

海洋中胶体的分布与微形貌特征

The distribution of marine colloids and their morphological characteristics

魏俊峰¹, 戴民汉², 洪华生², 李骁麟²

(1. 大连大学 环境与化工学院, 辽宁 大连 116622; 2. 厦门大学 海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-3096(2009)03-0076-04

近十余年来, 海洋胶体的研究越来越引起人们的兴趣和关注, 因为人们逐渐认识到胶体在海洋生物地球化学循环中可能起着非常重要的作用。事实上, 胶体与海洋科学的各个方面都密切相关。胶体不仅影响着海水中光的散射与吸收, 而且还可以充当种子形成大颗粒的聚集体, 从而强烈影响着沉积过程。此外, 胶体的表面特性控制着自由态和吸附态离子在海水中的分配及其行为。胶体表面还可以是光化学反应位, 这些反应能够改变有机和无机组分的性质。研究表明, 海洋胶体可以是营养性有机碳、营养盐、痕量金属、痕量有机物和染污物以及色素的重要载体^[1~7]。

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的定义, 水体中的胶体是指粒径为 1~1 000 nm 的微粒和高分子, 主要由 3 大类组成: 活的有机体(病毒和小的细菌)、聚合有机物质(如多糖、蛋白质、缩氨酸、富里酸、腐殖酸以及细胞的碎片)和无机颗粒(如铁锰的氧化物、二氧化硅和黏土矿物)^[5]。在实际的操作过程中, 胶体是指能通过 0.2~1.0 Lm 滤膜, 但被 1~10 ku 超滤膜截留的部分。研究发现, 海洋中含有丰富的胶体颗粒。粒径为 0.4~1 Lm 的大颗粒胶体的浓度为 $10^6 \sim 10^7$ 个/mL^[8], 而粒径更小的胶体(<200 nm)的浓度比它还高, 大于 10^9 个/mL^[1,9,10]。这些胶体绝大多数属于无生命的有机物质, 并且与海洋中的生物过程密切相关^[8,10]。作者综述了海洋中胶体的分布与微形貌特征, 它是研究胶体聚集和沉降过程以及胶体在溶解形态循环中的作用所不可缺少的基础资料。

1 海洋中胶体的分布特征

1.1 胶体的浓度分布

胶体的粒度分析一般采两种方法: 颗粒计数器直接测定和透射电镜(TEM)照片的图像分析。Koike 等^[8]采用计数器方法研究了北太平洋北部海水中 0.38~

1 Lm 胶体颗粒的垂直分布情况。研究发现, 胶体浓度随海水深度的增加而逐渐下降。在顶部 40 m 的水层中, 胶体浓度为 $5 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ 个/mL, 水深 200 m 时胶体浓度已降至 2×10^6 个/mL, 水深 3 000 m 时浓度低至 $< 10^6$ 个/mL。在上层 200 m 范围的水体中, >95% 的颗粒的粒径 < 0.6 Lm。他们还同时测定了样品中细菌的数目, 它在表层水体中的密度为 1×10^6 个/mL, 在 200 m 时密度下降至 4×10^5 个/mL。回归分析结果表明, 总胶体颗粒数目与细菌数目之间呈线性关系, 但是前者平均比后者多 30 倍, 也就是说, 在这种粒径范围的胶体中, >95% 属于无生命的。此外, 胶体的垂直分布还与其他生物参数, 如叶绿素 a 和颗粒有机碳, 具有一定程度的相关性, 表明这些胶体颗粒的来源可能与生物有关。

Wells 等采用 TEM 照片的图像分析法研究了加利福尼亚海岸表层水体^[11]、Santa Monica 海盆^[9]、北大西洋和南大洋^[10]海水中粒径 < 200 nm 的胶体颗粒的分布特征。

