

降雨入渗条件下土壤水同位素变化实验*

包为民, 王涛, 胡海英, 瞿思敏

(河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室//

河海大学水文水资源学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 通过输入比初始土壤水富集轻同位素且同位素组成稳定的降雨进行室内降雨入渗实验, 研究土壤水氢氧同位素在土壤中变化情况。实验结果表明, 降雨在入渗过程中, 降雨同位素与初始土壤水同位素发生混合稀释, 出流同位素组成随时间减小, 最后趋于稳定, 接近降雨同位素组成; 出流氢氧同位素关系线斜率由以初始土壤水和降雨同位素组成为端点的混合线斜率决定; 通过曲线拟合出流同位素随时间的变化函数关系, 确定其传递函数分布为指数-活塞流模型分布, 且氢同位素和氧同位素的传递函数相同。

关键词: 氢氧稳定同位素; 降雨入渗; 混合; 传递函数

中图分类号: P334 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2009)06-0132-06

Isotopic Variations of Soil Water in Rainfall Infiltration Experiment

BAO Weimin, WANG Tao, HU Haiying, QU Simin

(State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering//

College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Isotopic variations of soil water and rainfall are studied through rainfall infiltration experiments under isotopically depleted rainfall inputs condition. The isotopic compositions of rainfall and soil water mix in the process of rainfall infiltration, and the isotopic compositions of outflow decrease with time and then keep constant. The slope of hydrogen and oxygen isotopes of outflow is determined by that of mixing line connecting the isotopic compositions of rainfall and the initial soil water. Using curve fitting method to fit isotopic variations of outflow, it is found that the transfer function distribution of isotopic composition of outflow is exponential-piston flow model distribution, and the transfer function of hydrogen isotope is similar to that of oxygen isotope.

Key words: hydrogen and oxygen stable isotopes; rainfall infiltration; mixing; transfer function

流域水文规律研究, 在 20 世纪 70 年代末以来几乎没有大的发展, 其原因主要是流域下垫面土壤对水文规律的影响机理问题无法弄清楚。降雨经土壤调蓄产生径流, 水流向河道出口断面的运动过程中又受土壤的阻碍作用。水流在土壤中运动机理, 是水文模型无法突破的关键障碍。而水文研究长期以来实验手段和技术较落后, 特别是涉及流域坡面

水源过程的时空变化示踪研究, 传统的实验方法难以避免对自然状况模拟失真^[1], 阻碍了水文基本规律研究。环境同位素在流域水文过程示踪研究中的应用, 能有效避免对自然状况模拟的失真问题, 已引起各国水文学家的重视。利用环境同位素可研究降雨入渗中土壤水分运动, 探索土壤对水文规律的影响。降雨入渗同位素变化国外研究比较

* 收稿日期: 2008-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50679024); “十一五”国家科技支撑计划课题基金资助项目(2006BAC05B02, 2008BAB29B08-02); 教育部长江学者和创新团队发展计划基金资助项目(IRT0717); 高等学校学科创新引智计划基金资助项目(B08048)。

作者简介: 包为民(1956年生), 男, 博士, 教授; E-mail: wmbao@hhu.edu.cn

多^[2-7], 国内研究较少。田立德等^[8]对青藏高原中部土壤中稳定同位素变化进行研究。许士国等^[9]对扎龙湿地包气带土壤水分垂直运移的稳定同位素进行研究。徐庆等^[10]在卧龙亚高山暗针叶林中土壤坡面各层次土壤水氢稳定同位素变化进行示踪研究。侯士彬等^[11]对太行山区典型植被在降雨入渗下稳定同位素特征分析。以上研究主要集中在降雨对土壤水补给和土壤水同位素与水分迁移规律之间关系, 对降雨入渗过程中引起土壤水同位素变化机理研究较少涉及。

本文通过降雨入渗实验来研究降雨入渗过程中土壤水同位素变化, 并用传递函数理论探讨出流氢氧稳定同位素组成随时间变化规律。

1 实验介绍

土壤水的稳定同位素组成能反映土壤中水文过程信息, 包括下渗、蒸发、散发和渗透, 这些信息很难从其他技术获得^[4]。降雨入渗实验研究在人工降雨垂直入渗条件下, 土柱出流过程中氢氧稳定同位素随时间变化。

