. 3.79)。但是两条曲线的截距均在零点附近, 即用此种方法检测出的仪器空白接近于零甚至为负值。这种方法低估了仪器空白, 可以看出关于仪器空白不随进样体积变化的假设应该是错误的。空白随进样体积的增加而线性增长, 其主要原因在于系统空白受到载气中杂质气体的影响。注射液体样品进入燃烧管后, 样品在很短时间内气化膨胀, 并压缩载气中的杂质气体, 这种对杂质气体的浓缩在检测器中产生的信号是造成仪器空白的主要过程, 并且这种浓缩过程随进样体积增加而成线性增长。所以, 提高载气的纯度才是减小仪器空白的关键, 使用高纯氧 ($>99.995\%$) 可提高载气纯度。

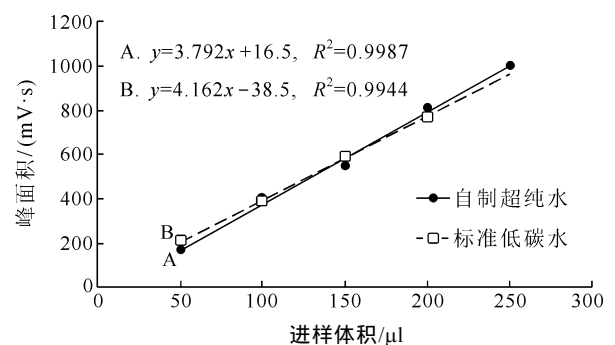


图 1 仪器空白随进样体积的变化

Fig.1 Changes instrument blanks with injection volumes

SHIMADZU TOC-5000A 建议通过“空白检测” (Blank Check) 来确定仪器空白, 即收集经过高温燃烧的低碳水, 重新进样检测, 在实际操作中, 可将水样直接接到四通阀的前端, 不停地进样, 水基本不会消耗。尽管如此, “空白检测”有诸多不便, 因为仪器需要经常的空白校验, 要求收集管路和器皿完全洁净, 这事实上是不容易做到, 因此, 可以认为 LCW 的使用是较为现实的确定仪器空白的方法。

(2) 空白的降低与计算 空白的降低是 DOC 分析的关键步骤之一。通常，每次开机以后，尤其是在更新催化剂后，需要一个降低仪器空白的过程。该过程需要大量的 Milli-Q 水以清洗管路和催化剂。图 2 所示的是一个典型的空白降低过程。仪器空白在开机后随注射样品次数增加，从峰面积 6000 mV · s 降至 800 mV · s 左右。新的催化剂经灼烧、再生后一般需要 100 次进样可将空白降至 1000 mV · s(峰面积) 以下，相当于 DOC 浓度为~20 μmol/L。催化剂若不是第一次使用降低空白的进样次数即可以减少到 50 次左右进样。

由于 TOC 5000A 空白变化相对较大，空白值的选取直接影响到最后结果，作者采用每 5 个样品首尾的空白值的差分结果作为每个样品的空白值。这样选择空白可以尽量消除由于空白波动造成对结果计算的影响。

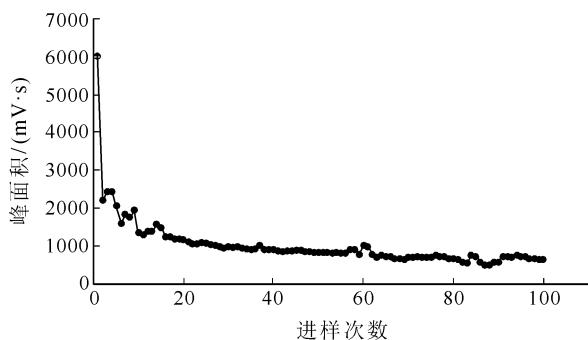


图 2 TOC 5000A 开机后空白降低过程

Fig.2 Evaluation of instrument blanks as a function of injections

2.2.2 标准物质及工作曲线 在作标准工作曲线进行定量分析时，标准物质日益受到人们的重视，DOC 标准物质的使用可以实现在国际范围内对测定结果直接与其他实验室进行比较，并能及时监控仪器的运行状态；测定样品时，每天于测定样品先后作两次工作(Sharp *et al*, 2002)曲线以监控仪器状态，这种监控对取得可靠的 DOC 数据尤为重要。图 3 显示的工作曲线的斜率代表了催化剂的氧化效率，通过做出的工作曲线斜率的变化决定是否更换催化剂。图 3 的结果表明，所有深海水 DOC 浓度平均值为 46.9 μmol/L。灰色部分为标准物质 DOC 范围 (44.2—47.5 μmol/L)。其中“ A ”代表第 3 天标准海水 DOC 值，其偏高的浓度值主要是由海水样品燃烧后积留在燃烧管内大量盐份杂质造成的。在“ B ”区，对催化剂进行再生，发现标准深海水 DOC 浓度恢复正常，但是

