

第七章 海洋有机物和海洋生产力

§ 7-1 海洋有机物的组成

§ 7-2 海水中的有机碳（、氮、磷）

§ 7-3 海洋生产力

§ 7-4 海洋有机污染

§ 7-5 中国近海及主要河口的有机物质

§ 7-1 海洋有机物的组成

- 一、海洋有机物概述
- 二、海洋有机物的分类

一、海洋有机物概述

海水中的有机物（organic matter, OM），广义地讲，包括大至鲸小至分子甲烷的有机物。

化学海洋学研究的有机物：

- 主要是海洋生物的代谢物、分解物、残骸和碎屑等，它们是海洋本身所产生的；

- 还有一部分是陆源有机物，包括人类生活和生产活动所产生的有机物质和有机污染物质，通过大气或河流带入海洋中。

一、海洋有机物概述

1. 研究与发展

- 十九世纪末Natterer、Pütter开始了溶解有机物的研究工作。
- 20世纪30年代海水有机化学研究的起点：
 - Krogh的精细工作
 - Datsko海水的溶解有机碳含量
 - Redfield溶解有机磷
- 60年代末开始研究
 - 海水中溶解有机碳、氮、磷半常规分析方法
 - 海水中个别化合物（例如维生素）和分解中间物（例如糖和氨基酸）的分析方法
 - 大洋中的诸如烃和氯代烃等类化合物的浓度和分布
- 20世纪60年代有机分析测试技术有了一定进展，开始用海洋生物地球化学观点对海洋有机物的分布作初步研究

一、海洋有机物概述

1. 研究与发展

- 1976.9 Concept of Marine Organic Chemistry 研讨会 (The University of Edinburgh, UK), 内容包括:

Import

Inventory

Process and Interaction

Transport, Recycling and Fate

- 1986年国际科联实施IGBP, 其核心项目JGOFS研究海洋生物化学过程对气候变化的影响和响应, 有机化学研究是重要手段。
- 1990.1国际会议 Marine Organic Geochemistry—Review and challenge for the future (Honolulu, Hawaii)。

一、海洋有机物概述

2. 海洋有机物的来源

● 外部来源

主要是河流输入和大气沉降。

河流输入： $1.8 \times 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ 。

陆源腐殖质；人工合成物，如农药、洗涤剂。

大气沉降： $2.2 \times 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ 。

PCBs；含氯农药如DDT等。

一、海洋有机物概述

2. 海洋有机物的来源

● 内部来源

— 生物光合作用合成，约 $100 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ($3.6 \times 10^{16} \text{ g C y}^{-1}$)

浮游藻是主要生产者，底栖藻约1/10。细菌贡献不容忽视。

输入方式：

浮游植物生长过程中释放有机物；

浮游动物摄食浮游植物时细胞破裂泄漏；

海洋动物的排泄物和分泌物；

生物死亡后自溶和分解。

— 光化学合成

— 沉积物释放：有机质分解释放；海底油渗

一、海洋有机物概述

3. 海洋有机物的特点

- **含量低**。大洋表层水溶解有机碳浓度为 $90 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ 左右，深层平均含量不到 $50 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ 。
- **组成复杂**。到目前为止，尚未完全搞清海洋有机物的组成，大部分溶解有机物的组成、结构尚未确定下来，只有大约25%的有机物的结构得到确定。
- **分布不均匀**。受来源和去除作用的影响，海洋有机物分布呈现明显的时间性和区域性，属非保守要素。
- **容易形成金属—有机络合物**。海洋中存在有机—无机相互作用，其中所观察到的是形成金属有机络合物，如含 Co^{2+} 的氰钴胺素（ VB_{12} ）和含镁的叶绿素 a ，已作了结构鉴定。

一、海洋有机物概述

4. 海洋有机物对海水物理、化学和生物性质的影响

- 对水色的影响。
- 对海—气交换的影响：表面微层及其作用。
- 对多价金属离子的络合作用。
- 改变一些成分在海水中的溶解度。
- 对生物过程和化学过程的影响：
表面吸附、浓缩细菌，影响氧化—还原作用， ...
- 对海洋生物生理过程的作用。

二、海洋有机物的分类

海洋中的**有机物 (OM)**

●按来源分类:

陆源、海源;

●按溶解性 (过滤操作) 分类:

溶解有机物 (DOM)、颗粒有机物 (POM);

●按分子量分类:

低分子有机物、高分子有机物;

●按稳定性分类:

稳定有机物、不稳定有机物;

●按 (生物) 化学类别分类:

类脂物、碳水化合物、氨基酸和多肽、腐殖质, ...

二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物 (Lipids)

溶于弱极性或非极性有机溶剂中的一类疏水或憎水性有机化合物。

包括脂肪酸 ($>C_4$)、醇类 (甘油醇、神经醇、甾醇等)、由它们形成的酯以及它们的衍生物和含硫化合物。

溶解类脂: 大洋水中约 $150 \mu\text{g dm}^{-3}$ (占DOC 约10—20%)。

颗粒类脂: 约 $100 \mu\text{g dm}^{-3}$

近岸水中颗粒类脂与溶解类脂**比值**近岸水明显高于大洋和深海。

二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

类脂化合物种类：

简单类脂

中性脂肪（如脂肪酸甘油酯）、蜡（如蜡酯、甾醇酯）；

复杂类脂

由脂肪酸和甘油醇或神经醇所形成的酯，含有磷酸、糖、含氮碱等。如磷脂、糖脂；

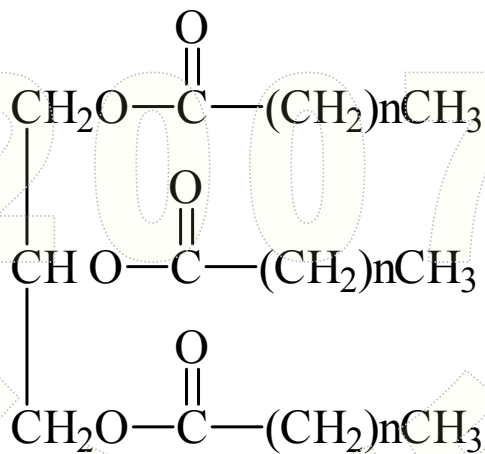
衍生类脂

游离脂肪酸、脂肪醇、甾醇、醛、酮、酚、烃类、卤代烃、含硫化合物等。

二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

● 简单类脂

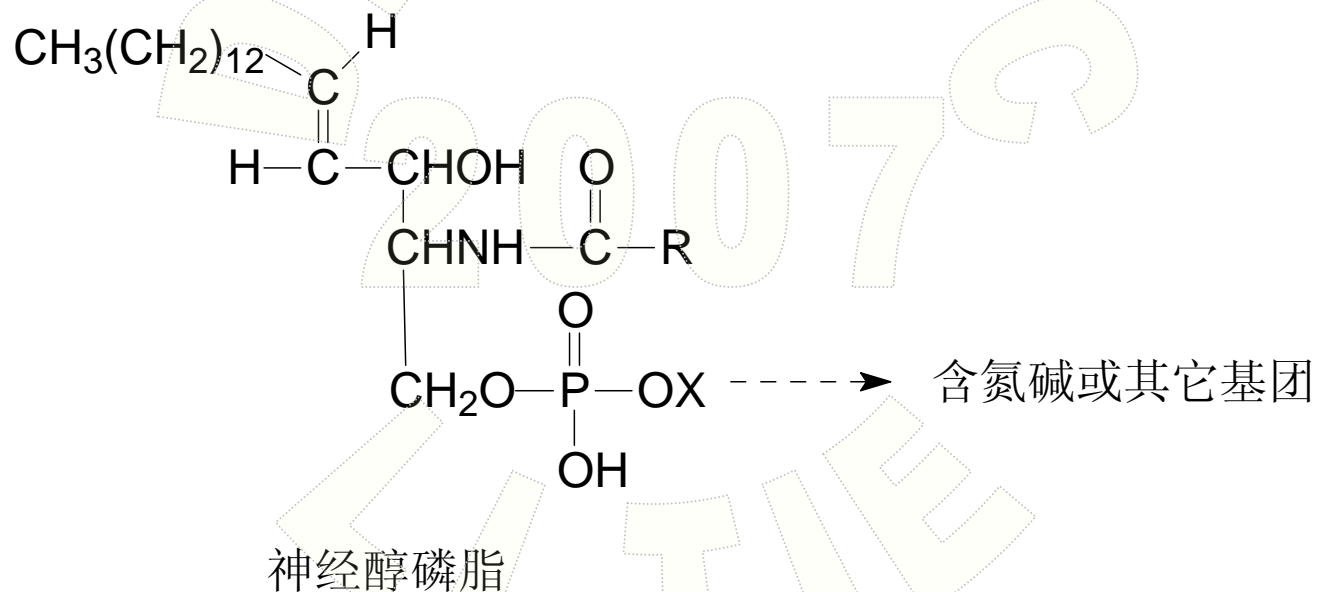


长链脂肪酸甘油酯

二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

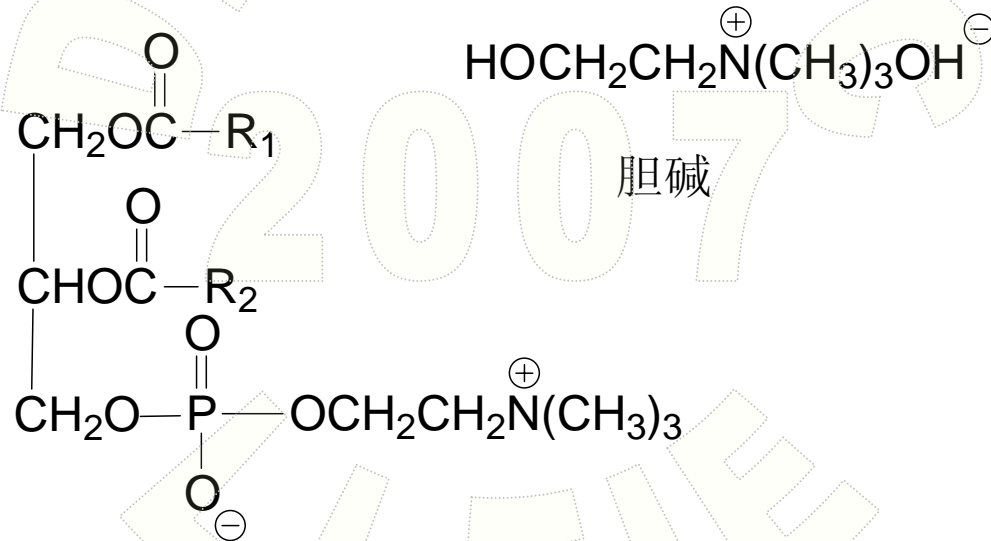
● 复杂类脂： 磷脂



二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

● 复杂类脂：磷脂



胆碱

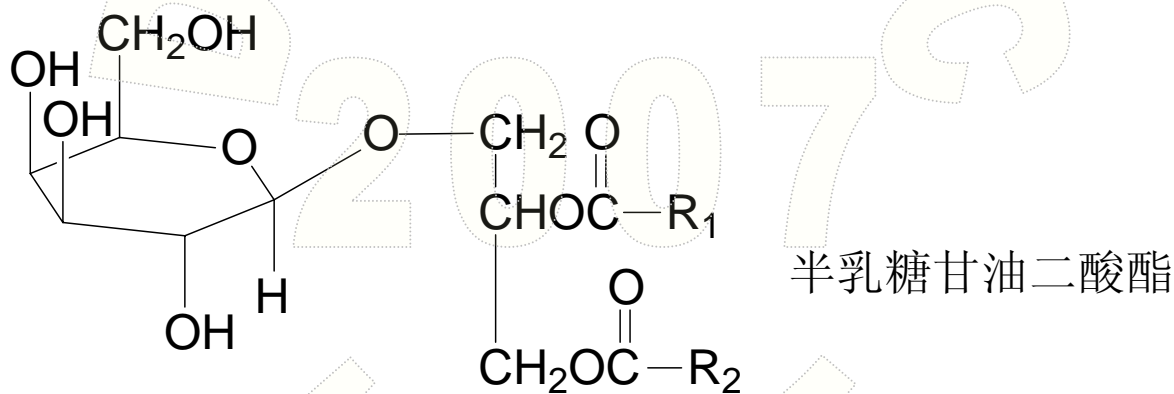
卵磷脂

水解产物：甘油、磷酸、胆碱

二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

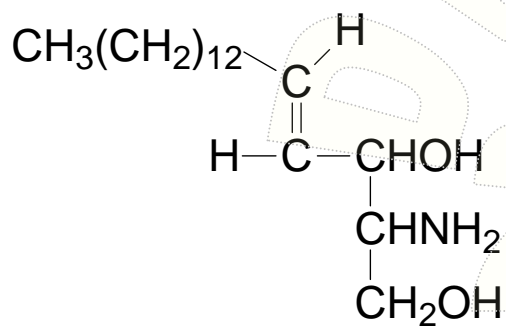
● 复杂类脂：糖脂



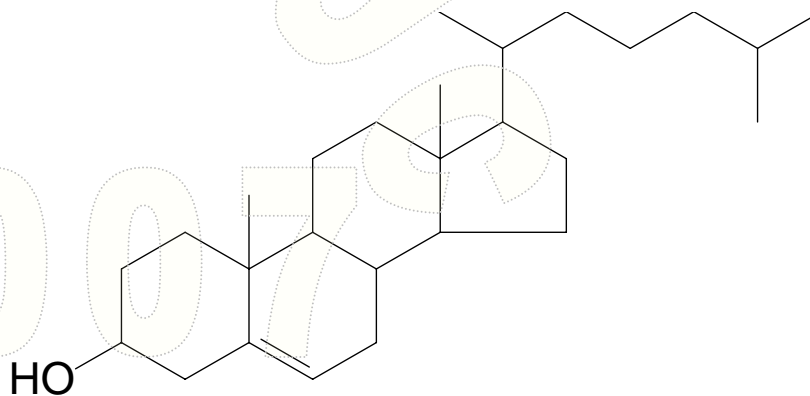
二、海洋有机物的分类

1. 类脂化合物

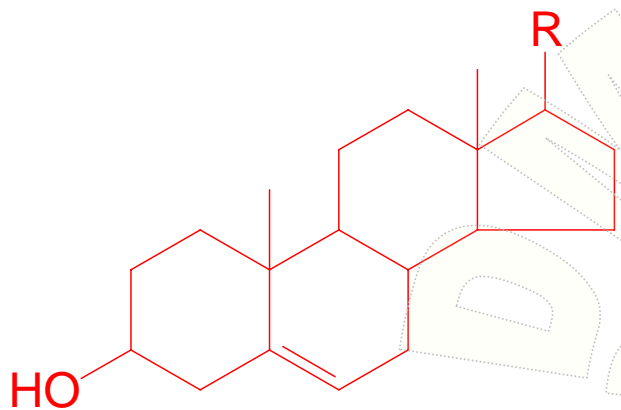
● 醇类



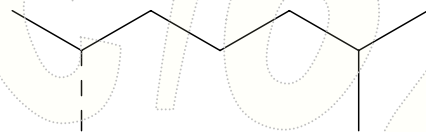
神经醇



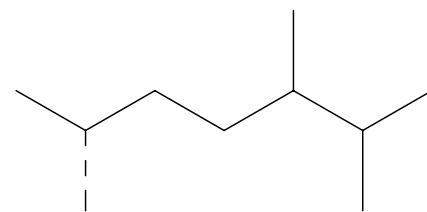
胆甾醇，即胆固醇



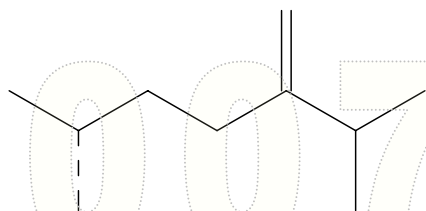
R=



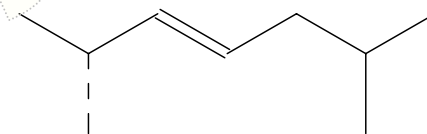
胆甾醇 (动物甾醇)



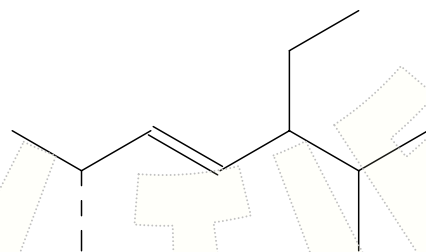
菜油甾醇



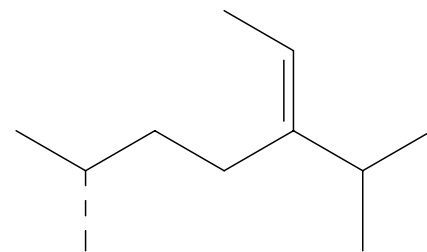
2,4-甲叉胆甾醇



菜子甾醇



豆甾醇



岩藻甾醇

1. 类脂化合物

● 脂肪酸 (Fatty acids)

海洋环境中代表性脂肪酸

种类	结构式	名称
正链烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	软脂酸
支链烷酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14-甲基十五烷酸
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	12-甲基十四烷酸
类异戊二烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	降植烷酸； 2, 6, 10, 14-四甲基十五烷酸
	$\text{CH}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	植烷酸； 3, 7, 11, 15-四甲基十六酸
单不饱和酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	油酸
多不饱和酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH=CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	花生四烯酸； 5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH=CH})_6(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4, 7, 10, 13, 16, 19-二十二碳六烯酸
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH=CH})_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸

二、海洋有机物的分类

2. 烃类：包括海洋天然烃和石油烃。

● 海洋天然烃：一般只含脂肪烃，无环烷烃、芳香烃。

正链烷烃

通常奇碳烃占优势；

海洋浮游植物中 $C_{15} \sim C_{21}$ ，其中 $n-C_{17}$ ， $n-C_{19}$ 最多。

陆地植物合成的也有奇碳优势，只是分子量高（ $C_{23} \sim C_{25}$ ）。

支链烷烃

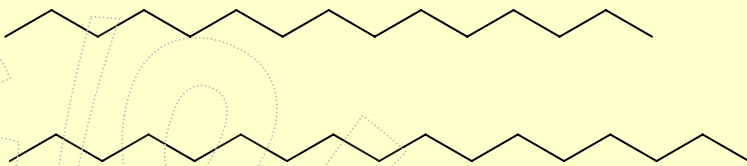
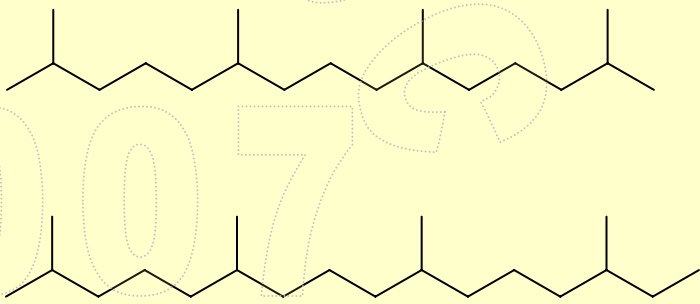
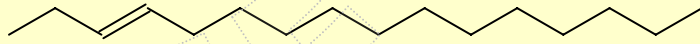
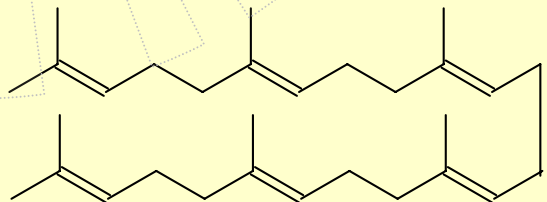
主要存在于海洋动物中，且主要是异戊二烯式烷烃，