于2008年5月20-24日, 在河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室进行有关实验。实验土柱为高1 m, 直径15 cm的透明有机玻璃(图1)。土柱底部有一多孔板, 上面铺一层土工布过滤水流中泥沙。多孔板下面为一有机玻璃制作的直径为15 cm, 高8 cm且底部倾斜的圆柱形水样收集装置, 只要土柱中水滴一落下就可以在出口处收集到。降雨供水装置采用马氏瓶供水器, 降雨部分采用在塑料圆盘上均匀插入注射针头。实验期间保持降雨强度稳定。将取自南京市汤山镇山坡表土在自然条件下风干碾碎, 密封存放24 h以上, 并用电动土样筛将土壤大小颗粒分开。初始土壤重量含水量为5.3%, δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -27‰ 和 -3.5‰ 。在土柱中分层填入大小颗粒, 每层土壤厚约8 cm, 土柱中土壤总厚84 cm, 土壤平均密度为 1.2 g/cm^3 。填入时不压实, 主要是防止干燥粘土吸水膨胀堵塞渗流通道。向土柱输入富集轻同位素的水(人工降雨), 其 δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -50‰ 和 -7.2‰ 。降雨实验前密封储存在 $65 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ 的塑料桶中, 确保在实验过程中输入的降雨同位素组成不变。马氏瓶和土柱接口处都处于密封状态, 里面空气不和外面大气交换, 减少土壤和降雨蒸发分馏带来的影响。土柱降雨入渗实验是从5月20日8:00开始降雨, 降雨为富集轻同位素的水, 14.8 h后土柱出口处开始收集到水样, 5月22

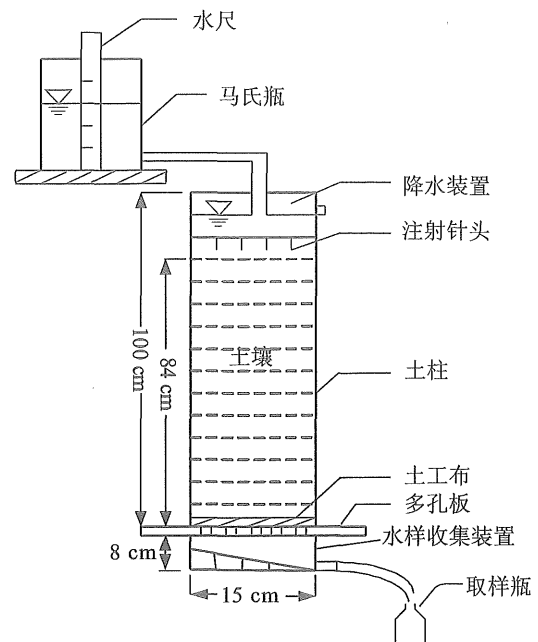


图1 降雨入渗实验装置图

Fig. 1 The apparatus used for rainfall infiltration experiment

日19:21降雨结束, 土柱开始退水。用30 mL塑料瓶对土柱出流同位素进行取样, 前期密集, 后期等时间间隔取样。实验期间室内温度范围为 $21.3 \sim 25.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 平均温度为 $23.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度范围为 $48\% \sim 79\%$, 平均相对湿度为 58% 。实验过程中记录取样瓶中水样重量, 并将未取样的水收集起来。水样 δD 和 $\delta^{18}O$ 数据在北京国土资源部同位素实验室用MAT-253气体质谱仪进行测定, 测样同位素值相对于国际标准水样SMOW, δD 值采用铀法分析, 测样精度为 $\pm 2\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值采用 CO_2 平衡法分析, 测样精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

2 结果分析与讨论

2.1 土柱出流氢氧同位素关系

与其他硅质矿物相比, 天然粘土因其颗粒细小和由此产生的较大表面积, 以及某些粘土中存在层间水(interlayer water)^[12]等, 都可能给实验结果分析带来困难; 而且粘土矿物的氢氧稳定同位素分析精度通常比大多数其他矿物低^[13]。粘土矿物和水之间同位素交换在地表温度条件下交换很慢, 除非粘土矿物经过化学或矿化改变^[14]。文献[15]在实验中发现, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和2 a时间内伊利石、高岭石、蒙脱石的氢同位素交换率分别为6%、12%和28%。因此, 在室温条件下, 粘土矿物晶体结构与周围水之间氢氧稳定同位素交换分馏可以忽略。