在 Santa Monica 海盆(水深 908 m), 海水中 < 120 nm 的胶体分布具有明显的垂直分带特征。在表层水体中, 胶体浓度低于检测限($< 10^4$ 个/mL), 而在温跃层附近(40~100 m)剧增至 10^9 个/mL。在温跃层之下, 胶体浓度下降而再次低于检测限。这种分布特征明显不同于前面提到的 Koike 等^[8]对较大颗粒胶体的研究结果。此外, 深层水体中胶体的分布情况因季节不同而有明显差异。在 7 月, 底部水体(700~910 m)中的胶体浓度为 $> 10^9$ 个/mL, 类似于温跃层附近的情况。相反地, 在 9 月, 胶体浓度在

收稿日期: 200607205; 修回日期: 200610212

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G200078500); 国家杰出青年科学基金项目(49825162)

作者简介: 魏俊峰(1962), 男, 浙江丽水人, 博士后, 教授, 主要从事环境科学研究, 电话: 041287402440, E-mail: junfengw@163.com

400 m 深处时较高 (1.5×10^9 个/mL), 而在底部水体中则维持在检测限之下。

在北大西洋和南大洋 5 个站位的整个水柱中, 粒径 < 200 nm 的胶体浓度一般在 10^9 个/mL 左右, 只在少数情况下, 胶体浓度低于检测限 (< 10^7 个/mL)。在研究的 5 个站位中, 只有 3 个站位的胶体浓度在上层 50~150 m (即位于季节性温跃层之上) 范围内随深度而降低。在两个深水站位 (Scotian slope 站位和 Sargasso Sea 站位, 水深分别约为 4 200 m 和约为 4 800 m), 深层水体中的胶体浓度呈现无规律性变化, 而在靠近底部沉积物附近的地方, 胶体浓度虽未增加, 但是胶体的粒径却明显地增大 (参见积分体积分布)。

一般地, < 200 nm 的胶体颗粒的粒度分布图都显示出胶体颗粒数目随粒径的减小而呈对数增加的趋势。对数性粒度分布特征对于海洋中 > 1 Lm 的颗粒物来说非常普遍, 因此, 这也表明这种普遍关系有可能扩展到胶体相中粒度最小的部分^[9, 10]。

1.2 胶体的积分体积分布

海水中胶体的积分体积表示了以胶体形式存在的物质的总量, 是将计算出的各粒级胶体体积 (计算中假定胶体为球形颗粒) 求和得到的。在北大西洋和南大洋, 从总的情况看, 胶体积分体积从近表层水体中的最大值下降到 100~150 m 处的最小值。而在较深的水体中, 胶体体积在 1 000~2 000 m 深处以及底部水体中最大。平均地, Scotian slope 站位深层水体中的胶体体积比寡营养的 Sargasso Sea 站位的大 1.5 倍, 但是胶体浓度却减少到原来的 $1/3$ ^[10]。

1.3 胶体的累积数目分布

在海洋中, 大颗粒物 (> 1 Lm) 的粒度分布几乎总是符合下列形式的指数定律^[10]:

$$N = kd^{-B} \quad (1)$$

式中, N 是指直径大于 d 的颗粒的累积数目, k 为常数 (单位: 个/ cm^3), B 为无量纲常数。当颗粒的产生或输入极小时, 对 N 和 d 的对数作图, 可以得到一条斜率为 B 的直线, 而当颗粒的产生或输入速率大于去除速率时, 比如在雾状层和透光层, 分布则是非线性的、有峰的。

图 1 是加里弗尼亚海岸表层水体样品的胶体累积数目分布图^[11]。很显然, 在整个 5~120 nm 的粒度范围内, 累积数目分布是非线性的, < 40 nm 的胶体颗粒数低于式 (1) 的估计值, 而在 > 40 nm 的情况下, 累积数目分布基本符合式 (1) 中的指数关系。类似地, 在北大西洋和南大洋 5 个研究站位的胶体累积数目分布图中, 也可以看到, < 30 nm 的粒度组分所对应的胶体累积数目值都突然达到一个稳定状态^[10]。造成这种明显弯曲的原因, 或者是由于超离心分离海水中胶体时, 这些粒径 < 30~40 nm 的小