如姥鲨烷、植烷。

链烯烃

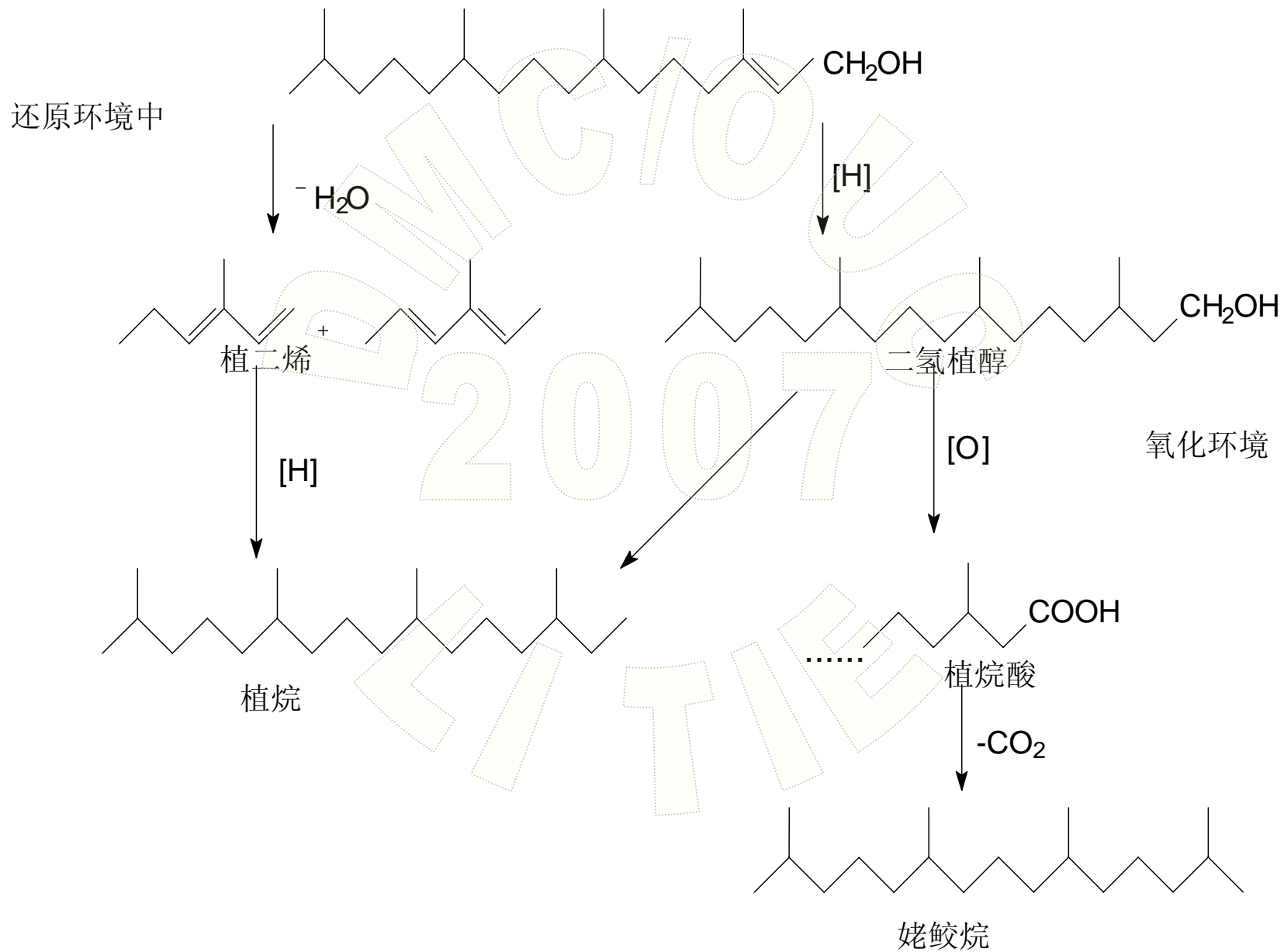
链烯烃是海洋生物的优势烃（特征烃），如角鲨烯。

海洋中代表性天然烃（另见表7.2， P187）

<p>正链烷烃</p> <p>正十五烷、正十七烷</p>	 <p>The image shows two skeletal structures of straight-chain alkanes. The top structure is n-pentadecane (C₁₅H₃₂), a zigzag line with 15 carbon atoms. The bottom structure is n-heptadecane (C₁₇H₃₄), a zigzag line with 17 carbon atoms.</p>
<p>支链烷烃</p> <p>2,6,10,14-四甲基十五烷 (姥鲛烷, pristane)</p> <p>2,6,10,14-四甲基十六烷 (植烷, phytane)</p>	 <p>The image shows two branched alkane structures. The top structure is pristane (2,6,10,14-tetramethylpentadecane, C₁₉H₄₀), a 15-carbon chain with four methyl groups at positions 2, 6, 10, and 14. The bottom structure is phytane (2,6,10,14-tetramethylhexadecane, C₂₀H₄₂), a 16-carbon chain with four methyl groups at positions 2, 6, 10, and 14.</p>
<p>正链烯烃</p> <p>3-十七碳烯</p>	 <p>The image shows a skeletal structure of a straight-chain alkene with 17 carbon atoms and a double bond at the 3rd carbon position (3-heptacosene, C₁₇H₃₂).</p>
<p>支链烯烃</p> <p>角鲨烯 (squalene)</p>	 <p>The image shows a skeletal structure of squalene (C₃₀H₅₀), a branched alkene with three double bonds and a methyl group at the end of the chain.</p>

叶绿素降解 → 叶绿醇,即植醇phytol $C_{20}H_{40}O$

支链状二萜类化合物:



二、海洋有机物的分类

2. 烃类：包括海洋天然烃和石油烃。

● 石油烃

烃类组成复杂。分子组成和分子量范围宽，同系物中相邻化合物含量相近，无奇偶优势。

正链烷烃： $C_1 \sim C_{60}$ 或更高的同系列化合物，且奇/偶=1。

支链烷烃：有许多种包括类异戊二烯式烷烃。

一般不存在链烯烃。但其加工产品中有一些，主要是低分子量的，在环境中易降解氧化。

环烷烃：含有一定数量的环烷烃，包括有取代基的。

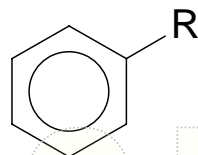
芳香烃：含多种及其取代物。

二、海洋有机物的分类

2. 烃类：包括海洋天然烃和石油烃。

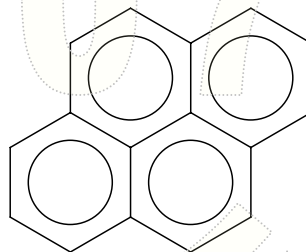
● 石油烃

单环芳烃

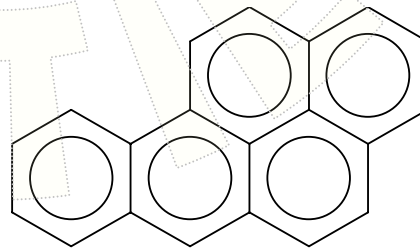


多环芳烃、稠环芳烃：

萘, 菲, 芘



苯并芘



“1, 2-苯并芘” 或叫 “苯并[a]芘”

二、海洋有机物的分类

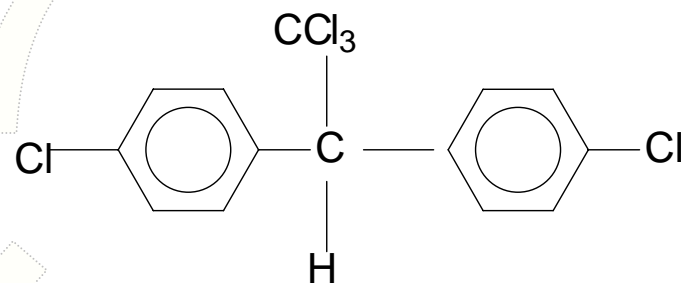
3. 卤代烃

● 海洋天然有机卤化物

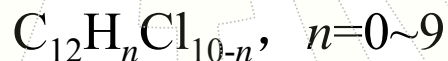
由海洋生物产生的特征天然有机物，常见为含溴有机物。

在海洋细菌、蓝藻、绿藻、红藻、无脊椎动物（如海绵）中发现400多种有机卤化物。

● DDT (dichloro diphenyl trichloroethane, 双-对氯苯基三氯乙烷)



● 多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)



共有210个异构体，已测出100多个。工业上由联苯经氯化作用制备，产物为混合物，不做分离，只标示平均含氯量。为液体和蜡状固体，难溶于水，B.P. 270—420°C。

二、海洋有机物的分类

4. 碳水化合物 (Carbohydrates)

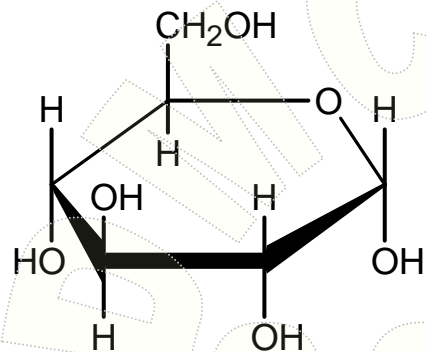
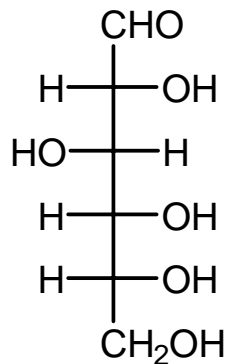
浮游植物光合作用产物。

- 提供生命活动能量 (约占总能量的60%)
- 对生物起支撑保护作用 (纤维素、甲壳质)
- 合成其它生命物质 (蛋白质、核酸、类脂物) 的原料。

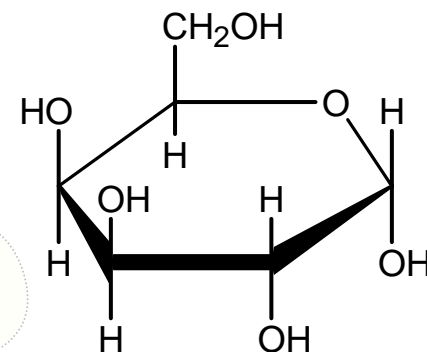
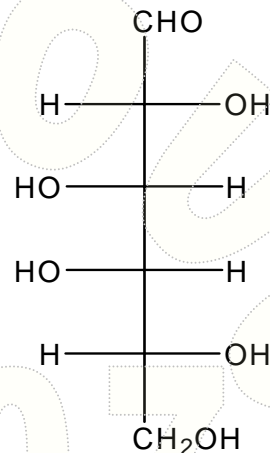
已确定的种类有葡萄糖、半乳糖和甘露糖等各种已糖, 鼠李糖、木糖等戊糖; 还有糖醛酸、氨基糖等。

糖的总含量为200—600微克/升。个别糖的含量只有几到几十微克/升。

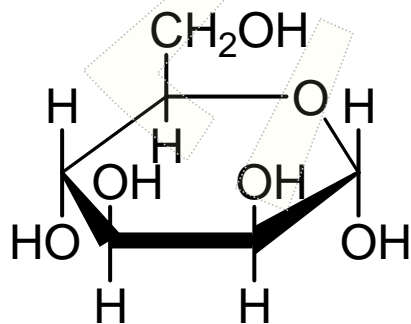
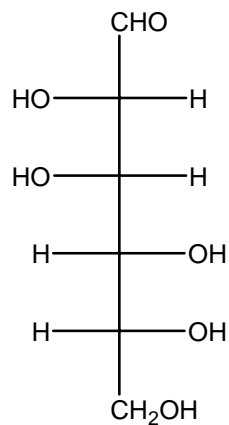
Glucose 葡萄糖
 $C_6H_{12}O_6$ D-系



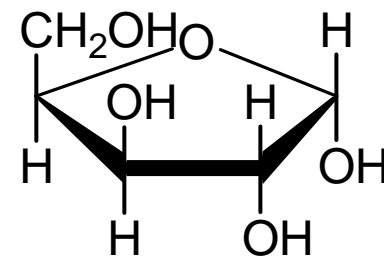
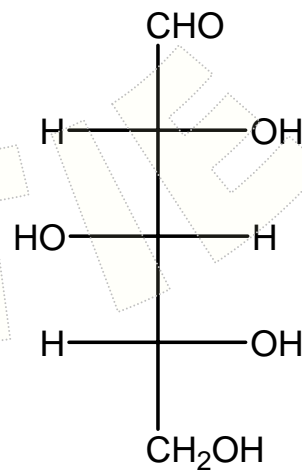
Galactose 半乳糖
 $C_6H_{12}O_6$ D-系



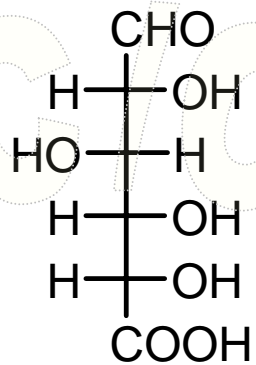
Mannose 甘露糖
 $C_6H_{12}O_6$ D-系



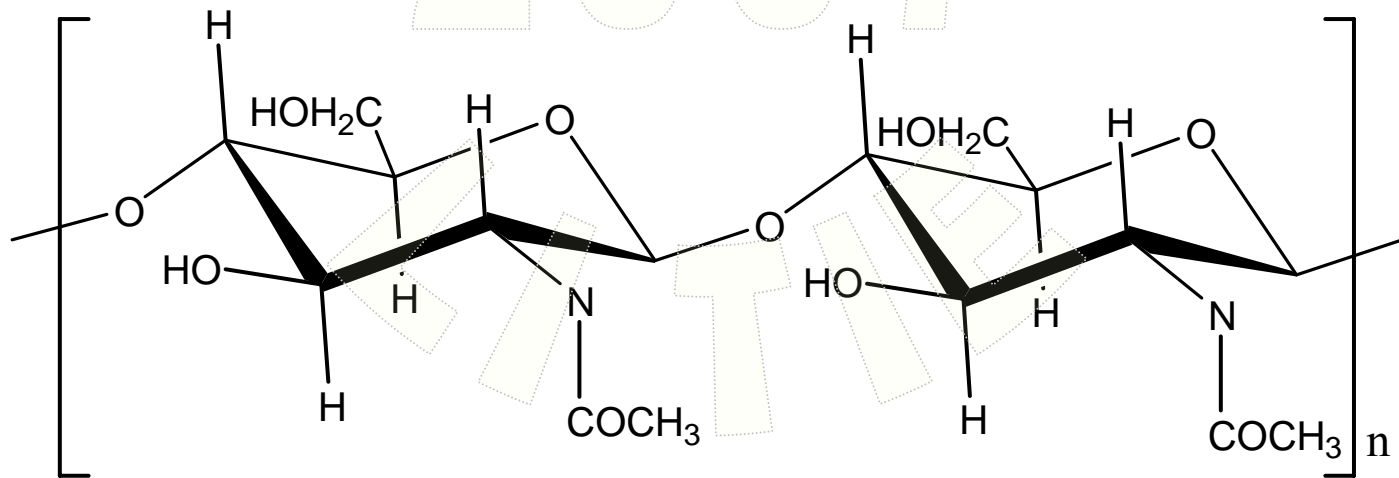
Xylose 木糖
 $C_5H_{10}O_5$ D-系



葡糖醛酸



甲壳质



二、海洋有机物的分类

5. 氨基酸 (Amino acids, AA)

海水中的氨基酸类化合物包括各种酸性的、中性的和碱性的氨基酸，在海水中通常以肽的形式存在，主要由动物蛋白和植物蛋白降解而来。



海水中氨基酸大部分为结合氨基酸。

二、海洋有机物的分类

5. 氨基酸 (Amino acids, AA)

种类

海水中氨基酸类化合物无论游离的或结合的，其种类都以甘氨酸、丝氨酸、丙氨酸、鸟氨酸等的含量居多。

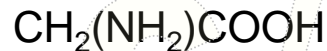
含量

氨基酸类化合物在大洋水中总含量为5—90微克/升，但在近海或生物生产力高的海域，总含量可达400微克/升。

海水中的氨基酸种类 (表7.1, P185)

中性氨基酸

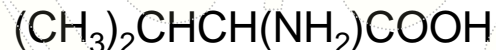
甘氨酸



丙氨酸



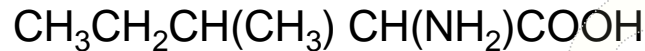
缬氨酸



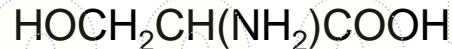
亮氨酸



异亮氨酸



丝氨酸



半胱氨酸



胱氨酸



蛋氨酸

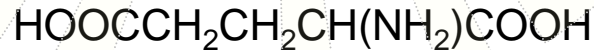


酸性氨基酸

天冬氨酸

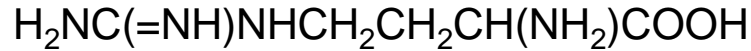


谷氨酸



碱酸氨基酸

精氨酸



赖氨酸



二、海洋有机物的分类

6. 维生素 (Vitamins)

许多维生素是含氮化合物。维生素是生物生长必须的有机物，研究较多的是 VB_{12} （钴胺素）、 VB_1 （硫胺素）、 VB_7 、 VH （生物素）等。

维生素主要由细菌产生，还会来源于浮游植物和某些生长期的藻类。已定量测定过的 VB_{12} 、 VB_1 和生物素在深度为0—100 m的大洋水中的平均含量分别为0.1、0.8和 $1.8 \mu\text{g dm}^{-3}$ ，在近岸海水中的含量较高。

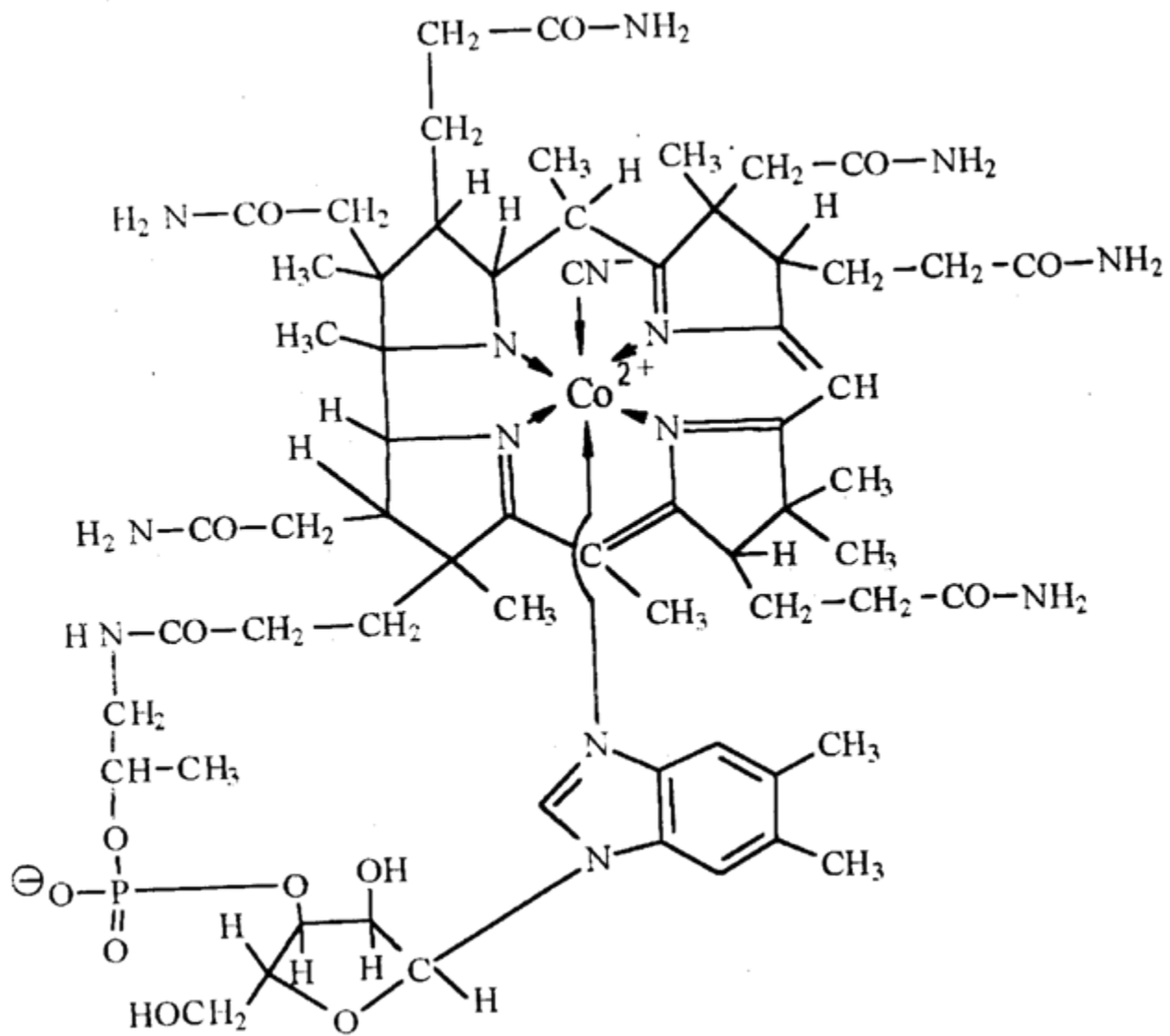


图7.3 维生素B₁₂的结构图 (P187)

二、海洋有机物的分类

7. 腐殖质 (Humus; Humic substances, HS)

海洋中大部分溶解有机物质的性质是不清楚的。

多年前人们发现海水中溶解有机组分使海水发黄，将这部分物质称为“黄色物质 (Gelbstoff)”。

由于人们对这类物质的组成不清楚，且与土壤腐殖质特点相类似，因此将这类未鉴定有机物质称作“海洋腐殖质”。

但是海洋腐殖质与土壤腐殖质是不同的。

二、海洋有机物的分类

7. 腐殖质 (Humus; Humic substances, HS)

● 什么是海洋腐殖质?