以降雨与初始土壤水为2种终端成分的同位素

混合模型 (Endmember Isotope Mixing Model), 其混合物同位素组成一般落在终端成分同位素组成之间。虽然同位素组成表达形式如 δ 值可能为负值, 但可将混合物同位素组成作为其他化合物浓度一样处理, 进行混合计算^[16]。两种终端成分混合与稀释而形成的同位素组成和由单独一个终端成分因分馏作用而形成的同位素组成变化过程不一样, 通常可以使用绘图方法来判别^[17]。混合与稀释过程中同位素组成将产生一条线, 线的两端点是终端成分同位素组成。将降雨入渗实验的初始土壤水、降雨、出流同位素组成及出流同位素组成平均值点绘在一张图上, 其中, 出流同位素组成平均值由所有出流的同位素计算得到, 混合线由初始土壤水和降雨同位素为端点构成 (图 2)。土柱出流 δD 值变化范围为 $-55\text{‰} \sim -28\text{‰}$, 平均值为 -47‰ , $\delta^{18}O$ 值变化范围为 $-7.7\text{‰} \sim -3.7\text{‰}$, 平均值为 -6.6‰ , 出流氢氧同位素关系线 (图中虚线表示) 回归方程为 $\delta D = 6.435\delta^{18}O - 3.131$ ($n = 28$; $R^2 = 0.896$), 混合线 (图中实线表示) 方程为 $\delta D = 6.216\delta^{18}O - 5.243$, 回归线与混合线接近, 出流同位素组成平均值非常接近混合线。实验中, 设备密封性较好, 可以忽略降雨和土壤蒸发分馏影响, 且降雨在土壤入渗过程中不存在同位素分馏现象^[18]。实验中出流氢和氧同位素值有一些落在降雨和初始土壤水同位素为端点值范围之外, 都比降雨氢氧同位素富集轻同位素, 而入渗过程中没有同位素分馏影响, 引起出流同位素部分点据偏离混合线的主要原因是受样品测量误差影响。从图 2 可知, 出流氢氧稳定同位素组成点据大部分落在混合线上或附近, 表明在降雨入渗过程中土壤水同位素变化主要由降雨同位素与土壤水同位素混合作用引起。土柱出流氢氧同位素关系线斜率主要由降雨和初始土壤水氢氧同位素为端点的混合线斜率决定。

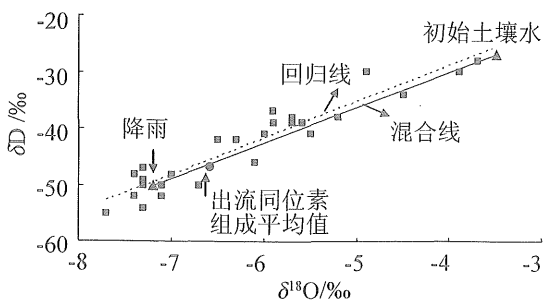


图 2 土柱出流氢氧同位素关系

Fig. 2 The relationship between $\delta^{18}O$ and δD of soil column

2.2 出流同位素随时间变化关系

在填入土壤时大颗粒和小颗粒分层填入是为了考虑粘土吸收水分时发生膨胀, 以免堵塞毛细管中水流路径, 使水无法下渗。水流在大颗粒土层中比小颗粒土层中下渗快, 平均下渗速度分别是 5.7 cm/h , 平均出流速度分别为 210 mL/h 。由于粘土膨胀, 没有边壁侧向渗流和优先流路径存在, 避免了不同层水流的混合。

目前模拟溶质在土壤中运移模型主要有对流-弥散方程和传递函数模型。前者是假定溶质在土壤中迁移是由对流作用和水动力弥散作用所组成, 是确定性模型, 其求解对初始边界条件要求较高; 而传递函数模型将溶质传输视为一个随机过程, 而不必了解控制溶质运移确切的物理、化学和生物机理, 特别是像土壤这样的非均匀多孔介质^[19]。土柱出流氢氧同位素组成随时间变化 $C_{out}(t)$, 降雨输入同位素组成 $C_{in}(t-\tau)$ 及传递函数 $g(\tau)$ 的关系为^[20-23]:

$$C_{out}(t) = \int_0^t g(\tau) C_{in}(t-\tau) d\tau \quad (1)$$

式中, τ 为降雨同位素在土壤中滞留时间 (h)。对于传递函数的寻求一般是通过假设其理论分布然后通过实验数据验证其合理性。本文降雨为持续输入方式且降雨同位素组成为稳定值, 因此可将 $C_{in}(t-\tau)$ 视为常数。在寻找传递函数过程中可以假设 $C_{out}(t)$ 和 $C_{in}(t-\tau)$ 为 2 个独立的随机过程^[24]。

根据出流同位素组成随时间变化情况, 假设传递函数 $g(\tau)$ 的分布有 3 种:

① 指数模型 (Exponential model, EM), $g(\tau) = T^{-1} \exp(-\tau/T)$, 其中 T 为参数;

② 指数-活塞流模型 (Exponential-piston flow model, EPM), 当 $\tau \geq T(1-\eta^{-1})$ 时, $g(\tau) = (T/\eta)^{-1} \exp(-\eta\tau/T + \eta - 1)$, 当 $\tau < T(1-\eta^{-1})$ 时, $g(\tau) = 0$, 其中 T 、 η 为参数;

③ 多项式模型 (Polynomial model, PM), $g(\tau) = a\tau^3 + b\tau^2 + c\tau + d$, 其中 a 、 b 、 c 、 d 为参数。本文通过曲线拟合来寻求最优参数, 曲线拟合评判标准为均方根误差 (RMSE) 和相关系数 (R)。