颗粒胶体不能完全沉降, 或者是由于小颗粒胶体通过聚集作用形成较大颗粒的胶体, 或者是两者兼而有之。根据 Stokes 定律以及粒径 < 30~40 nm 的胶体颗粒的不完全沉降, 可推算出胶体的密度约为 [1.07 g/cm^3 , 大致等于有机碎屑的密度^[1, 10]。

从北大西洋和南大洋 5 个站位的胶体累积数目分布图可以看出一些总的分布趋势。近表面区中的胶体累积数目分布往往是非线性的, 而在表层中相对较深的地方, 分布则是线性的。在 Scotian slope 站位的深层水体中, 胶体累积数目分布在 150~400 m、1 000~2 000 m (靠近主温跃层) 之间以及底部水体中的分布是非线性的, 而在介于这些层位之间的水体中的分布则是线性的。在 Sargasso Sea 站位, 深层水体中的胶体累积数目分布在 120~350 m、1 500~2 500 m 处以及深度 > 4 650 m 的底部水体中往往是非线性的, 但是非线性程度要远小于 Scotian slope 站位, 而在介于这些层位之间的水体中, 分布则往往是线性的^[10]。

胶体的这些分布特征对于了解海洋中胶体的源和汇具有重要的意义^[10]。

2 海洋胶体的微形貌特征和元素组成

胶体的结构不仅可以指示胶体的来源, 还可以提供有关胶体在水体系中作用的信息。TEM 是研究胶体的微形貌特征最常用的一种技术^[1, 5, 9~14], 与 EDS 相结合, 它还能分析单个胶体颗粒的元素组成^[1, 13]。而 AFM 则是一种较新的显微技术, 在胶体微形貌特征研究中的应用才刚刚开始^[5, 14]。

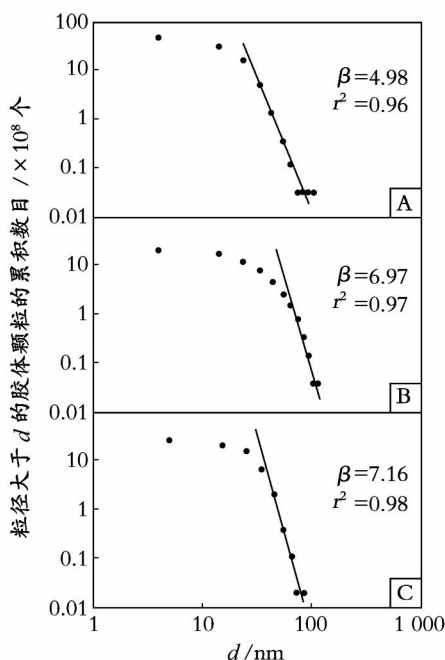


图 1 胶体累积数目分布示意图

Wells 和 Goldberg^[1] 根据 TEM 和 EDS 的观察分析结果, 区分了不同的胶体颗粒类型。活的有机体, 即病毒和细菌的显微特征是, 它们的 TEM 图像的电子密度低, 亦即相对透明, EDS 的信号弱, 而且在大多数情况下有磷元素存在。而那些几乎不具有有机结构, EDS 谱中缺乏元素信号(包括磷)的颗粒被认为是无生命的有机质。有一些粒径在 100~500 nm 范围的颗粒几乎完全由 Fe 组成, 而且可以看出它们是由椭圆形颗粒聚集而成。在某些情况下, 还可观察到弱的电子衍射花样, 证明这些含铁的颗粒具有结晶性质。有时还可观察到只含钛或硅的单个颗粒。铝硅酸盐矿物的大小一般为 200~1 000 nm, 而在某些 < 100 nm 的颗粒中也检测出大量的铝和硅。