海洋腐殖质是海洋生物的代谢产物、死亡后残留物的简单成分或分解作用的中间产物（如糖类、氨基酸、酚类、类脂物等），在微生物和其它自然条件作用下，经过化学和生物化学的合成作用，而形成的一类性质稳定、不易分解，高分子量较高，结构复杂的有机物。

腐殖质的形成过程也叫做“**腐殖化作用 (Humification)**”。

二、海洋有机物的分类

7. 腐殖质 (Humus; Humic substances, HS)

海洋HS和陆地HS的差别

特性	海洋HS	陆地HS
芳香度	低	高
酚含量	低	高
氮含量	高	低
$\delta^{13}\text{C}$	-22 ~ -24‰	-24 ~ -29‰
分子量	低 (海水) 高 (沉积物)	高高

二、海洋有机物的分类

7. 腐殖质 (Humus; Humic substances, HS)

● 海洋腐殖质的性质和特点

- 分子量较大，300—30000，结构复杂。
- 性质稳定，能抵抗细菌进攻和化学氧化作用，不易被微生物降解或化学分解。
- 海水腐殖质占有有机物总量约60—80%，深层水含量高于表层。
- 分子结构中有多种官能团，如羧基、羰基、羟基、酚羟基、乙酰基、氨基和醌基等。
- 由于含有多种官能团，与痕量金属元素络合或螯合。
- 对生物生长有一定促进作用（解毒、生物吸收金属络合物）。

二、海洋有机物的分类

7. 腐殖质 (Humus; Humic substances, HS)

● 海洋腐殖质的分类

腐殖酸 (Humic acid, HA)

呈酸性。将腐殖质溶于碱中，再酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 时析出沉淀的部分为腐殖酸。

吉马多美朗酸 (Hymatomelanic acid, BHA) 是HA的可溶于醇的部分。

富里酸 (Fulvic acid, FA)

在碱中溶解，酸化后亦溶解的部分为富里酸。

胡敏素 (Humin, 又叫“腐黑物”)

是腐殖质在碱和酸中都不溶解的部分。

一般认为HA分子量大于FA，且FA能向HA转化。

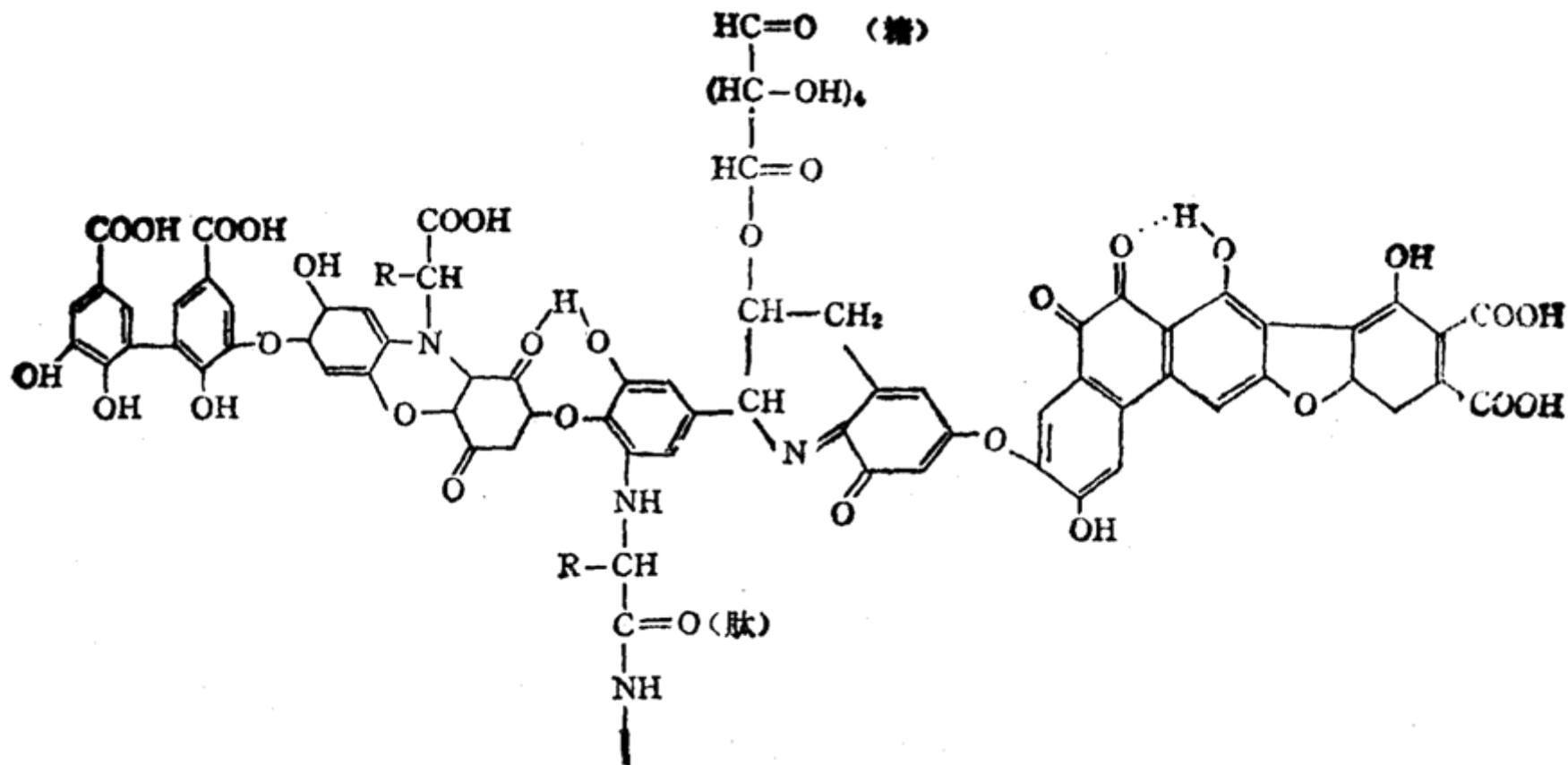
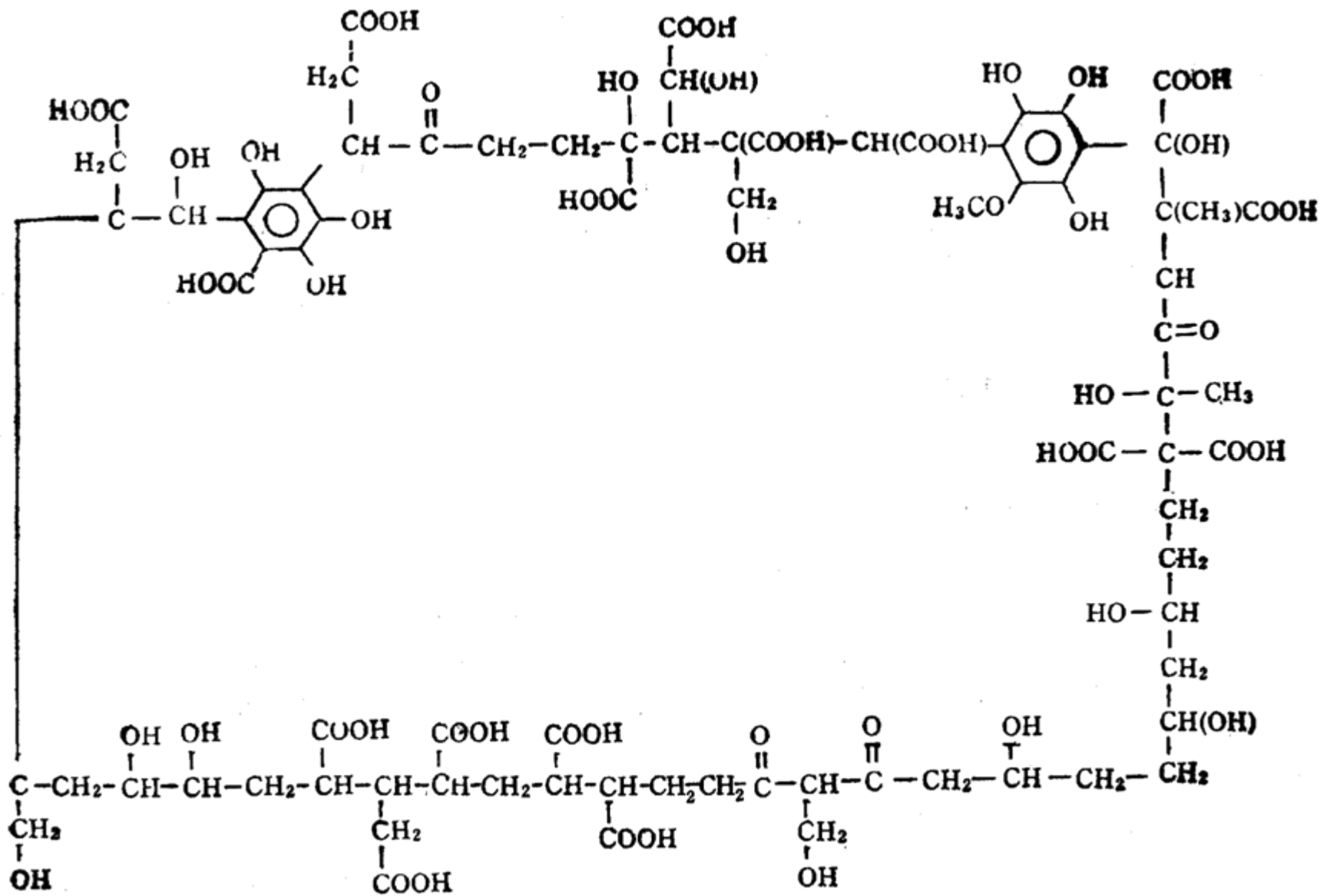
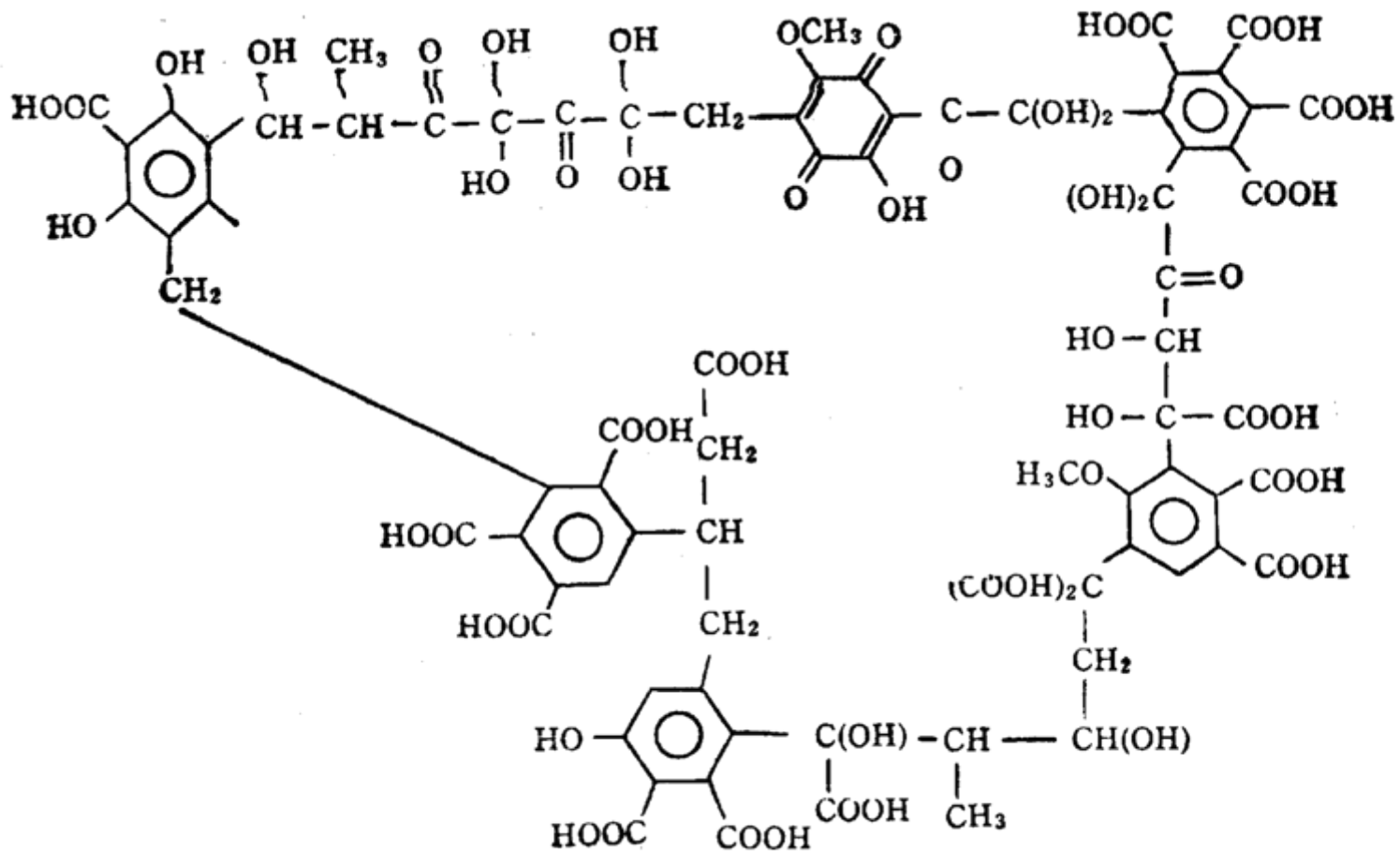


图10.11 典型腐殖酸的假设结构 (P320)



结构(I)

图10.13 富里酸结构随机分子模型, 芳香度15% (P321)



结构(II)

图10.13 富里酸结构随机分子模型, 芳香度45% (P321)

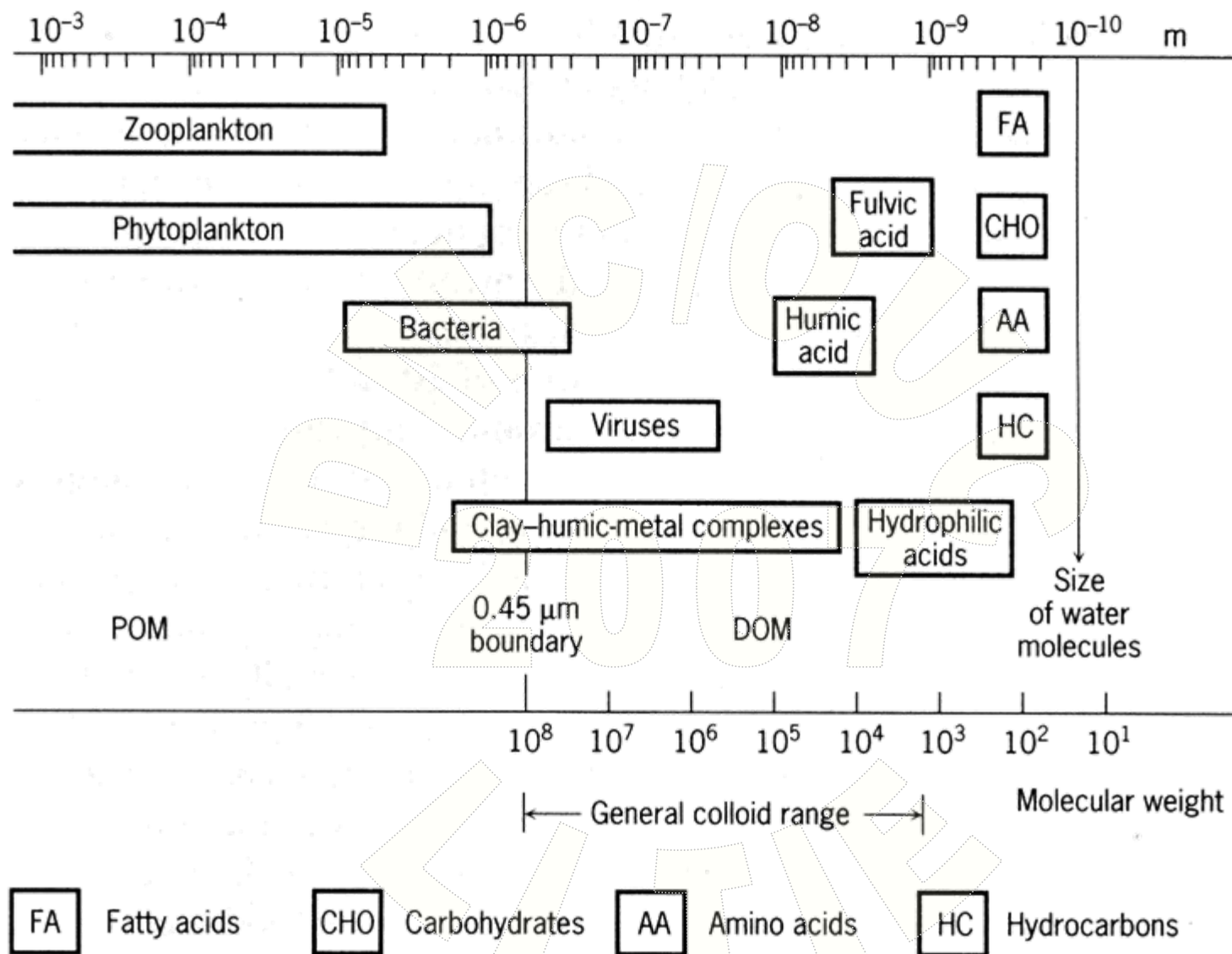


FIGURE 23.1. Continuum of particulate and dissolved organic carbon in natural water. *Source:* From *Organic Geochemistry of Natural Waters*, E. M. Thurman, copyright © 1985 by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, Reprinted by permission.