半天后高值再次出现，表明催化剂已近失效。在“ C ”区，即第 5 天催化剂失效，DSW DOC 浓度值大大超出正常范围，再生催化剂已无济于事，应该更换催化剂。可见，标准海水的使用能及时监控仪器的运行状态。与此同时，以标准海水作为基质，采用标准加入法做工作曲线还可消除不同介质状态下仪器的响应之差异。事实上，不同介质条件下，仪器的响应是不同的，例如，用 Milli-Q 水配置标准与以标准海水为基质的工作曲线的斜率存在一定差别 (47.2 vs. 48.2, 如图 4)，虽然差异较小，但斜率差所导致的 DOC 浓

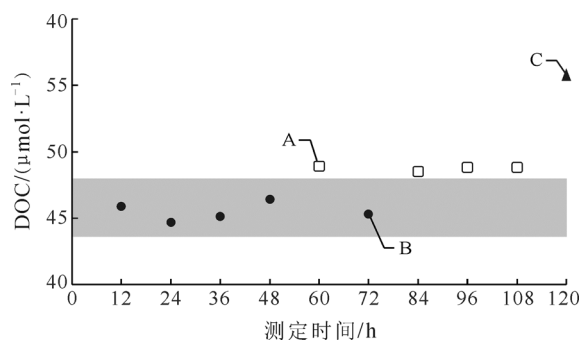


图 3 通过标准加入法反算出作为溶液的标准深海水 DOC 浓度在 5 日内的变化

Fig.3 DOC concentrations in the certified Deep Sea Water (DSW) derived from standard curves using a standard addition technique with the DSW as a matrix in a course of 5 days

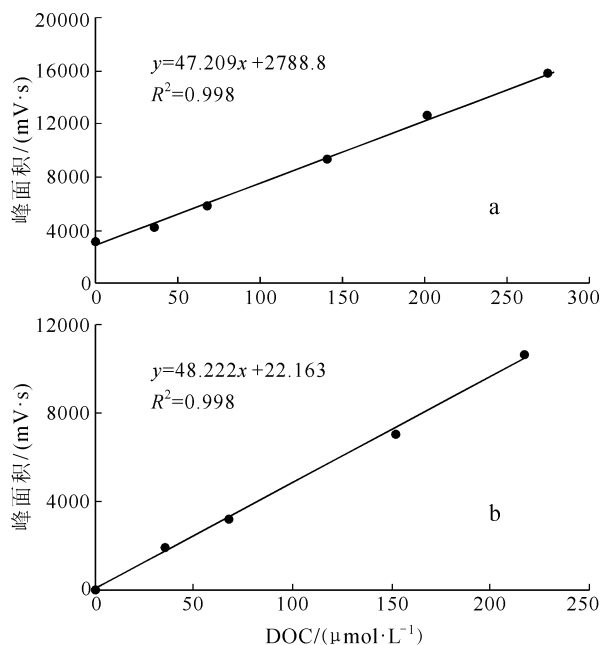


图 4 用标准深海水(DSW)配置的工作曲线(a) 和用超纯水(QW)配置的工作曲线(b)

Fig.4 Comparison between different standard curves using different matrices(a), Standard curve with the DSW as a matrix(b)

度偏差是存在的, 对于陆架海区样品(仪器响应峰面积为 2000—4000 $\text{mV} \cdot \text{s}$), 这种斜率差可导致 0.9—1.7 $\mu\text{mol/L}$ 的 DOC 浓度偏差。介质不同所引起的仪器响应的差别可能与海水中大量盐份及其在燃烧管内同催化剂所进行的反应相关。因此, 用标准海水配置工作溶液, 更接近海水样品在仪器里的反应条件。

2.2.3 载气的影响 Sugimura 等(1988) 提出氧气作为载气参与了 DOC 的氧化过程。而 Perdue 等(1993) 比较了用氧气和氮气两种气体作载气的差异, 发现二者结果的标准偏差在 5% 以内, 并指出氧气并未参与 DOC 的氧化过程, 样品中的水更有可能是氧化剂。对一系列不同浓度样品分别采用高纯氧和氮气作为载气作了比较, 结果如图 5 所示。可以看出, 用