Wells 和 Goldberg 通过研究发现^[1, 9, 10], 不同海洋环境中(从高生产力区到寡营养区)的胶体形貌都非常相似。以北大西洋和南大洋为例, 较小的胶体颗粒(< 30 nm)往往形状不规则, 而较大的胶体颗粒(30~60 nm)通常为近似球形, 而且常常是由更小的颗粒(约 2~5 nm)组成, 其中有一些颗粒相对更暗(即含有原子序数较高的元素)。> 60 nm 的胶体颗粒基本上是由两个或以上的小胶体颗粒(30~60 nm)的黏结作用产生。相似的胶体形貌或许表明胶体具有相同的来源或形成机制。

在 Wells 等的研究中没有观察到微纤维状胶体, 而这种形态的胶体在河流、河口和海洋中通常是存在的。Snatschi 等^[5] 采用 TEM 和 AFM 技术观察了河口、海洋表层和深层水体中的纤维状胶体(其成分主要是多糖)。结果表明, 在表层水体中, 直径在 1~3 nm、长度在 100~2 000 nm 的纤维占优势, 同时还可看到颗粒状胶体, 它们常常像珍珠一样黏附在纤维上。而在深层水体中, 胶体的形貌和粒度具有较大的不均匀性。

Grout 等^[13] 采用 TEM 和 EDS 比较系统地研究了地中海区 3 种不同水团(地中海水团、前锋水团和大西洋水团)中胶体物质的形貌和化学组成变化, 并将胶体形貌分为 3 种不同的类型: 圆形小球型、圆形小颗粒聚集型和球粒状聚集型。根据微区电子衍射图, 可以判定前两种为非晶质的, 最后一种为晶质的。圆形小球型包含直径 10~200 nm 的小球体, 是由 5 个以下平均直径为 30 nm 的更小圆形颗粒组成。有一些小球体能呈线状聚集而形成链状物。圆形小颗粒聚集型则是由 50 个以上直径 10~50 nm 的圆形小颗粒聚集而成, 其结构主要是开放式的。大多数聚集型大于 200 nm, 可是海水样品已预先滤过 200 nm 的滤膜, 因此, 作者将这种现象归因于胶体的易弯曲性或过滤后的聚集作用造成的。Koike

等^[8] 和 Chin 等^[16] 的研究结果证实了这些可能性的存在。球粒状聚集型则是由晶质的、针状的小颗粒(长 150 nm, 宽 30 nm)聚集而成。不同形态类型的胶体丰度随采样位置和深度而变化。深度 5 m 时, 对所有的水团, 丰度最大的胶体类型是小球型, 一般都含有 Ca, P, S, Cl, 并随水团不同还可存在 Si, Fe 或 Mg。深度 40 m 时, 3 种水团中的胶体分别对应一种形态类型和典型的化学性质。胶体在形貌和化学组成上的差异, 可能指示了不同的来源或不同的形成机制, 与水体中的物理化学参数或生物活动性密切相关。

3 海洋胶体的源和汇

Wells 等^[10] 提出了一个海洋中胶体物质源和汇的概念模式, 以考察胶体在海洋中的动态变化。

3.1 胶体物质的源

海洋胶体的主要来源之一可能是部分真溶解有机物的团聚。在 TEM 图像中, 可以看到胶体由粒径约为 2~5 nm 的小颗粒组成, 这表明胶体可能是由分子质量相对较低的有机物(约为 2.5 ku)组成的聚集体。

在胶体的积分体积分布图中, 表层明显地具有最大值, 可比 100~200 m 深度的大 10 倍以上, 结合体积与 Chla 的相关性, 可以认为浮游植物也是胶体物质的一个可能来源。这个来源既可以是直接的, 即胶体物质从细胞表面剥落, 也可以是间接的, 即排泄出真溶解有机物。