§ 7-2 海水中的有机碳（和有机氮、磷）

- 一、溶解有机碳（DOC）
- 二、颗粒有机碳（POC）
- 三、胶体有机碳（COC）
- 四、有机氮、磷（课外阅读，联系第五章）
- 五、海洋中有机物的迁移和变化（课外阅读）

§ 7-2 海水中的有机碳（和有机氮、磷）

有机碳（organic carbon, OC）常用于表征有机物的含量。

海水中有机物的含量不可能逐一测定各种有机物的含量然后求和，而是用有机物中的一种元素，通常是碳元素的含量来表示有机物含量的高低。

§ 7-2 海水中的有机碳（和有机氮、磷）

有机碳的形态按分离操作方式可分为：

溶解有机碳（DOC）

颗粒有机碳（POC）

挥发有机碳（VOC）

水体中有机碳总量则为总有机碳（TOC）。

一、溶解有机碳（DOC）

溶解有机碳（DOC）：通过一定的孔径过滤器材如玻璃纤维滤片（如GF/F， $\phi 0.7 \mu\text{m}$ ）或银滤器（ $\phi 0.45 \mu\text{m}$ ）的海水中所含有机物中碳的量。

大洋水中DOC和POC的含量相差较大，DOC占有有机物总量的90%左右，POC仅占10%。

溶解有机碳的测定方法（教材P194—196，课下自学）

一、溶解有机碳（DOC）

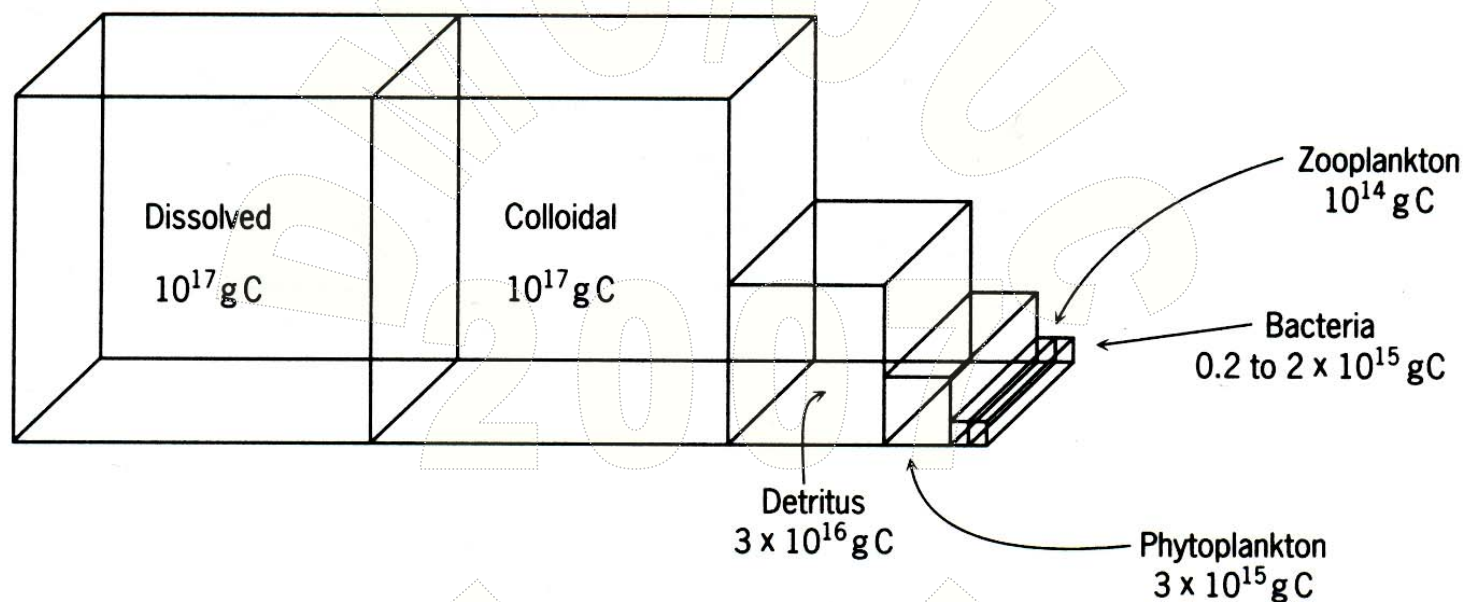


FIGURE 23.2. Distribution of organic carbon in the oceans. Source: After G. Cauwet, reprinted with permission from *Oceanologica Acta*, vol. 1, p. 101, copyright © 1978 by Gauthiers-Villars, Montrouge, France.

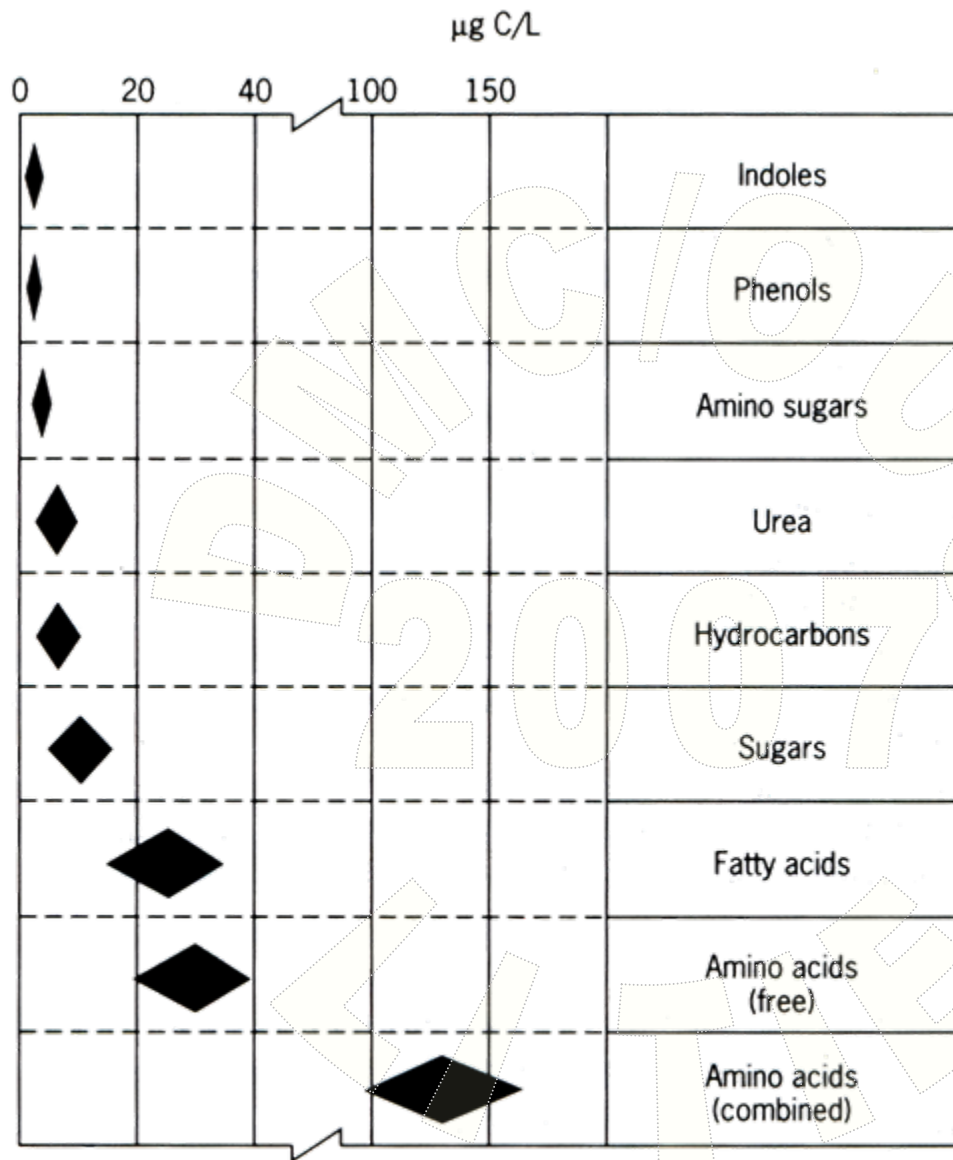


FIGURE 23.9. Range of concentrations of various types of DOC. *Source:* From *Symposium on Organic Matter in Natural Waters*, E. T. Degens (ed.: D. Hood), copyright © 1970 by the Institute of Marine Science, University of Alaska, College, Alaska, p. 79. Reprinted by permission.

一、溶解有机碳（DOC）

1. 海洋中DOC的来源和去除（教材P191—192）

DOC的来源

外部来源：大气输入（降水 $2.2 \times 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ ）

河流输入（ $1.8 \times 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ ）。

内部来源：生物生产。

DOC的移出

物理移出：相变化、扩散、聚集为颗粒物等；

化学移出：表层的光化学分解；

生物移出：主要为微生物利用（消耗光合作用固碳量的20~40%或更多）、降解或腐殖化等。

一、溶解有机碳（DOC）

2. 海洋中DOC的分布和变化（教材192—194）

空间分布

上层100米以内： DOC浓度比深水高30—50%，约为65—91 $\mu\text{mol C dm}^{-3}$ 左右。

100米左右： 有较大DOC浓度跃层。

跃层以下： DOC浓度缓慢降低，到500米以下DOC浓度较低且相对恒定，约为40—50 $\mu\text{mol C dm}^{-3}$ 。

不同海区略有差别。

海区与陆地距离远近： 近岸DOC浓度较高，远海和大洋较低。

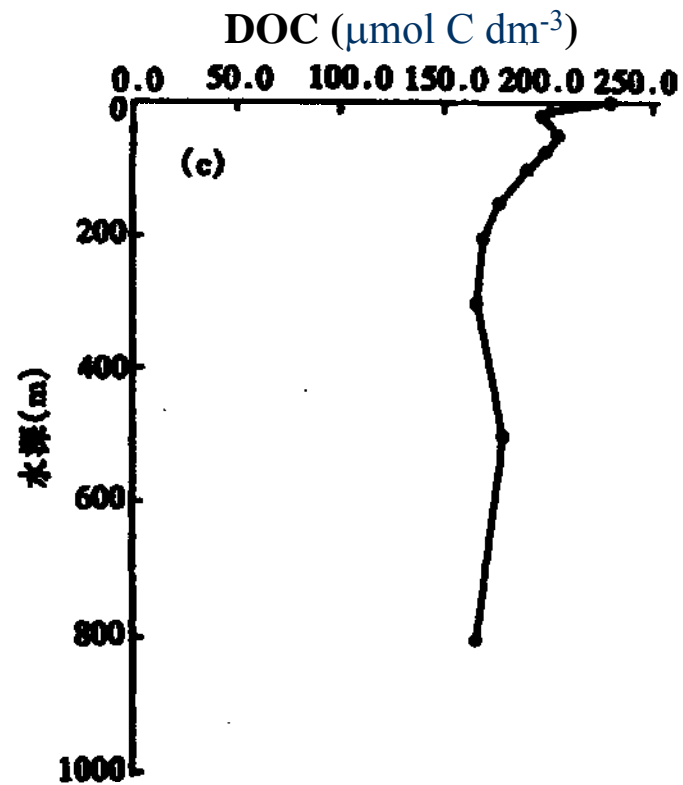
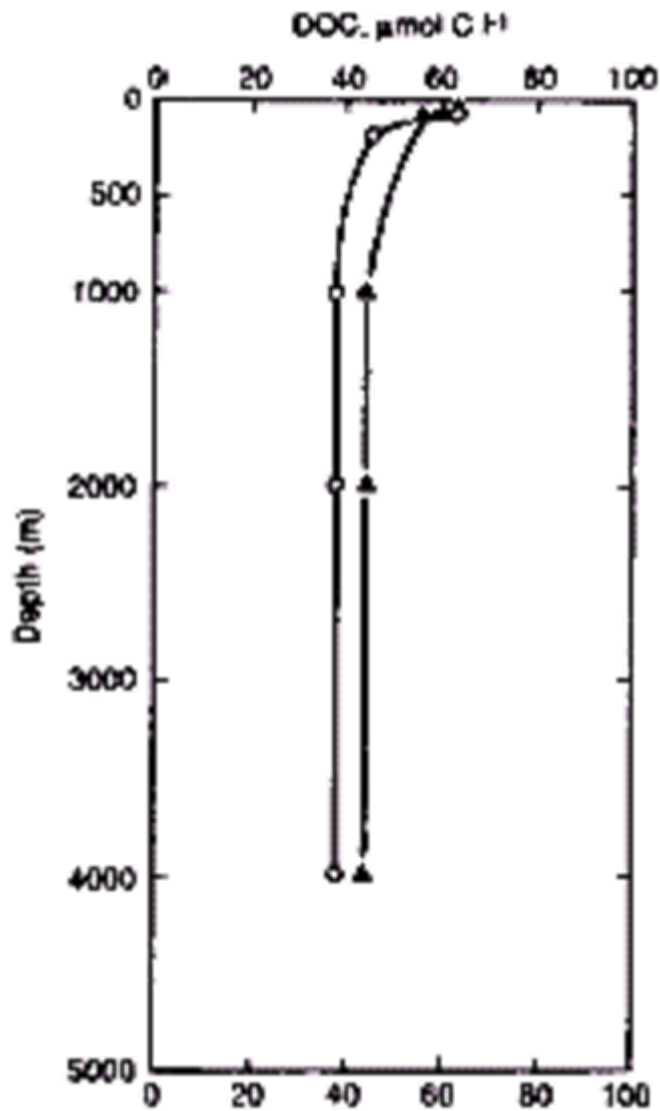


图7.5 赤道太平洋 (140°W, 0°N) DOC的分布 图7.6 我国南沙群岛海域中DOC的分布

一、溶解有机碳（DOC）

2. 海洋中DOC的分布和变化（教材192—194）

时间变化

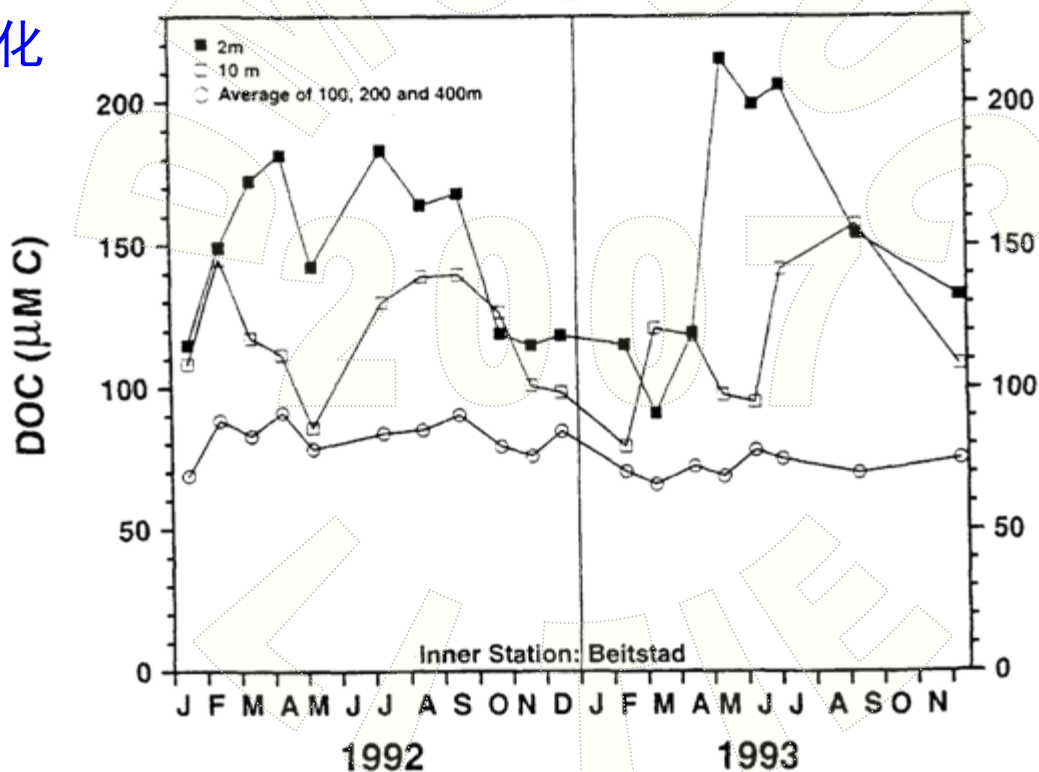


图7.5 挪威Trondheims fjord中DOC在两年内的时间分布（2m、10m和100m、200m的平均）

问：海水中DOC的分布与变化主要受何种因素控制？

二、颗粒有机碳（POC）

颗粒有机碳（POC）：由一定的孔径过滤器材如GF/F（ ϕ 0.7 μm ）或银滤器（ ϕ 0.45 μm ）所截留的颗粒物中有机碳的量，包括海洋中有生命和无生命的颗粒物质。

表层海水中颗粒有机物主要由死亡生物体和生物碎屑、浮游植物、浮游动物及鱼类贡献，对总碳量的贡献约为125，20，2.0，0.020 $\mu\text{g dm}^{-3}$ 。（教材P196）

颗粒有机碳的分离和测定方法（教材P199—200，课下自学）

二、颗粒有机碳（POC）

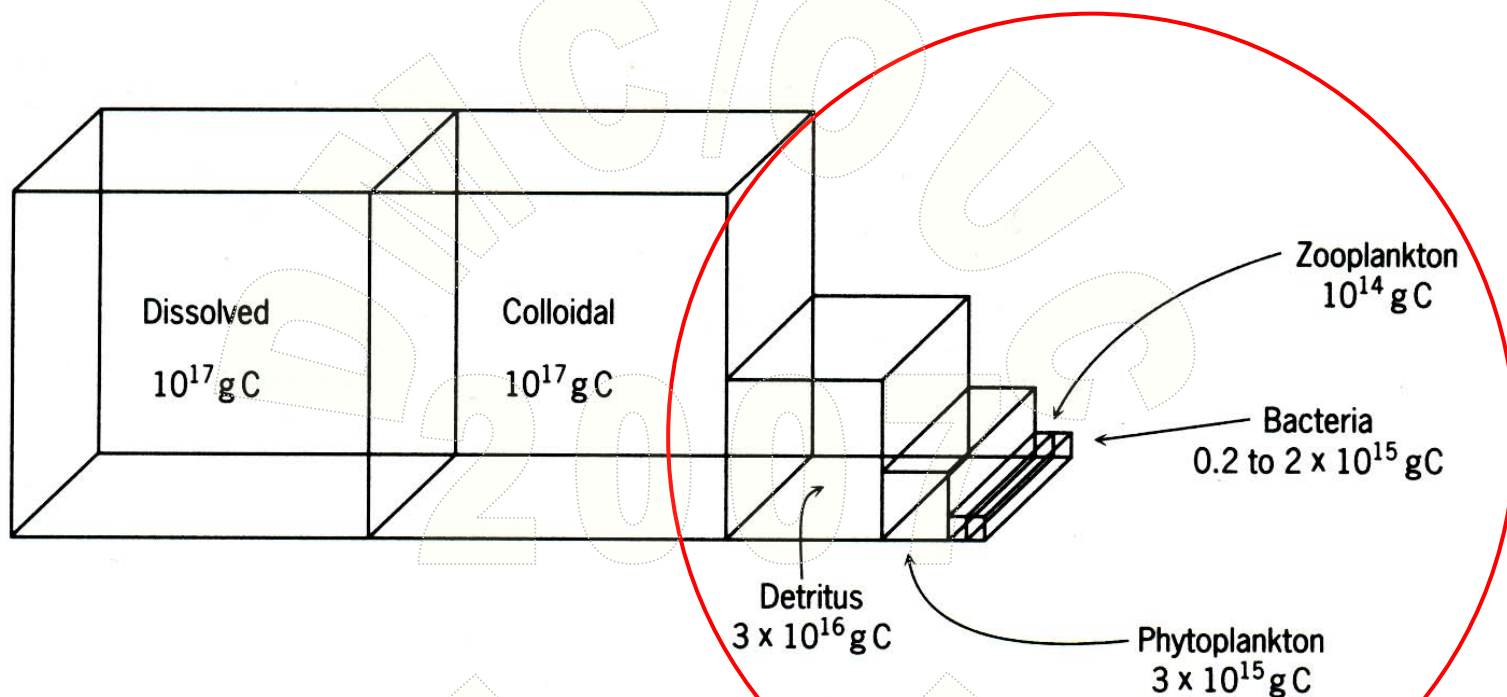


FIGURE 23.2. Distribution of organic carbon in the oceans. Source: After G. Cauwet, reprinted with permission from *Oceanologica Acta*, vol. 1, p. 101, copyright © 1978 by Gauthiers-Villars, Montrouge, France.