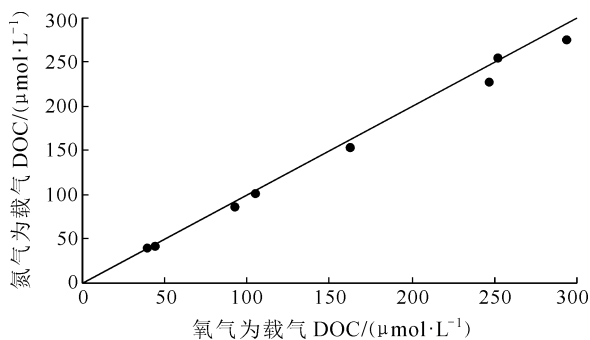


图 5 不同载气条件下(氧气和氮气)DOC 分析结果比较
Fig.5 The influence of carrier gas (O_2 and N_2) on DOC detection

氮气和氧气作载气测 DOC, 其结果基本上可以认为一致, 因此, 载气的不同对 DOC 样品的氧化效率的影响并不大。但是在 DOC 值较大的河口样品出现较大偏差。河口样品氧气作为载气得到的 DOC 结果 (293.9 $\mu\text{mol/L}$) 比氮气作为载气得到的结果 (273.5 $\mu\text{mol/L}$) 高, 这种差别似乎支持了氧气参加氧化过程的观点, 即在高 DOC 浓度下, 样品中的水所提供的氧化剂的量不足以氧化所有的 DOC, 定量的验证实验难度较大。但最新的研究表明, 水中的氧确实参与了 DOC 的氧化过程 (Chen *et al.*, 2002)。

3 结果

按照作者所描述的采样和分析步骤, 在南海北部陆架海区得到的 DOC 数据如图 6 所示。该图显示了 2001 年和 2002 年两个航次在南海北部陆坡上同一站位 DOC 的垂直分布, 该结果显示了典型的陆架海区 DOC 分布特征: 在温盐跃层以上, 生物生产繁盛, 营养盐基本耗尽, DOC 浓度较高, 而且, 夏季表层 DOC 浓度比冬季高 10 $\mu\text{mol/L}$, 这可能与水团混合有关, 因为冬季的垂直混合较夏季剧烈; 随深度增加 DOC 快速下降, 50 m 以下 DOC 下降较为缓慢。特别值得一提的是, 如图 6 所示两个航次的结果非常接近, 尤其在温盐跃层下, 冬、夏两季 DOC 分布特征基本相同, 50 m 以下两次 DOC 结果标准偏差范围为 1.6—6.7 $\mu\text{mol/L}$ 。其中最大偏差出现在 300m。这种差别不排除 2001 年此站位 300m 水深 DOC 样品受沾污的可能。

4 结语

DOC 受到从采样到分析众多因素的影响。采样用品应该由玻璃和 Teflon 材料构成, 避免样品同普通的塑料材料接触。从样品采集到过滤并冷冻保存应该尽量避免与外界空气接触, 由采水器到过滤系统不使用容器转移, 样品从过滤器流入样品瓶的过程要在洁净台内完成。走航式 DOC 采样系统由于其可靠