在底部的局部范围, 沉积物的再悬浮作用可以是胶体的一个重要来源。在许多研究站位都有观察到胶体的数量或体积在底部明显增加的现象。

胶体的其他一些来源还包括异养细菌的活动、大颗粒有机碎屑在透光层的光化学降解等等。

3.2 胶体物质的汇

因为胶体物质不会沉降, 所以胶体从海水中的去除或者是由于溶解作用, 或者是由于形成较大的沉降颗粒物。

光化学氧化作用、化学溶解作用或生物参与的降解作用都有可能致海水中的胶体减少。光化学作用去除的重要性目前还无法估计, 但无论如何, 它所引起的胶体分解可能只局限于表层透光水体, 而不可能影响整个水柱。在化学反应起主导作用的体系中, 溶解作用将导致胶体数目随粒度的下降而下降, 因为小胶体的反应要比大胶体快得多。但是, 胶体的粒度分析结果却显示, 胶体数随粒度的减小而迅速增加。因此, 化学溶解似乎不太可能是胶体物

质的一个主要去除途径。类似的理由同样适用于胶体的生物降解作用。胶体粒径越小,胶体被细菌摄食的可能性越大。所以生物降解似乎也不可能是胶体物质去除的一个主要途径。

在所有可能的去除途径中,从胶体到粗颗粒的逐步聚集很可能是导致胶体从海水中去除的主要机制。在 TEM 照片中常常可以看到胶体与胶体之间相互黏结,小胶体本身似乎也是粒度为几个 nm 的更小颗粒的聚集体。这种聚集作用最终导致了可沉降粗颗粒物的形成。

总之,前人的研究使人们初步了解了海洋中胶体的分布特征、微形貌特征以及胶体的来源和去除途径,今后的研究趋势是:充分利用已经建立的分析测试技术和方法并加以改进,探索新的技术方法,开展更多、更系统和更详细的有关胶体分布和形貌的研究,从胶体的超分子物理化学结构和微观特征的角度更深入地了解胶体有机物在海洋生物地球化学循环中的作用。

参考文献:

[1] Wells M L, Goldberg E D. Marine submicron particles [J]. *Marine Chemistry*, 1992, 40(122): 5218.

[2] Benner R, Biddanda B, Black B, et al. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential flow ultrafiltration [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57(34): 243263.

[3] Dai M, Martin J M, Cauwet G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France) [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 51: 257275.

[4] Sanudo Wilhelmy S A, Rivera Duarte I, Flegal A R. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(24): 49334944.

[5] Santschi P H, Balnois E, Wilkinson K J, et al. Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy [J]. *Limnol Oceanogr*, 1998, 43(5): 896908.

[6] Guo L, Santschi P H, Warnken K W. Trace metal

composition of colloidal organic material in marine environments [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70(34): 252275.

[7] Wen L, Santschi P H, Gill G, et al. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 63(324): 182212.

[8] Koike I, Shigemitsu H, Kazuki T, et al. Role of submicrometre particles in the ocean [J]. *Nature*, 1990, 345(6272): 242243.

[9] Wells M L, Goldberg E D. Occurrence of small colloids in sea water [J]. *Nature*, 1991, 353(6342): 342344.

[10] Wells M L, Goldberg E D. The distribution of colloids in the North Atlantic and Southern Oceans [J]. *Limnol Oceanogr*, 1994, 39(2): 286302.

[11] Leppard G G, Burnison B K. Transmission electron microscopy of the natural organic matter of surface waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 232: 107121.

[12] Perret D, Leppard G G, Muller M, et al. Electron microscopy of aquatic colloids: nonperturbing preparation of specimens in the field [J]. *Wat Res*, 1991, 25(11): 13321343.

[13] Grout H, Sempere R, Thill A, et al. Morphological and chemical variability of colloids in the Almeria-Oran Front in the Eastern Alboran Sea (SW Mediterranean Sea) [J]. *Limnol Oceanogr*, 2001, 46(6): 13471357.

[14] Wilkinson K J, Balnois E, Leppard G G, et al. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 1999, 155: 282310.

[15] Benner R, Biddanda B, Black B, et al. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential flow ultrafiltration [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57(34): 243263.

[16] Chin W, Orellana M V, Verdugo P. Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymeric gels [J]. *Nature*, 1998, 391: 562572.

(本文编辑:张培新)