问：关于POC，从图中可得到何信息？

POC可区分为碎屑和活体两部分；二者的量不同。

二、颗粒有机碳（POC）

碎屑POC: 占POC大多数，高于浮游植物碳10或10倍以上
（表层浮游植物大量繁殖期除外）。

活体POC: 主要由浮游植物贡献，可用（叶绿素 $a \times f$ ）估测。

$$\text{POC(总量)} - \text{Chl-}a \times f = \text{POC(碎屑)}$$

问：若考虑其它活体（如细菌等）的贡献，用叶绿素 a 估算活体POC是否恰当？

应以ATP（三磷酸腺苷）含量代替叶绿素 a 估算活体POC。

ATP在生物死亡后迅速破坏，可认为ATP与活体POC成比例（平均比例为250）。

二、颗粒有机碳（POC）

1. 海洋中POC的来源和迁移（教材P197—198）

外部来源：河流和大气

河流输入POC约为 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ 。（某些河口区可成为POC主要来源）。

河流输入特征物质：木纤维、树叶碎片、花粉粒等天然物以及人类活动排放物。

大气输入POC约为 $2.2 \times 10^{14} \text{ g C y}^{-1}$ 。由海水气泡破碎有可能使POC再返入大气。

二、颗粒有机碳（POC）

1. 海洋中POC的来源和迁移（教材P197—198）

内部来源：海洋自生物质

- ①生源碎屑（粪粒、碎片等）；
- ②细菌吸附和凝聚；
- ③有机物质聚集；
- ④无机颗粒吸附和胶体絮凝。

过程② ③ ④ 中均有DOC↔POC平衡。

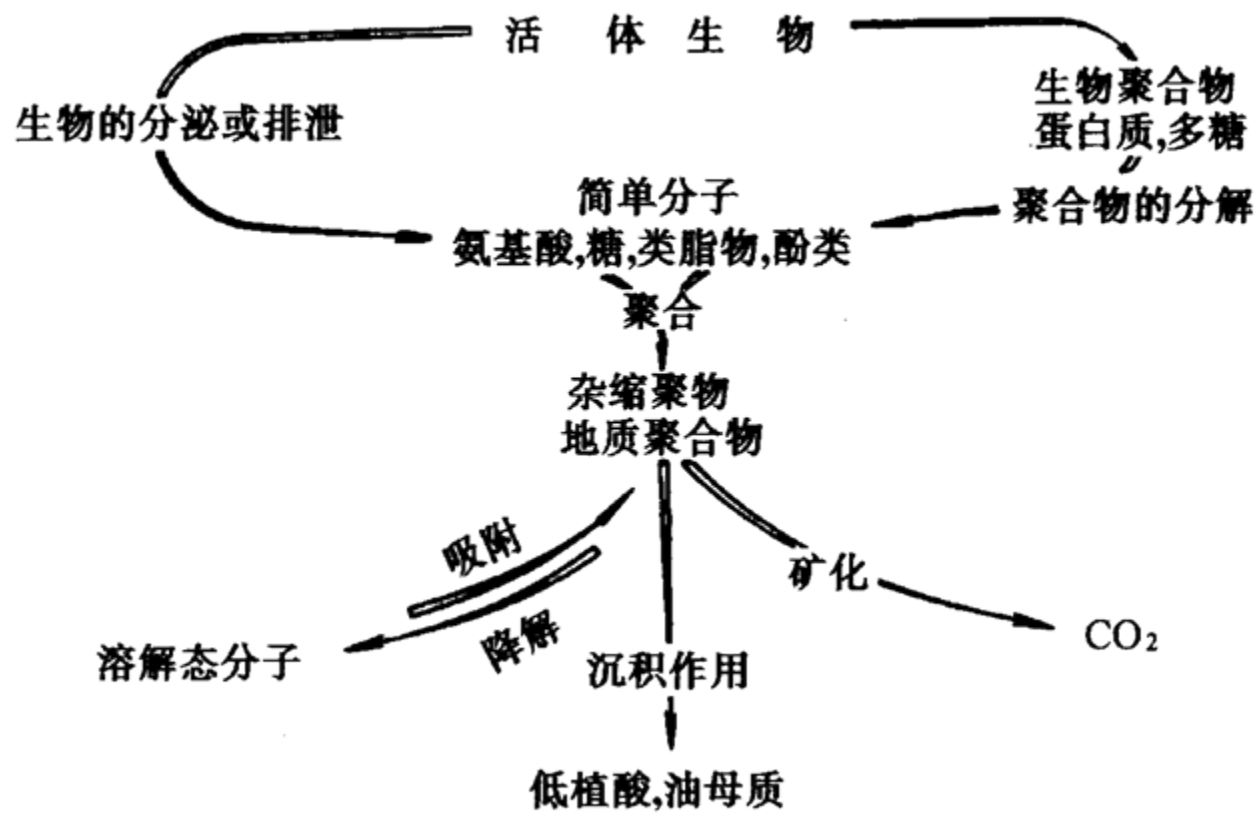


图7.6 海洋中生源颗粒有机物的形成 (P197)

二、颗粒有机碳（POC）

1. 海洋中POC的来源和迁移（教材P197—198）

POC的迁移

在水体中的物理运动（水平扩散、垂直沉降、再悬浮等）；

真光层内、深水中被氧化降解或分解（生物、化学）；

腐殖化（生物、化学）；

二、颗粒有机碳（POC）

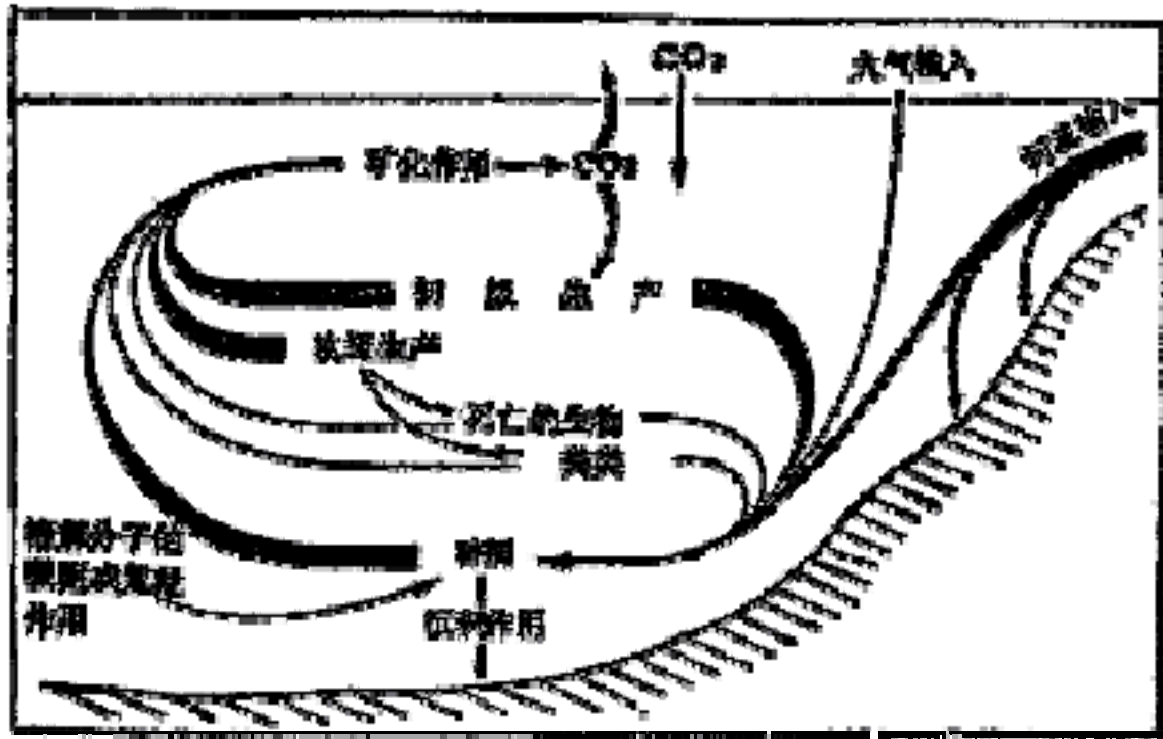
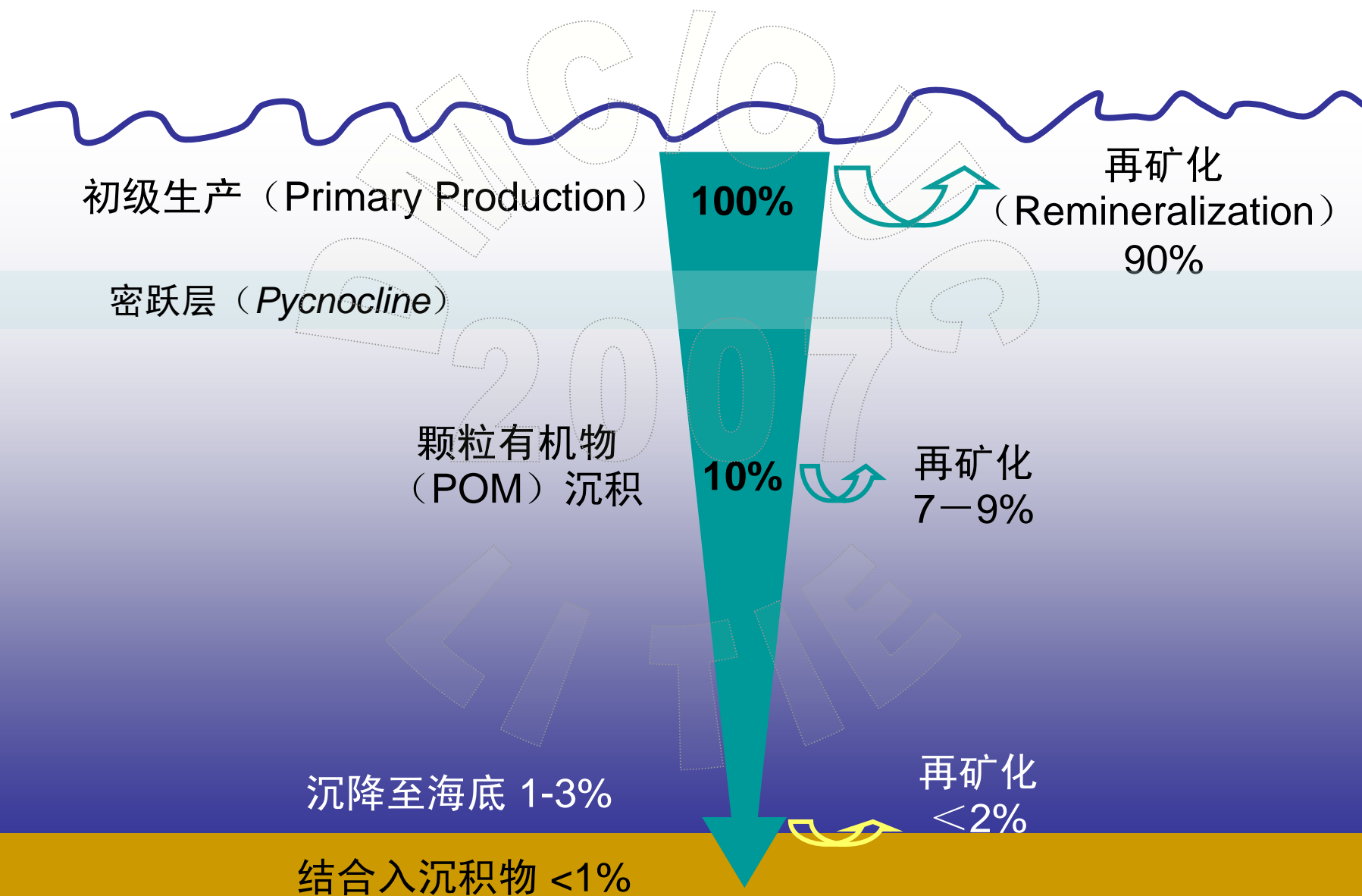


图7.7 碎屑在碳循环中的位置（？）

有机碳向深海的输送 (Prepared by K. Lochte, 2005)



二、颗粒有机碳（POC）

2. 海洋中POC的分布（教材P198—199）

POC垂直通量

真光层：光合作用生产有机碳，POC浓度高，活体量多；
有机碳活性高，快速循环，约90%在真光层内再矿化。

深水：由沉降作用而输入至深水的POC仅相当于生产量的10%。
POC为活性低的有机物，约7—9%在深水中分解再矿化。

沉积物—水界面：约1—3%POC沉降至海底，其中约<2%分解再矿化，仅有<1%POC结合入沉积物。

区域差异：近岸区POC含量高于外海（为什么？）

二、颗粒有机碳（POC）

2. 海洋中POC的分布（教材P198—199）

POC垂直分布随深度的增加呈指数减少（0—100 m；教材P198）

$$C = C_0 e^{-k(Z-Z_0)}$$

Z_0 深度变化于0—30米之间，

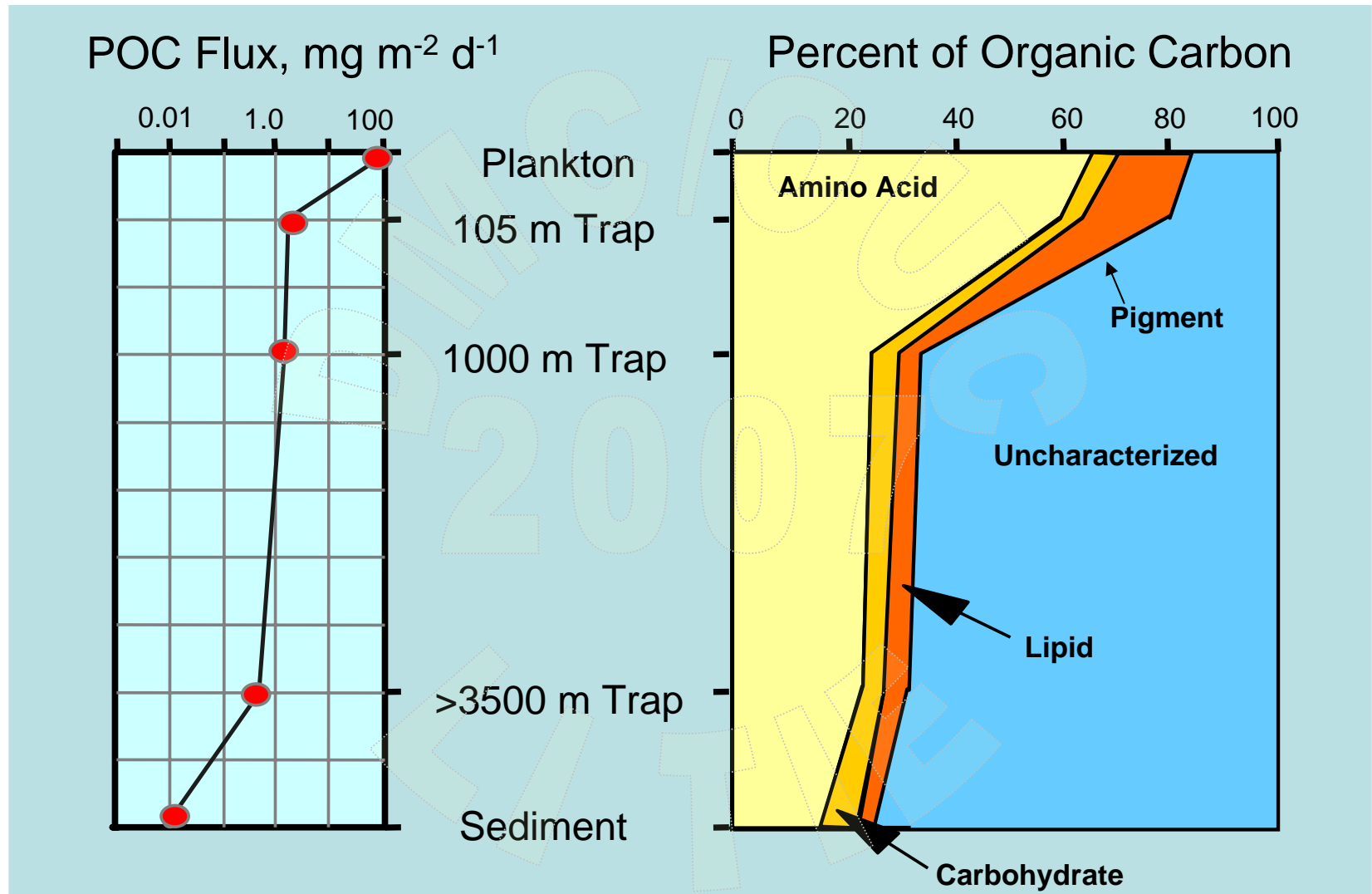
C_0 为在深度 Z_0 处POC最大浓度，

C 为在深度 Z 处POC浓度，

k 值为0.019—0.039（ k 的最高值与 C_0 的最大浓度相关）。

POC随深度增加而减少，与浮游动物的摄食（约占30%）和细菌分解等降解作用有关。

POC flux and major biochemical components (Eq. Pacific) (Wakeham et al., 2000)



Wakeham, S. G. and C. Lee (1993) Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In: M.H. Engel and S. A. Macko (eds) Organic Geochemistry, pp. 145-169. Plenum Press.

Measuring of particle flux

Mooring system of sediment trap

ca. 350 m
20 m ACELINE-V

20 m ACELINE-V

100 m ACELINE-V
Recording Current Meter
AANDERAARCM-9

ca. 500 m
Sediment trap
McLane 7G21

500 m × 6
+350 m ACELINE-V

20 m ACELINE-V

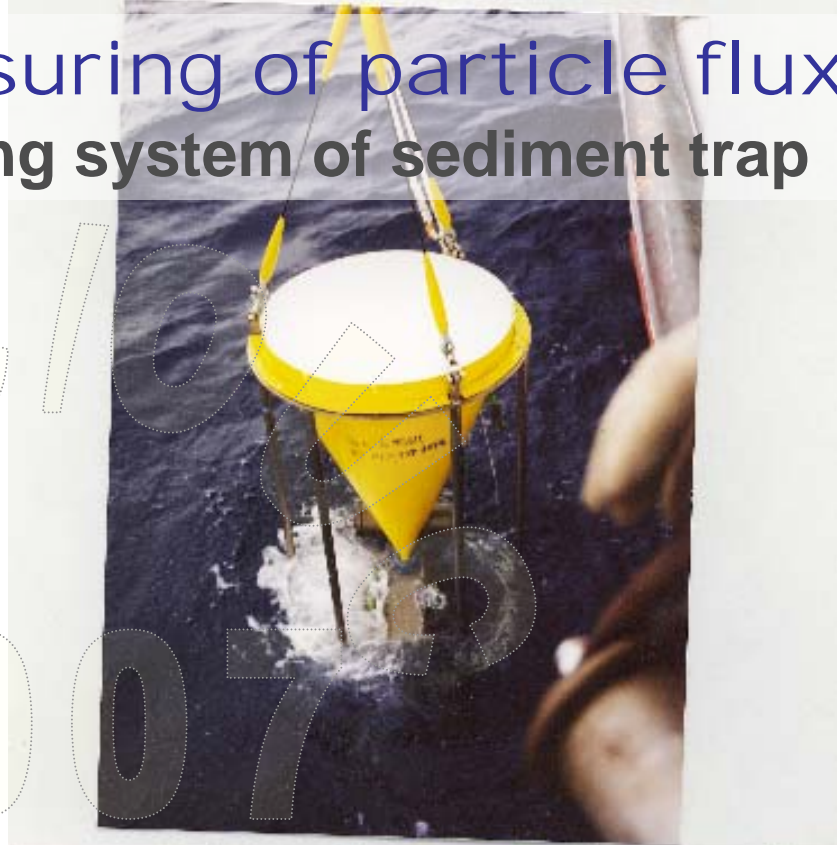
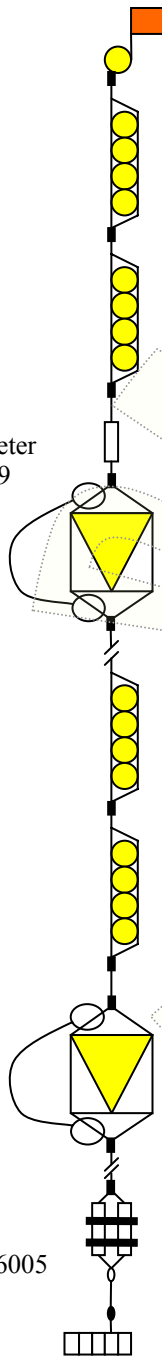
100 m ACELINE-V
ca. 4000 m

Sediment trap
McLane 7G13

500 m ACELINE-V

Transponder, Twin
Kaiyodenshi TMR-6005

20 m Nylon
Sinker (60 kg13)



Mooring system of sediment trap



三、胶体有机碳（COC）

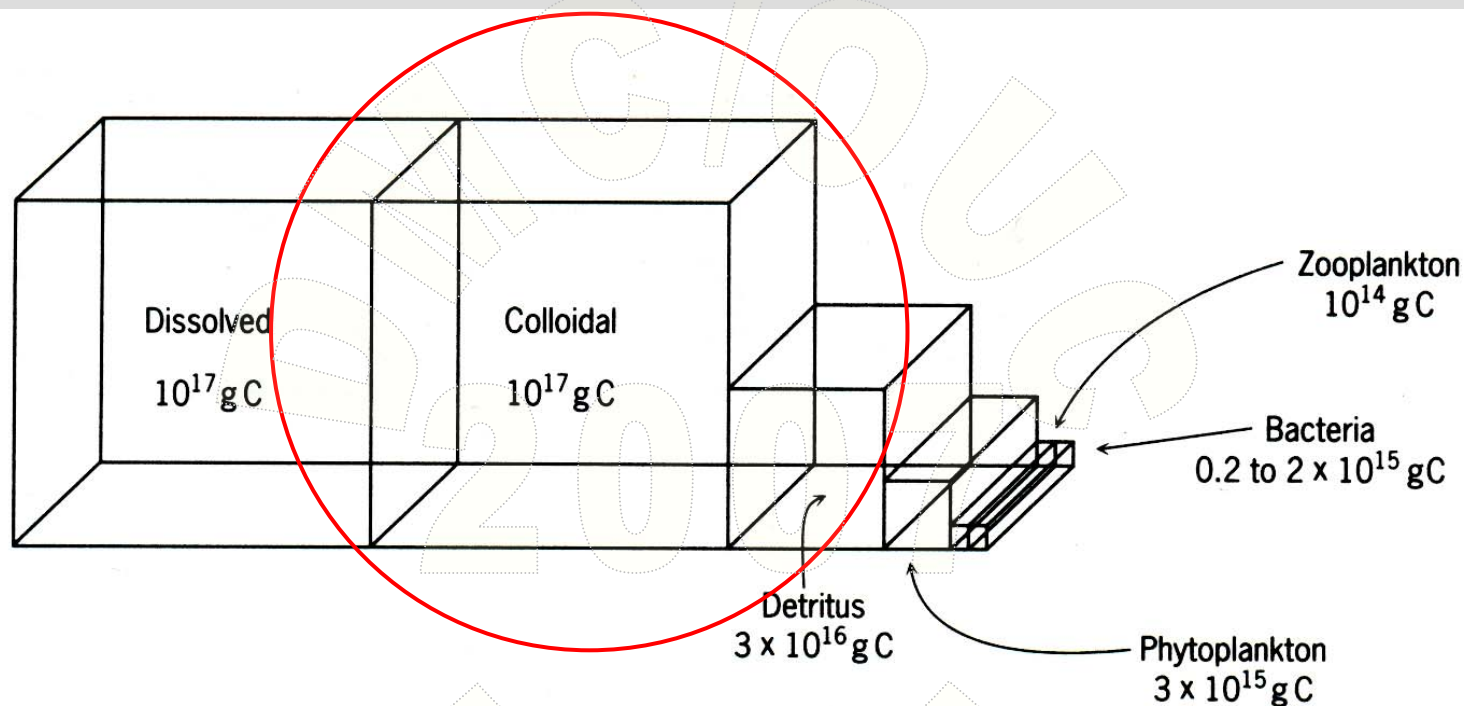


FIGURE 23.2. Distribution of organic carbon in the oceans. Source: After G. Cauwet, reprinted with permission from *Oceanologica Acta*, vol. 1, p. 101, copyright © 1978 by Gauthiers-Villars, Montrouge, France.