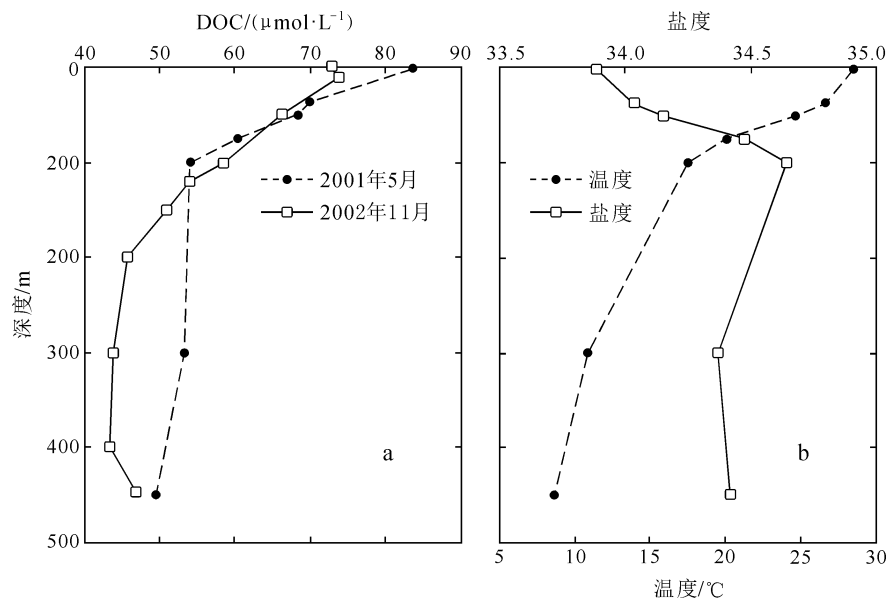


图 6 2001 年 5 月和 2002 年 11 月南海北部同一站位 DOC 垂直分布图(a)2001 年 5 月此站位温度、盐度垂直分布图(b)

Fig.6 DOC profiles in May 2001 and November 2002 at a station(115.3729 °E, 20.2106 °N)located in northern South China Sea(a)Temperature & Salinity(May 2001) (b)

简便的特点,推荐使用于河口 DOC 研究工作,将来可能应用于海洋的 DOC 研究工作,但需作更多的对比。

测定过程中,应采用标准深海水配置工作曲线。采用高纯氧作为载气,建议外加分子筛以提高载气纯度。即使在~10 $\mu\text{mol/L}$ 的仪器空白值状态下,它依然占陆架海区 DOC 值(40—100 $\mu\text{mol/L}$)的 10%—25% 之间,因此测定前确定仪器空白和水空白值非常重要,每 5 个样品前后插入空白样品降低空白波动对结果的影响。每天做两次工作曲线以监控仪器状态。

不同仪器和操作者使用高温燃烧法测定 DOC 的结果始终存在着许多不确定性。这样,有必要在不同仪器、不同实验室之间采用国际公认的标准物质对 DOC 的结果进行互校。

致谢 厦门大学海洋碳循环研究组洪丽玉、翟惟东、袁梁英、王本旺、李春园采样及测定提供帮助;福建省海洋研究所阮五崎、张钊老师和“延平二号”全体船员,珠江口航次中粤东莞渔 00589 号全体船员在航次中提供帮助,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 王江涛,谭丽菊,赵卫红等,1999. 高温燃烧法测定海水中的溶解有机碳. *海洋与湖沼*, 30: 546—551
- 王江涛,谭丽菊,1999. 琉球群岛邻近海域溶解有机碳的初步研究. *青岛海洋大学学报*, 增刊: 124—128
- 李丽,张正斌,刘蓬生等,1999. 南黄海胶体有机碳和溶解有机碳的分布. *青岛海洋大学学报*, 29: 321—324
- 张正斌,谭丽菊,赵卫红等,2000. 海水中胶体有机碳的测定——高温燃烧法和紫外/过硫酸钾法的比较. *海洋学报*, 22: 65—70
- Balewin J M, Mcatec R E, 1965. Determination of organic carbon in water with a silver-catalyzed peroxydisulfate wet chemical oxidation method. *Microchemistry*, 19: 179—190
- Barber R T, 1968. Dissolved organic carbon from deep water resists microbial oxidation. *Nature*, 220: 274—275
- Carlson C A, 2002. Production and Removal Processes. In: Hansell D A, Carlson C A ed. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Amsterdam: Academic Press, 91—139
- Cauwet G, 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range. *Marine Chemistry*, 14: 297—306
- Chen W, Zhao Z, Koprivnjak, J F *et al*, 2002. A mechanistic matter in a carbon analyzer study of the hightemperature oxidation of organic. *Marine Chemistry*, 78: 185—196
- Dai M H, Martin J H, Hong H S, 2000. Preliminary study on the dissolved and colloidal organic carbon in the Zhujiang River estuary. *Chinese Journal of Limnology and Oceanography*, 18: 265—273
- Falkowski P, Scholes R J, Boyle E *et al*, 2000. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, 290: 291—296
- Gordon J R D C, Surcliffe J R W H, 1973. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in seawater. *Marine Chemistry*, 1: 231—244
- Goulden P D, Brooksbank P, 1975. Automated determinations of dissolved organic carbon in lake water. *Analytical Chemistry*, 47: 1943—1946
- Hansell D A, 2001. Determining Dissolved Organic Carbon in the Ocean. *Oceanographia*, 14: 43—48
- Hiroshi O, Toshihiro U, Isao K, 2003. Distribution of dissolved organic carbon in the East China Sea. *Deep-Sea Research (II)*, 50: 353—366
- Hugh D, Andrew D, 1994. Determination of total organic carbon by a high temperature combustion/direct injection technique, BATS Methods-April Chapter 16. [http:// www.bbsr.edu](http://www.bbsr.edu)
- Hung J J, Lin P L, Liu, K K, 2000. Dissolved and particulate organic carbon in the southern East China Sea. *Continental Shelf Research*, 20: 545—569
- Mackinnon M D, 1978. A dry oxidation method for the analysis of the TOC in seawater. *Marine Chemistry*, 7: 17—37
- Menzel D W, Vaccaro R F, 1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water. *Limnology and Oceanography*, 9: 138—142
- Oppenheimer C H, Corcoran E F, Van A J, 1963. Method for the determination of organic carbon in seawater. *Limnology and Oceanography*, 8: 487—488
- Packard T, Chen W, Blasco D *et al*, 2000. Dissolved organic carbon in the Gulf of St. Lawrence. *Deep-Sea Research (II)*, 47: 435—459
- Perdue E M, Mantoura R F C, 1993. Mechanisms subgroup report. *Marine Chemistry*, 41: 51—60
- Peterson M L, LANG S Q, Aufdenkampe A K *et al*, 2003. Dissolved organic carbon measurement using a modified high-temperature combustion analyzer. *Marine Chemistry*, 81(1—2): 89—104
- Sharp J H, 1973. Total organic carbon in seawater-comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Marine Chemistry*, 11: 11—229
- Sharp J H, 2002. Analytical methods for total DOM pools. In: Hansell D A, Carlson C A ed. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Amsterdam: Academic Press, 35—54
- Sharp J H, Benner R, Bennett L, 1995. Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS methods comparison. *Marine Chemistry*, 48: 91—108
- Sharp J H, Carlson C A, Peltzer E T, 2002. Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and prelimi-