问：海水COC的研究意义是什么？

海水中COC的生成、转化和分布中情况是怎样的？

（请阅读教材P200—201）

三、胶体有机碳（COC）

1. 海水胶体有机碳（COC）的分离和测定技术（教材P202—203）

切向超滤（Cross-flow ultrafiltration; CFF）技术

优点：

- 切向流动避免了胶体在膜表面积累，不会引起胶体物质丢失，和粒子累积导致的膜孔径变小；
- 胶体粒子被浓缩到小体积溶液中以分散状态存在，较好保持了胶体特性；
- 选用不同的超滤膜包，可分离不同粒径的胶体粒子；
- 适用于处理大体积样品（10~1000升）。

三、胶体有机碳（COC）

1. 海水胶体有机碳（COC）的分离和测定技术（教材P202—203）

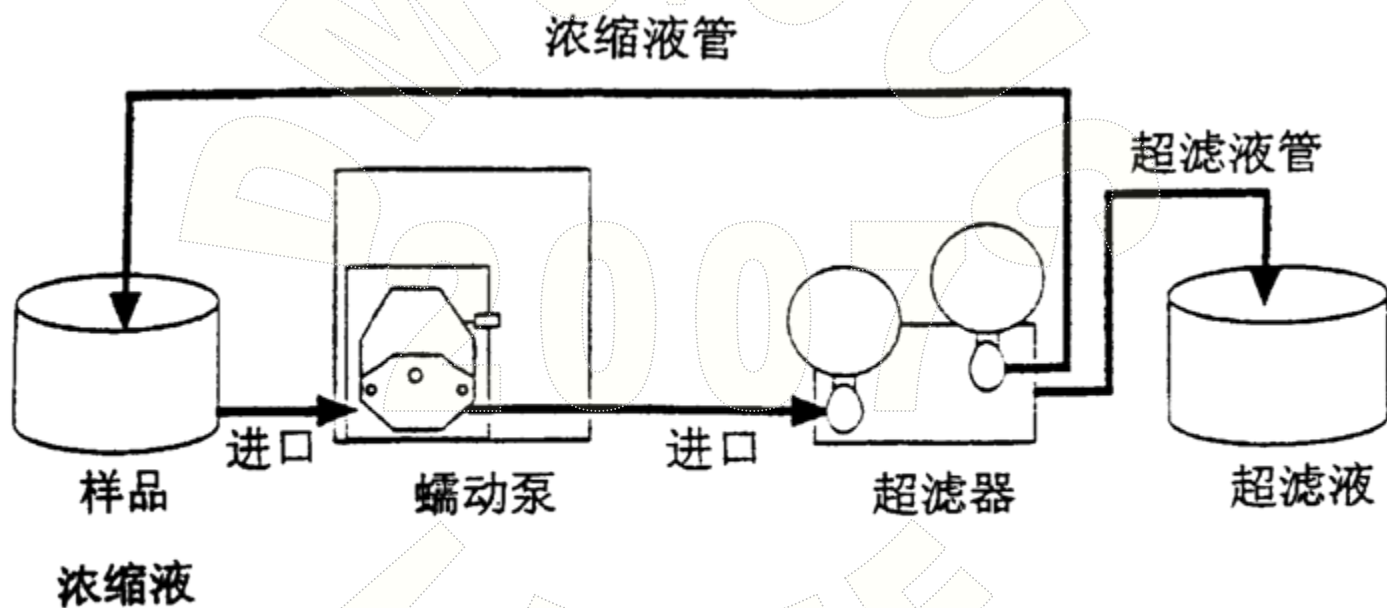


图7.8 切向超滤的工作流程图

三、胶体有机碳（COC）

2. 海水胶体有机碳（COC）的生成（教材P200）

- 河口区胶体有机碳（COC）的浓度及其占总DOC的百分率随盐度增加而迅速降低。说明河流输入的COC的量很小，这不仅是稀释的原因，还由于在由淡水向高盐海水中转化时，其中的COC絮凝成大颗粒，而导致有机物沉积，从而不能到达开阔海洋。
- 随着海洋深度的增加，COC和POC的浓度梯度趋于一致，表明海底沉积物的再悬浮是深海COC的重要来源。
- COC的一个重要的来源是DOC通过物理化学作用絮凝转化为COC和POC通过非生命过程（破碎）和生物过程（细菌降解）转化为COC。

三、胶体有机碳（COC）

3. 海水胶体有机碳（COC）的移除（教材P200—201）

胶体分散系具有动力学稳定性，一般不能从水柱中沉降出去。

COC主要通过三种途径从水体中迁出：

- 溶解变成真溶解态（DOC），此过程可通过光分解、化学溶解和生物降解来实现；
- 凝聚成大的颗粒物自水柱中沉降出去，这是河口中COC的主要去除途径。
- 被浮游生物吸收同化。

三、胶体有机碳（COC）

4. 海水中胶体有机碳（COC）的分布（教材P201）

- 河口区低盐度水体中COC浓度较高，占DOC的分数较大。
- 深层水中浓度低，占DOC的分数小。
- COC浓度分布总体与DOC一致。

作者及年代	超滤系统	分子重量	研究海区	COC($\mu\text{mol/L}$)	COC/DOC(%)
Sharp(1973)	Amicon	50 000	大西洋	/	8~16
Zsolnay(1979)	Amicon, UM20	20 000	近岸水	12	11
Maurer(1976)	Amicon, TC2F10	1 000	墨西哥湾	4~11.3	10~15
	Amicon, TC2F10	10 000		4~7.5	<10
	Amicon, TC2F10	100 000		2~3.8	5
Carlson(1985)	Amicon, UM2	1 000	海水	15.3~142.5	34(10~64)
	Amicon, PM30	30 000	海水	2.7~25.1	6
	Amicon, XM30	100 000	海水	0.45~4.19	1
Whitehouse(1989)	Osmonics Inc.	10 000	Mackenzie River	97 \pm 5.7	19
Ogawa(1992)	Amicon, YM2	1 000	西北太平洋	21.1~32.4	30~37
	Amicon, YM10	10 000	西北太平洋	2.7~4.3	3.8~4.9
Benner(1992)	Amicon, S10N1	1 000	太平洋	8.4~27.1	22~33
Brownawell(1991)	Amicon, H1P5	5 000	海水	14.2~35.6	18
Benner(1993)	Amicon, S10N1	1 000	Amazon River	204.4~575.8	76
Guo(1994)	Amicon, S10N1	1 000	墨西哥湾	20~69	40~53
	Amicon, H10P10	10 000	墨西哥湾	4.2~16	8~14
Sempere(1995)	Homemade	500 000	Krka River	32~79	22~54
Martin(1995)	Millipore Corp.	10 000	Venice Lagoon	33.4	10.4~26.0
Dai(1995)	Millipore Corp.	10 000	Rhone delta	7.42~43.75	8~30
Guo(1996)	Amicon S10N1	1 000	近岸水	47.2~53.1	59
	Amicon H10P10	10 000	近岸水	2.7~10.8	3~12
Guo(1996)	Amicon S10N1	1 000	太平洋	22	35
			墨西哥湾	90	55
Buessler(1996)	Different systems	1 000	Woods Hole	14~54	33
			Hawaii	13~22	31~54
王江涛(1998)	Minnitan II	1 000	河水及近岸水	46.7~197.8	44.2~81.7

§ 7-2 海水中的有机碳（和有机氮、磷）

- 一、溶解有机碳（DOC）
- 二、颗粒有机碳（POC）
- 三、胶体有机碳（COC）
- 四、有机氮、磷（课外阅读，联系第五章）
- 五、海洋中有机物的迁移和变化（课外阅读）

五、海洋中有机物的迁移变化（课外阅读）

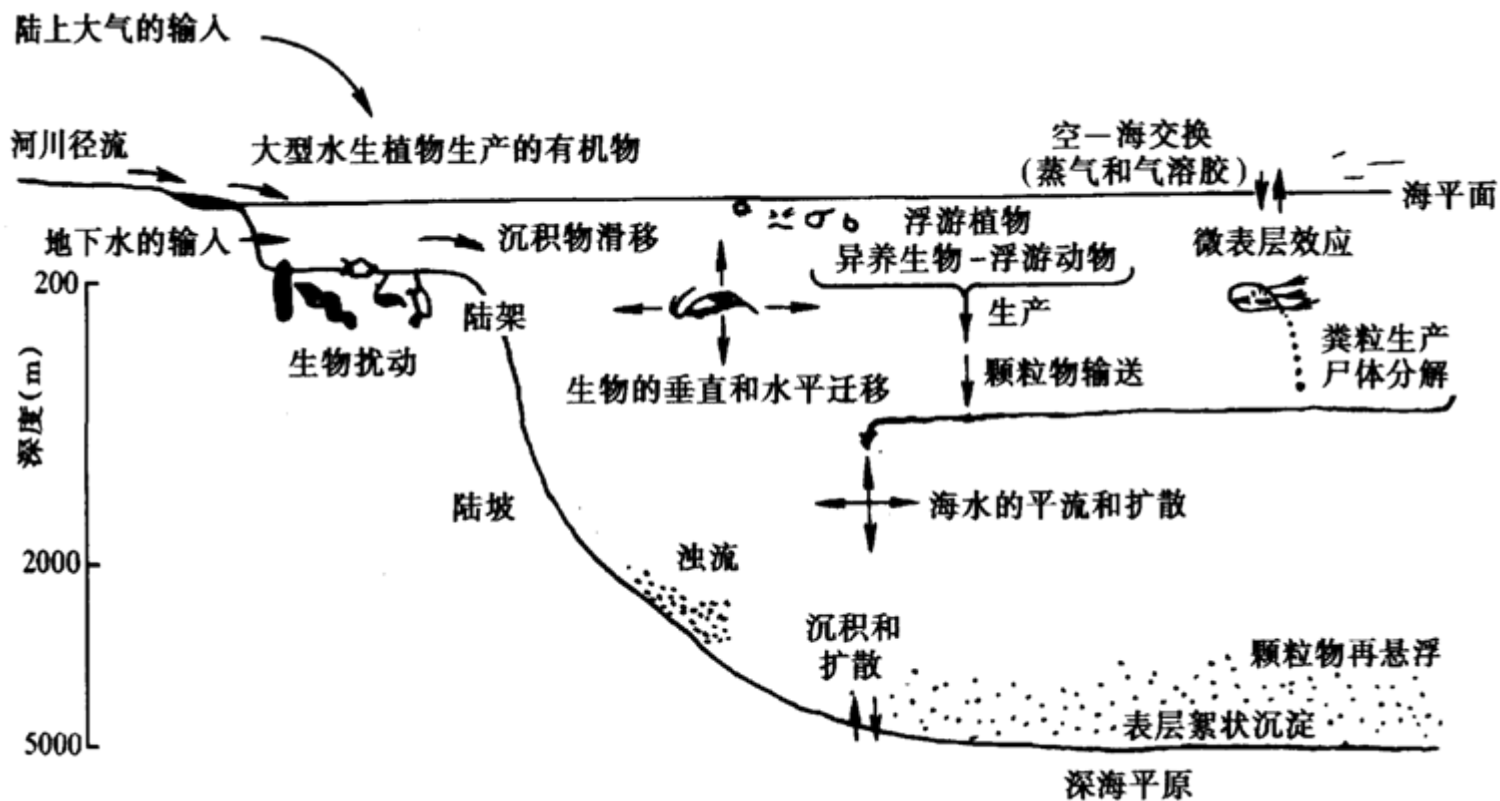


图7.9 控制海水中有有机物分布的一些可能的迁移过程示意图（P203）

五、海洋中有机物的迁移变化（课外阅读）

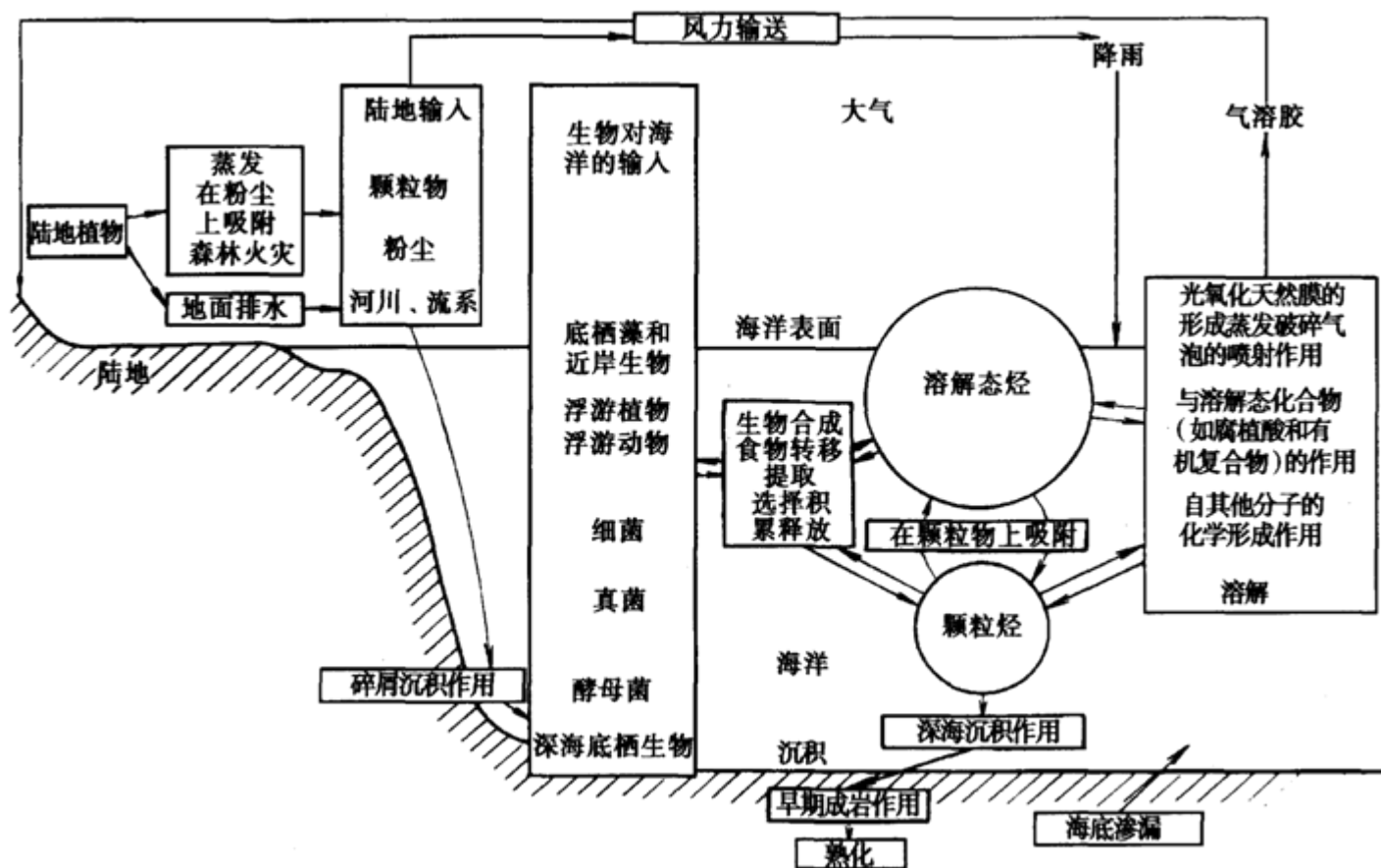
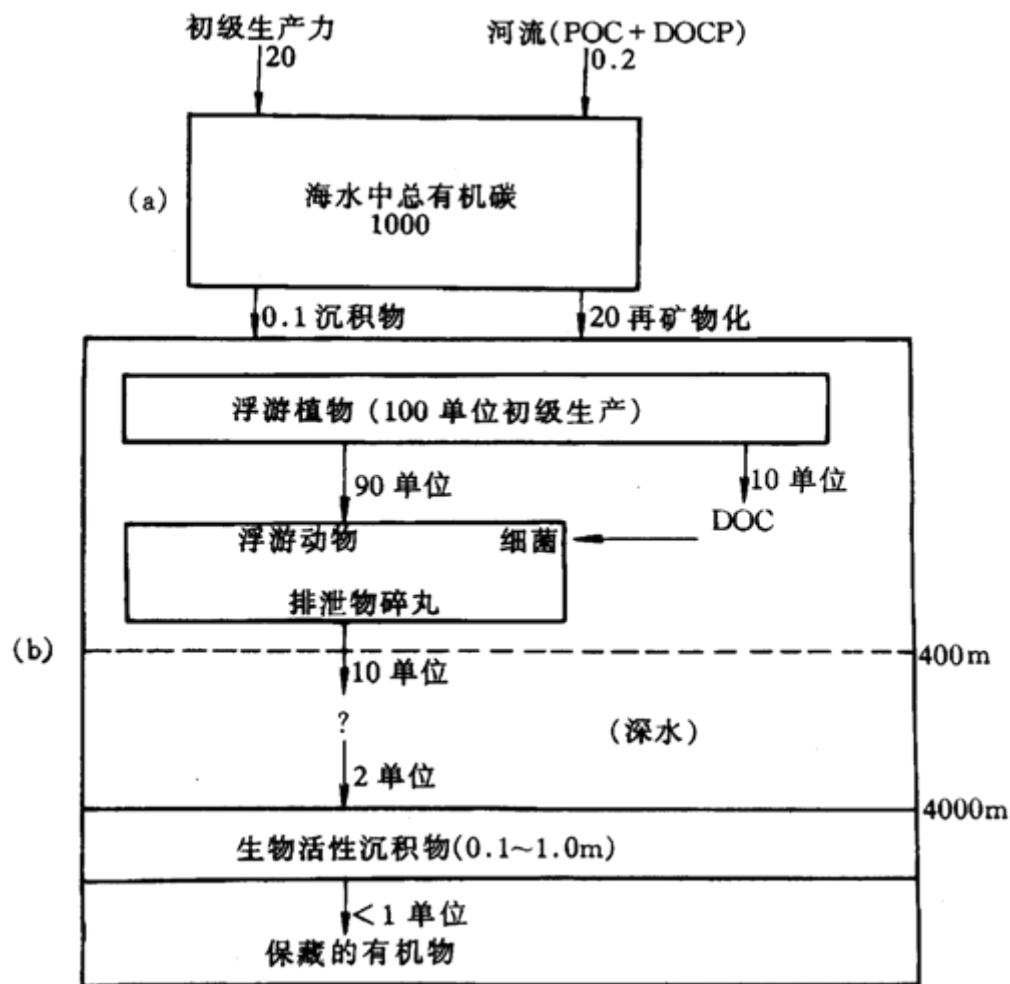


图7.10 海洋环境中天然烃循环的有关过程（P203）

五、海洋中有机物的迁移变化（课外阅读）



图中有机碳来源主要:

初级生产力 $200 \times 10^{14} \text{g y}^{-1}$;

河川等输入物质 $2 \times 10^{14} \text{g y}^{-1}$;

埋藏总汇 $1 \times 10^{14} \text{g y}^{-1}$,

再矿化 $200 \times 10^{14} \text{g y}^{-1}$

(占总量99%以上)。

图7.11 海洋中有机物质的运移概算 (P204)

五、海洋中有机物的迁移变化（课外阅读）

表7.5 海洋中有机物质的输入量、储藏量和损失量

储藏量	
溶解有机碳(取 $C700\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	$1 \times 10^{18}\text{gC}$
颗粒有机碳(取 $C20\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	$3 \times 10^{16}\text{gC}$
浮游生物	$5 \times 10^{14}\text{gC}$
年输入量	
初级净生产量(取固碳量为 $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$)	$3.6 \times 10^{16}\text{gC}$
降雨(取 $C1\text{mg}/\text{dm}^3$)	$2.2 \times 10^{14}\text{gC}$
河流(取 $C5\text{mg}/\text{dm}^3$)	$1.8 \times 10^{14}\text{gC}$
溶解有机物质的可能年输入量	
浮游植物排泄(生产量的 10%, 见正文)	$3.6 \times 10^{15}\text{gC}$
来自浮游植物的稳定物质(生产量的 5%, 见正文)	$1.8 \times 10^{15}\text{gC}$
沉积造成的年损失量	
近岸沉积	$2.7 \times 10^{12}\text{gC}$
远洋沉积	$9.2 \times 10^{13}\text{gC}$

五、海洋中有机物的迁移变化（课外阅读）

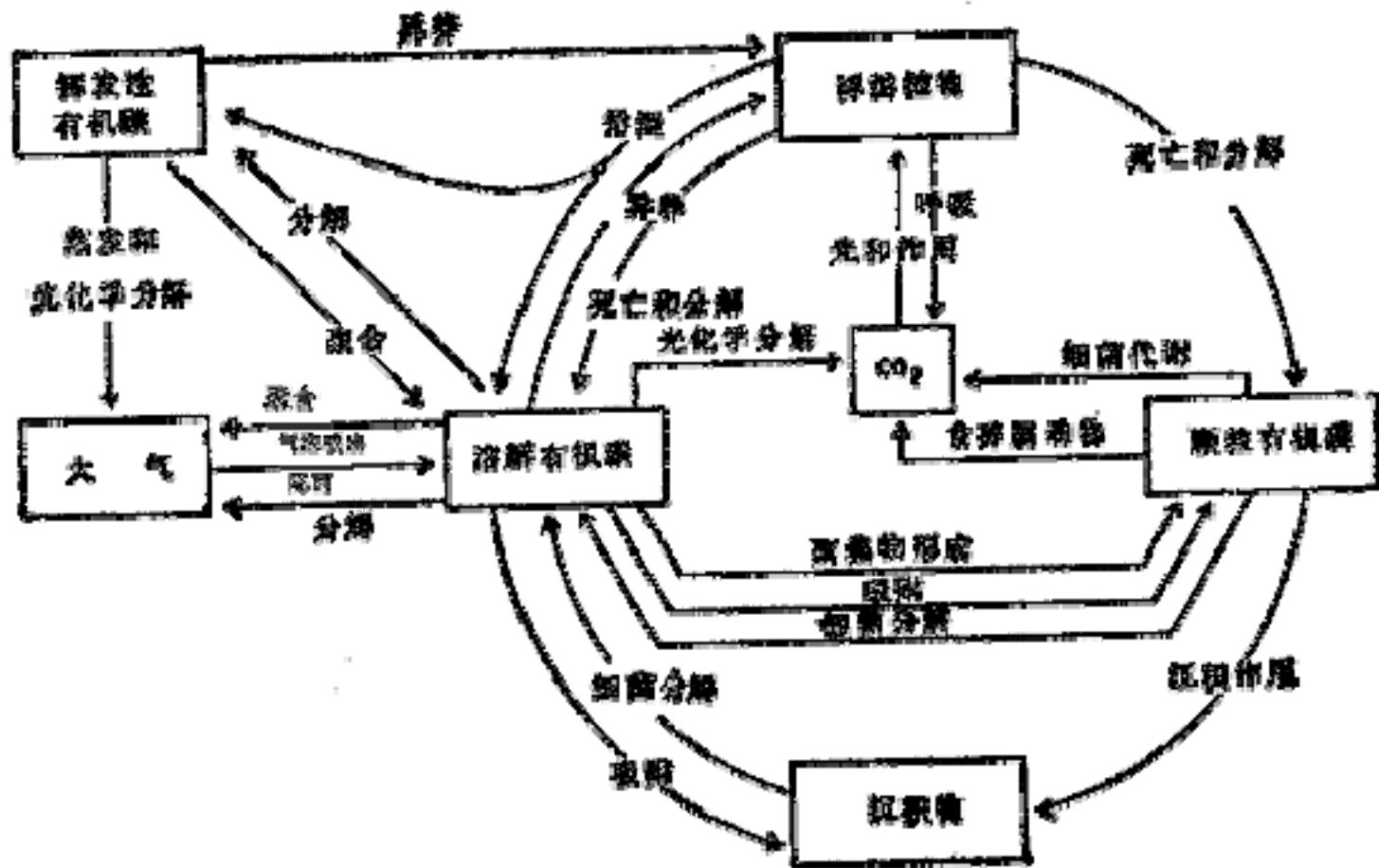


图7.12 海洋系统中有机物质的循环

§ 7-3 海洋生产力

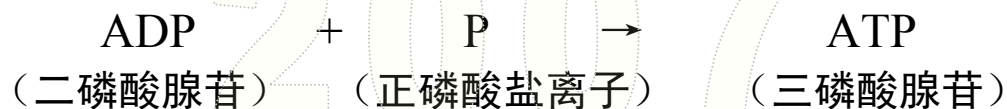
- 一、初级生产力
- 二、新生产
- 三、Redfield比值

一、初级生产力

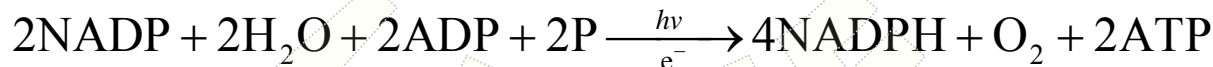
1. 光合作用和呼吸作用（教材P208—209）

光合作用（、呼吸作用）：

- ①光子被叶绿素细胞中光合色素吸收。
- ②激发态电子的部分能量经下述反应产生高能量的ATP细胞色素。



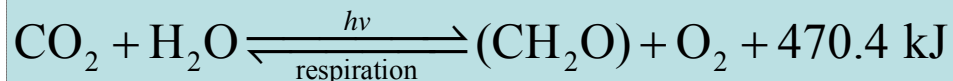
激发态电子残余的能量又用于如下反应中：



- ③晚间CO₂通过NADPH的原作用和ATP的磷酸酯化作用生成醣类：



综合得：



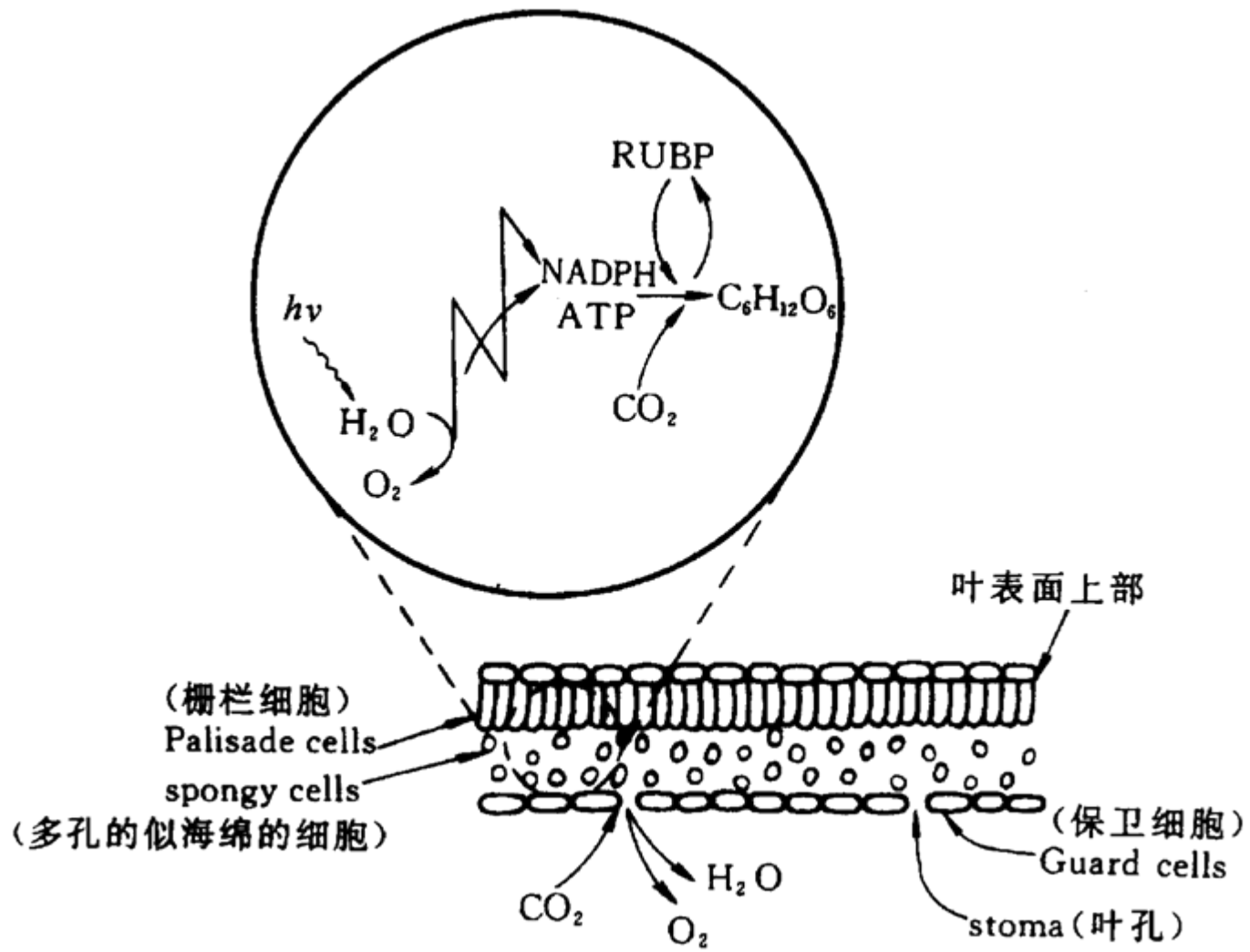


图7.16 植物叶面上的光合作用和呼吸作用

一、初级生产力

2. 初级生产力

“初级生产 (primary production)”是指含叶绿素 a 的植物通过光合作用将无机碳转化为有机碳，同时将光能转化为化学能贮存于有机物中的过程。

“初级生产力 (primary productivity)”是单位时间内单位体积或单位面积水体生产有机碳的量。单位为“ $\text{mg C m}^{-3} \text{d}^{-1} (\text{h}^{-1}, \text{y}^{-1})$ ”或“ $\text{mg C m}^{-2} \text{d}^{-1} (\text{h}^{-1}, \text{y}^{-1})$ ”。

一、初级生产力

2. 初级生产力

初级生产有时用“总生产（gross production）”和“净生产（net production）”表示。二者关系为

$$\text{总生产 (GPP)} = \text{净生产 (NPP)} + \text{呼吸速率 (R)}$$

光合作用和呼吸作用中 O_2 和 CO_2 的生成与消耗比（计量关系）可用“光合商（PQ, photosynthetic quotient）”和

$$PQ = \frac{+\Delta O_2}{-\Delta CO_2}$$

“呼吸商（RQ, respiratory quotient）”来反映，表示式为

$$RQ = \frac{+\Delta CO_2}{-\Delta O_2}$$

一、初级生产力

2. 初级生产力的测定（补充内容）

黑白瓶测氧法

在真光层内某深度平行取三份水样。

①一份立即测定DO含量作为背景值。

另两份分别装入②白瓶和③黑瓶，在近似现场的光照和温度条件下（可放回原深度），培养一定时间后测量DO的变化。

分别通过光合商PQ和呼吸商RQ换算出两瓶中CO₂的变化。

②白瓶DO增加，测得的是背景 + 净生产， $NPP = +\Delta O_2/PQ$

③黑瓶DO减少，测得的是背景 - 呼吸作用， $R = -\Delta CO_2/RQ$

由净生产NPP和呼吸作用R求得总生产力， $GPP = NPP + R$ 。

一、初级生产力

2. 初级生产力的测定（补充内容）

叶绿素法

由水样中叶绿素 a 含量间接估算初级生产力。

$$P = \frac{R}{k} \times C \times 3.7$$

式中 R 为相对光合速率（经验值）。 k 为海水吸光系数，与透明度有关。 C 为叶绿素 a 浓度。“3.7”为同化系数，实际上因海区、时间和生物种类不同而异。

叶绿素观测是全球海洋生产力遥感技术的基础。

一、初级生产力

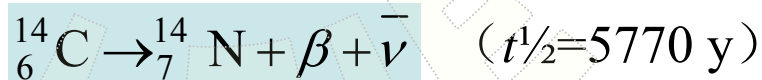
2. 初级生产力的测定（补充内容）

^{14}C 示踪法

水样中添加已知量的 $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ 作示踪物，经光合作用后转化到POC中。

一定时间后用GF/F过滤测量颗粒物中的 ^{14}C 。分别使用黑、白瓶，黑瓶为空白校正值，即无光条件下 ^{14}C 向POC的转化。

^{14}C 放射性的测量使用液体闪烁计数器，测定衰变放射能。



以下式计算初级生产力

$$P = \frac{(R_S - R_B)W}{RN} \times 1.05$$

一、初级生产力

2. 初级生产力的测定（补充内容）

^{14}C 示踪法

$$P = \frac{(R_S - R_B)W}{RN} \times 1.05$$

R_S —样品放射性（白瓶），

R_B —空白放射性（黑瓶），

W —水样总无机碳量，可由盐度求出

（ $\text{Alk} = 0.007S$ ， $W = \Sigma\text{CO}_2 = \text{Alk} - 0.05$ ），

R —加入 $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ 的总放射性，

N —培养时间，

“1.05” — ^{14}C 吸收速率的校正系数（相对于 ^{12}C ）。其中称为转化率。

真光层水柱的初级生产力，可在真光层内分大约8层取水样测定后，积分计算。

一、初级生产力

3. 次级和多级生产力（教材P210）

- 海洋次级生产力，或称二级生产力，是以植物和细菌等初级生产者作为营养来源的生物（浮游动物）生产能力，是初级生产者与三级生产者的中间环节。
- 海洋三级生产力，是以浮游动物等二级生产者作为营养来源的生物生产能力。三级生产者主要包括肉食性鱼类和大型无脊椎动物。而二级生产者主要指浮游动物、大部分底栖动物和植食性游泳动物诸如幼鱼、小虾等等。
- 海洋终级生产力，是一些自身不再被其他生物所摄食的生物生产力，它处于海洋食物链的末端。终级生产者主要指凶猛鱼类和大型动物。

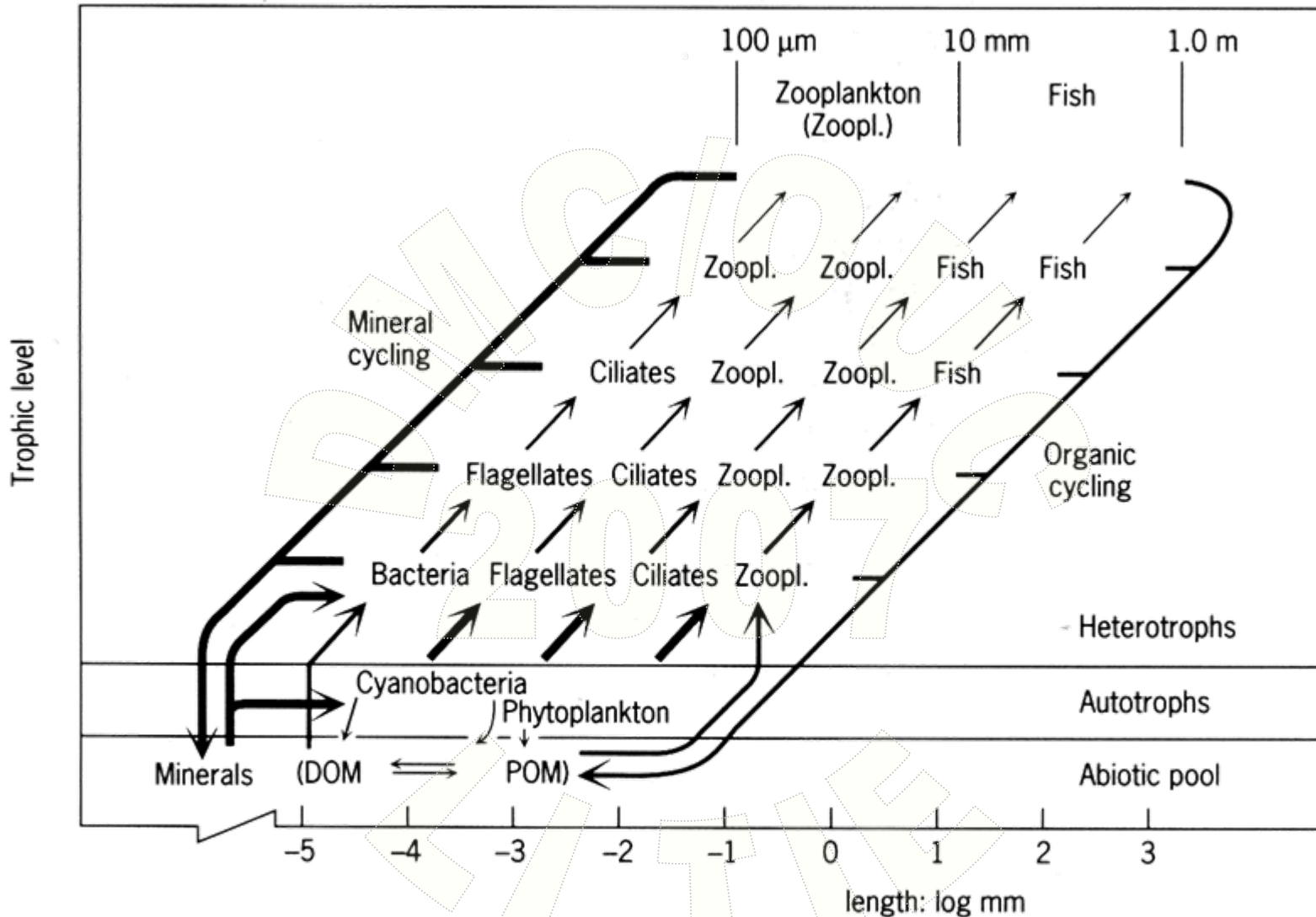
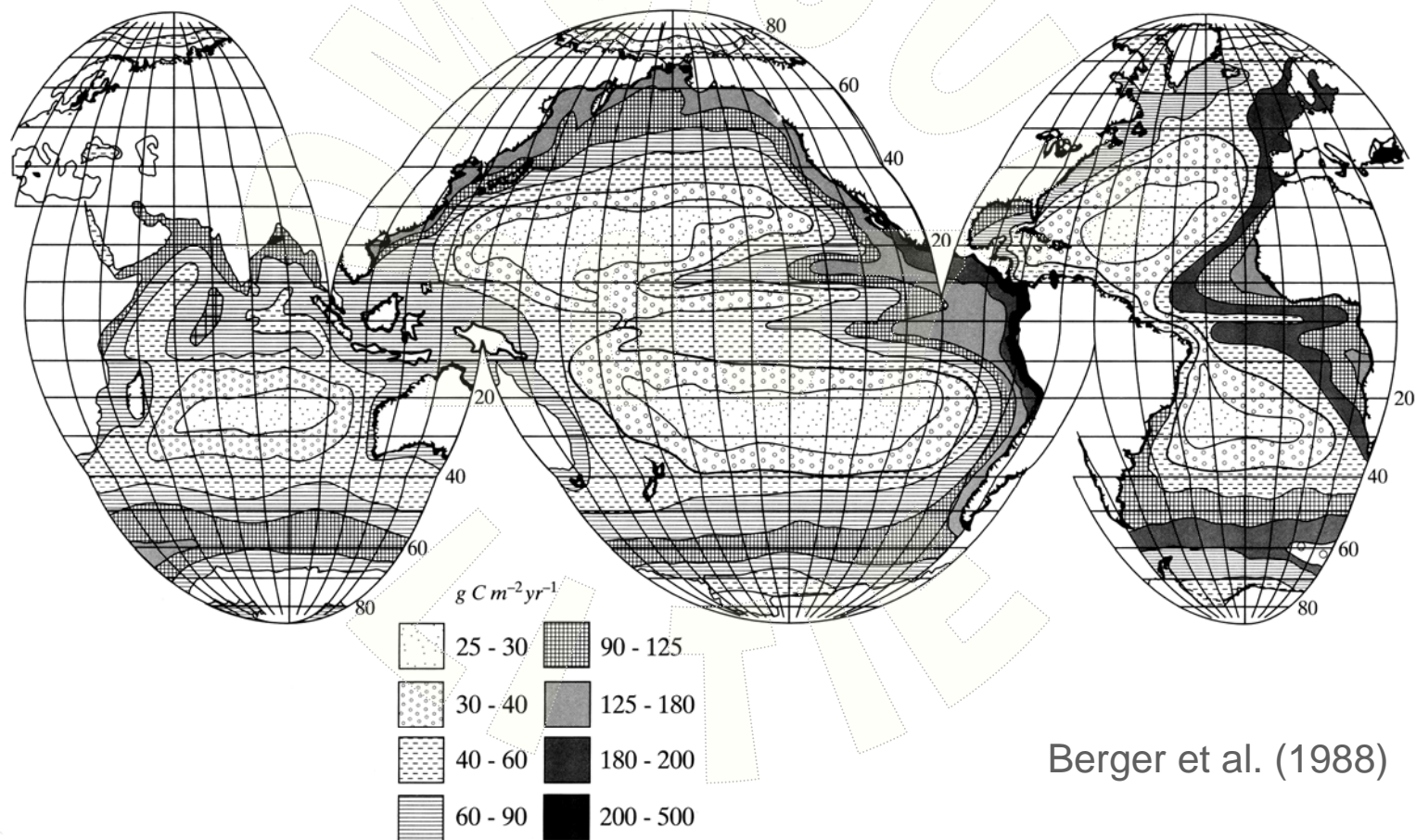