- nary use of DOC reference materials. *Marine Chemistry*, 77: 239—253
- Skopintsev B A, 1966. Some Consideration on the distribution and state of organic matter in ocean water. *Oceanologia*, 6: 441—450
- Steinberg D K, Goldthwait S A, Hansell D A, 2002. Zooplankton vertical migration and the active transport of dissolved organic and inorganic nitrogen in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* (), 49: 1445—1461
- Sugimura Y, Suzuki Y, 1988. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid sample. *Marine Chemistry*, 24: 105—131
- Suzuki Y, 1993. On the measurement of DOC and DON in seawater. *Marine Chemistry*, 41: 87—88
- Wang J T, Zhao W H, Tan L J, 2000. Comparison of HTC method and UV/Perxulphate method to determine colloidal organic carbon in seawater. *Chinese Journal of Limnology and Oceanography*, 18: 80—84
- Williams L P J, 1969. The wet oxidation of organic matter in seawater. *Limnology and Oceanography*, 14: 292—297
- Williams P M, Druffel E R M, 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, 330: 246—248
- Wilson R F, 1961. Measurement of organic carbon in seawater. *Limnology and Oceanography*, 6: 259—261
- Zhang J, Yu Z G, Ren J L, 1999. The subtropical Zhujiang (Pearl River) estuary: Nutrient, trace species and their relationship to photosynthesis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 49: 385—400

SAMPLING AND DETERMINATION OF MARINE DISSOLVED ORGANIC CARBON

LIN Jian-Rong, LI Xiao-Lin, CHEN Wei-Fang, HUANG Wei, LU Zhong-Ming, CHENG Sai-Wei,
TANG Tian-Tian, DAI Min-Han

(*State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Abstract Study on the dynamic behavior of DOC in seawater is important to understanding the global oceanic carbon cycle, in which the procedures of DOC sampling and determination remain to be improved for higher efficiency and accuracy. The authors developed a robust system to integrate all involving procedures from sampling, pretreatment, assaying (high temperature combustion oxidation, HTCO) and so on. The system was applied and has been proved valid on Chinese cases based on high quality data from the northern South China Sea sampled at a station in May 2001 and November 2002. Similar DOC concentration profiles between samples taken in the two periods were presented. Besides, a simplified sampling method—underway pumping and cartridge filtration—was applied; and the results are largely the same to that using traditional GF/F filtration method.

Key words Dissolved Organic Carbon, Underway-pumping sampling, HTCO