FIGURE 23.3. Marine food web. Source: From F. Azam, J. G. Field, J. S. Gray, L. A. Meyer-Reil, and F. Thingstad, reprinted with permission from *Marine Ecology-Progress Series*, vol. 10, p. 260, copyright © 1983 by Inter-Research, Amelinghausen, Germany.

一、初级生产力

4. 海洋初级生产力的分布



Berger et al. (1988)

Figure 11.1 Map of the distribution of net primary production in the world ocean, combining about 9000 measurements, mostly by the ^{14}C method, with estimates based on the phosphate concentration in regions without productivity data. From these data Berger et al. (1988, 1989) estimated the world total to be 27 Gt per year, expressed as carbon. (Berger et al. 1989, with the coding key from Berger et al. 1988.)

一、初级生产力

4. 海洋初级生产力的分布

生态系统类型	面积(10^6km^2)	总净初级生产量(C)(10^9t/a)	总植物碳量(10^9t)
陆地生态系统	149	52.8	826.5
开阔大洋	332.0	18.7	0.45
上升流区	0.4	0.1	0.004
大陆架	26.6	4.3	0.12
海藻床和礁石	0.6	0.7	0.54
河口	1.4	1.0	0.63
海洋生态系(总)	361.0	24.8	1.74

一、初级生产力

5. 影响海洋初级生产力的因素

问：影响影响海洋初级生产力的主要因素有哪些？

光照（水温）

营养盐

微量元素（如：铁）

其它（盐度、有机物等）

一、初级生产力

5. 影响海洋初级生产力的因素

● 光照/塔林 (Talling) 模式 (教材P211—213)

光照强度随着深度 Z 增加呈指数衰减:

$$I_z = I_0 \exp(-K_e Z)$$

I_0 —透过水表面的光强, I_z —深度 Z 处光强, K_e —垂直消光系数。

塔林关于光合作用计算式为

$$\Sigma P = \frac{nP_{\max}}{K_e} \ln \frac{I_0}{0.5I_k}$$

n —浮游植物种群密度。

$$I_Z = I_0 \exp(-K_e Z) \quad \Sigma P = \frac{nP_{\max}}{K_e} \ln \frac{I_0}{0.5I_k}$$

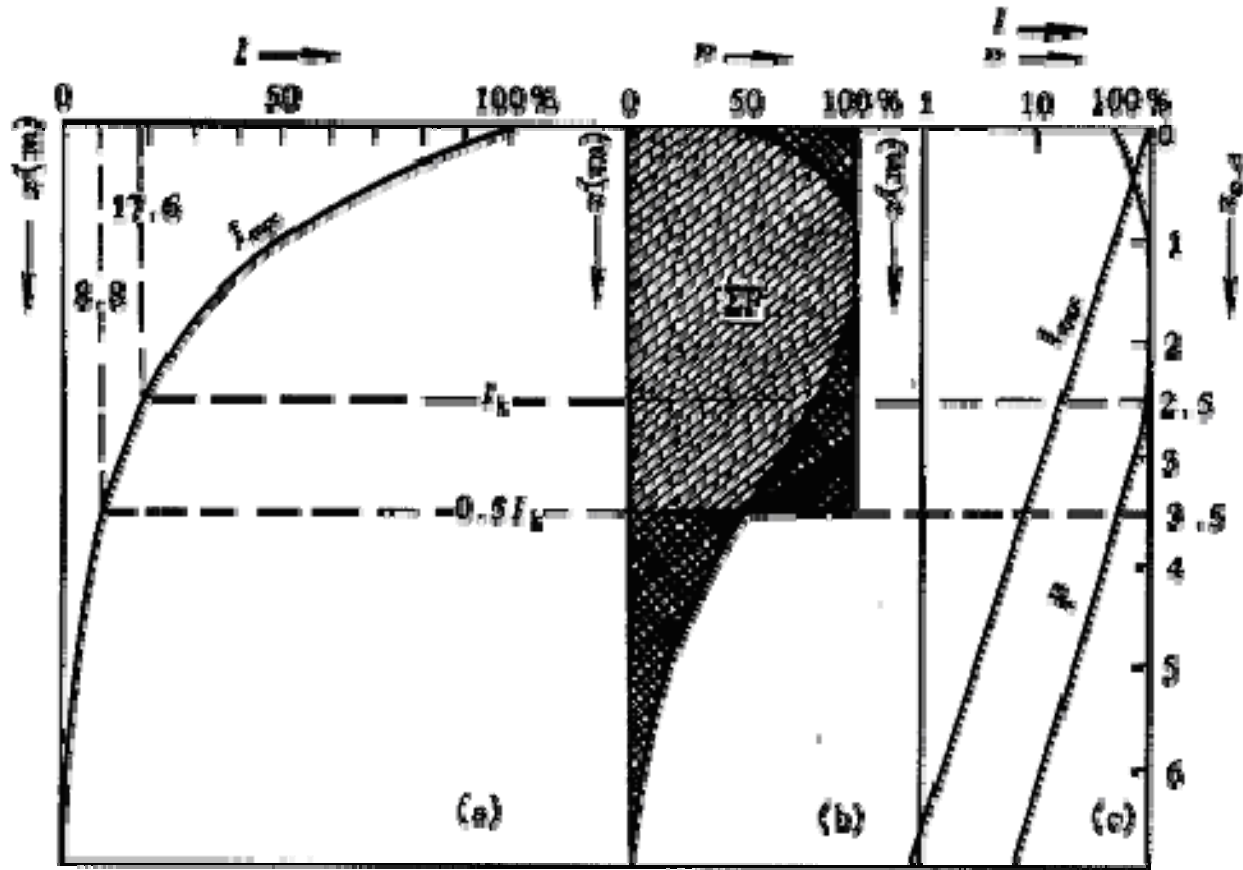


图7.21 光合作用与深度关系的塔林模式，经罗德修改以考虑到光抑制作用、假定 $0.5I_k$ 与 I_{pmc} （穿透最大的光波之强度）等于满额表面照度的8.8%相对应。它相当于 $Z_{o,d}=3.5$ 。

(a) 光穿透， (b) 光合作用， (c) 光穿透和光合作用对光的深度以对数作图

二、新生产

什么是“新生产”？

“新生产（new production, NP）”是真光层以外（如从深层水、大气和陆地）输入的营养盐导致的初级生产（Dugdale and Georing, 1967）。

新生产主要反映真光层以外营养盐输入对初级生产的贡献。对大洋水而言，新生产主要反映深层水营养盐再生的贡献。

（对照教材P213叙述）

二、新生产

进入初级生产者细胞内部的元素

{ 再循环的
新结合的

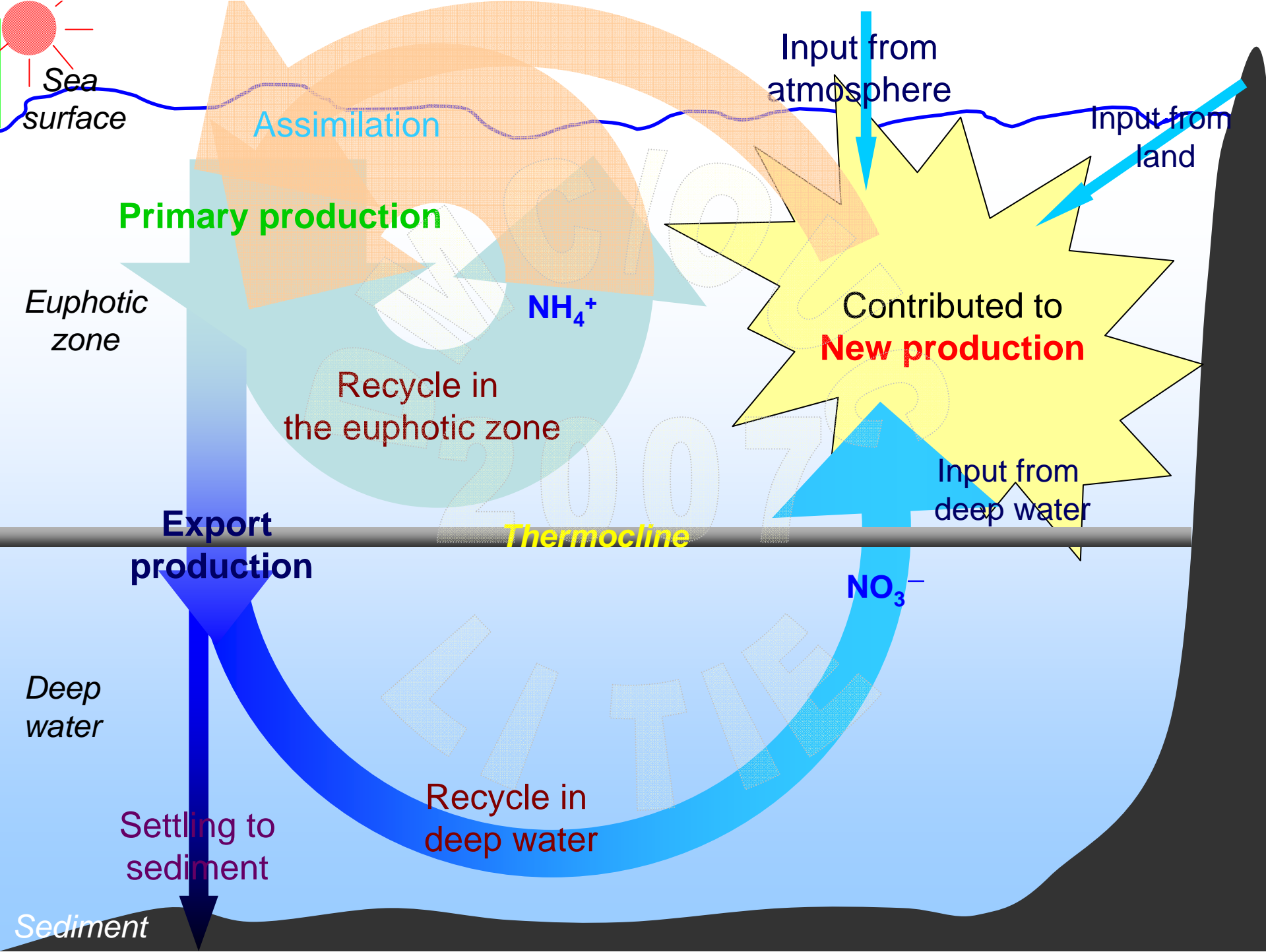


初级生产 { 再生生产：真光层内再循环的氮为再生氮（主要是 NH_4^+ ）
新生产：真光层以外输入的氮为新生氮（主要是 NO_3^- ）

此类定义以“系统处于稳态”为基础。

新生产占初级生产的比例为“*f*-比值”：

$$f = \frac{\text{NP}}{\text{PP}}$$



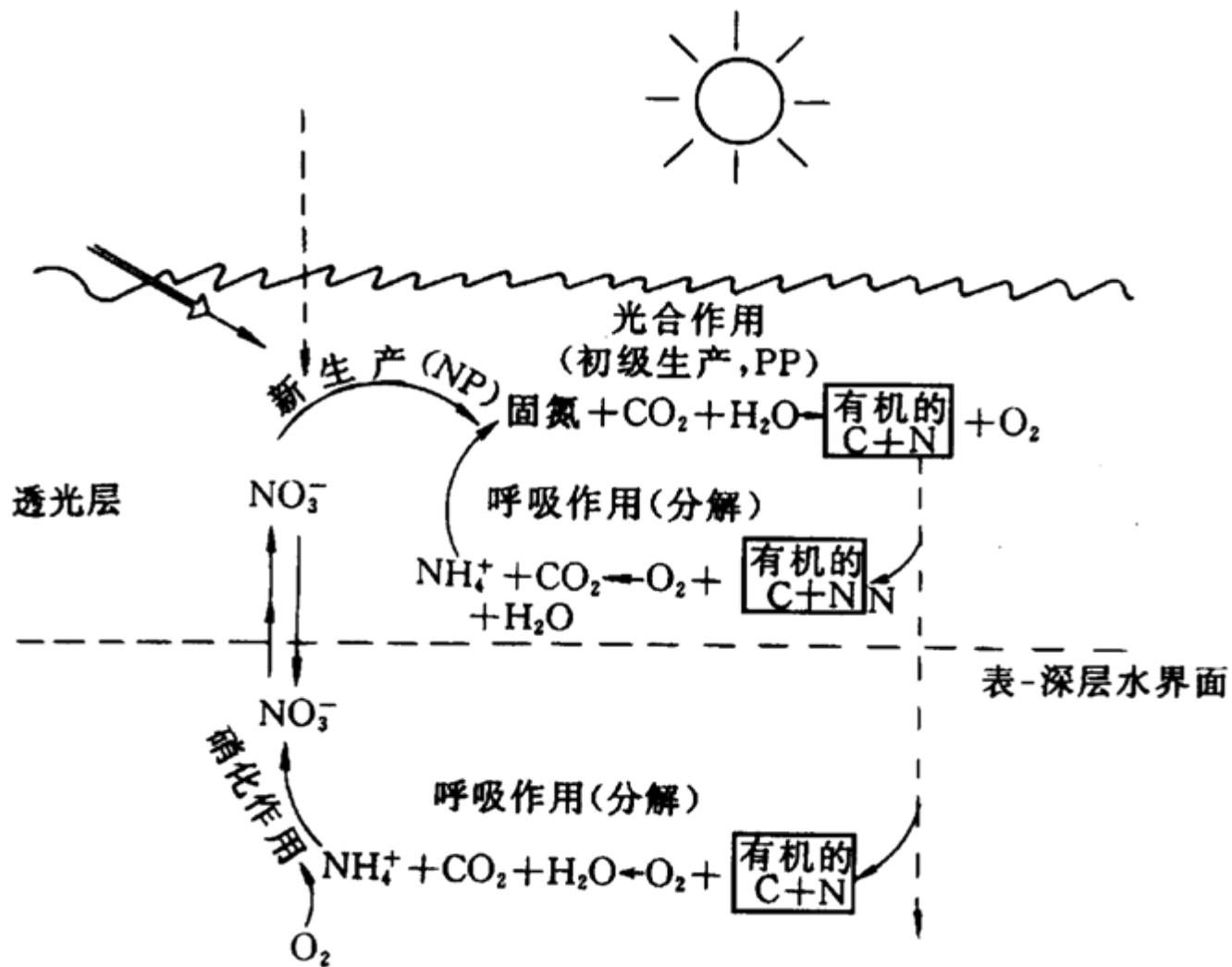
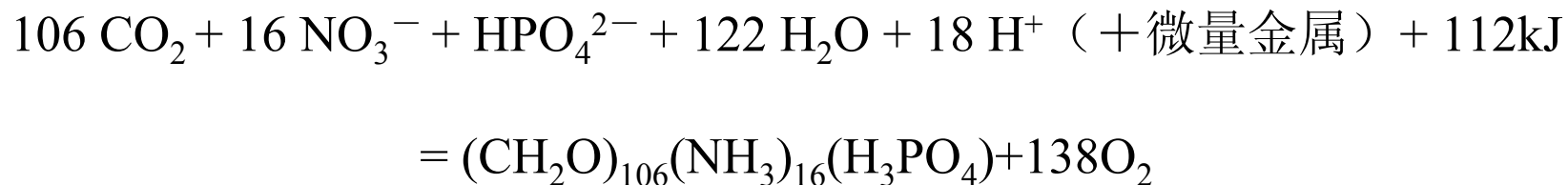


图7.20 (教材P214)

三、Redfield比值

Redfield认为光合作用是CO₂加H₂O加营养盐反应生成初级生产物，即



初级生产物(CH₂O)₁₀₆(NH₃)₁₆(H₃PO₄)中

$$\text{C} : \text{N} : \text{P} : \text{O}_2 = 106 : 16 : 1 : -138$$

的关系为“Redfield比值”。

表7.8 海洋中的POC/PON比值

海 域	深 度(m)	POC/PON 比值	海 域	深 度(m)	POC/PON 比值
印度洋		5.5	中 西 太 平 洋	0~100	7.6
南大洋		5.5		100~500	8.7
赤道大西洋		6.9		500~1000	9.9
赤道太平洋		4.8		1000~2000	16.5
地中海		7.2~9.8	南 大 西 洋	10	3.7
黄 海		7.5~9.2		100	7.2
东海		7.8~8.5		500	11.0
南海		5.5~7.2		2500	11.0
台湾东北海域		8~16	地 中 海	0~100	6.9
北 极 太 平 洋	10	5.7		150~2000	8.4
	100	7.2	南 洋 (北 大 西 洋 一 部 分)	0~100m	7.7
	500	10.9		100~500	8.9
	2500	16.9		500~1000	11.0
				1000~2000	14.5

表7.9 南加利福尼亚湾沉降性颗粒有机C、N、S的比值

沉积物收 集器编号	深度 (m)	POC/PON	POC/POS	PON/POS	沉积物收 集器编号	深度 (m)	POC/PON	POC/POS	PON/POS	
A	100	5.4	245	45.4	B	250	8.8	197	22.4	
	300	11.1	105	9.0		C	200	3.7	51	13.5
	700	9.0	99	11.0			350	4.7	27	5.7
B	100	7.2	77	8.5	500		5.5	107	16.4	
	350	7.5	77	11.4	700	7.2	104	16.6		
	500	8.1	217	13.0	800	8.3	104	117		
	700	8.6	192	15.1	平均		6.5	219	15.8	

第七章 海洋有机物和海洋生产力

§ 7-1 海洋有机物的组成

§ 7-2 海水中的有机碳（、氮、磷）

§ 7-3 海洋生产力

§ 7-4 海洋有机污染

§ 7-5 中国近海及主要河口的有机物质