图 3 和图 4 分别是传递函数为指数模型 (EM)、指数-活塞流模型 (EPM) 和多项式模型 (PM) 时拟合出流氢氧同位素随时间变化关系曲线。表 1 为传递函数、出流氢氧同位素随时间变化函数关系及相关系数 (R) 和均方根误差 (RMSE)

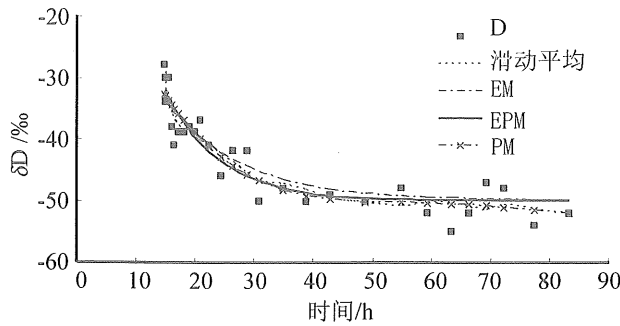


图 3 土柱氢同位素、滑动平均和拟合曲线
Fig. 3 Hydrogen isotopes, moving average and curve fitting of soil column

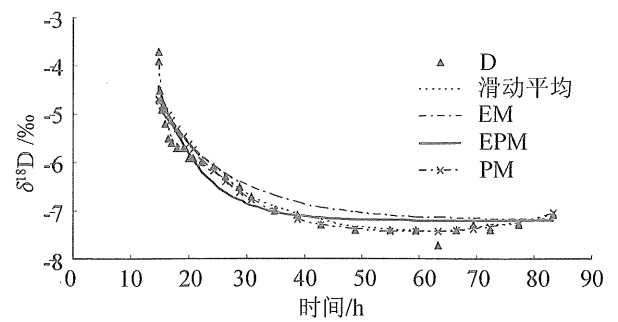


图 4 土柱氧同位素、滑动平均和拟合曲线
Fig. 4 Oxygen isotopes, moving average and curve fitting of soil column

表 1 拟合曲线方程、传递函数、相关系数和均方根误差
Table 1 Curve fitting equations, transfer functions, *R* and RMSE

传递模型	同位素	传递函数	拟合曲线方程	<i>R</i>	RMSE/‰
EM	D	$g(\tau) = 0.07659 \exp(-0.07659\tau)$	$C_{out}(t) = -50(1 - \exp(-0.07659t))$	0.916	3.065
	¹⁸ O	$g(\tau) = 0.07632 \exp(-0.07632\tau)$	$C_{out}(t) = -7.2(1 - \exp(-0.07632t))$	0.937	0.393
EPM	D	$g(\tau) = 0.1072 \exp(-0.1072\tau + 0.558)$	$C_{out}(t) = -50(1 - \exp(-0.1072t + 0.558))$	0.923	2.934
	¹⁸ O	$g(\tau) = 0.1349 \exp(-0.1349\tau + 1.049)$	$C_{out}(t) = -7.2(1 - \exp(-0.1349t + 1.049))$	0.963	0.308
PM	D	$g(\tau) = -2.167 \times 10^{-7} \tau^3 + 0.4424 \times 10^{-4} \tau^2 - 0.00291\tau + 0.063$	$C_{out}(t) = 2.706 \times 10^{-6} t^4 - 7.373 \times 10^{-4} t^3 + 0.07285t^2 - 3.142t$	0.928	3.008
	¹⁸ O	$g(\tau) = -2.4767 \times 10^{-7} \tau^3 + 0.4513 \times 10^{-4} \tau^2 - 0.00285\tau + 0.062$	$C_{out}(t) = 4.458 \times 10^{-7} t^4 - 1.083 \times 10^{-4} t^3 + 0.01027t^2 - 0.4464t$	0.960	0.333

统计结果。从表 1、图 3 和图 4 结果可知，当传递函数 $g(\tau)$ 为指数-活塞流模型分布 (EPM) 时，曲线拟合出流氢氧同位素数据效果最好，能够反映出流氢氧同位素组成随时间的变化。应用滑动平均方法过滤出流同位素数据中测量误差后，可以看到当输入降雨比初始土壤水富集轻同位素时，最先收集到的出流同位素组成接近初始土壤水同位素组成，随后，出流同位素组成随时间慢慢减小。前期出流同位素组成变化主要是降雨同位素将初始土壤水同位素混合稀释出来，约 40 h 后，初始土壤水同位素大部分已经稀释置换出来，出流同位素值达到稳定，接近降雨同位素组成。可见，在降雨同位素值不变且连续输入条件下，土壤水同位素经混合置换后最终与降雨相同。

从表 1 数据看到，不管是传递函数 $g(\tau)$ 属哪种分布，对于氢和氧同位素，传递函数 $g(\tau)$ 的系数非常接近，如果消除样品测量误差带来的影响，可以认为两种同位素的传递函数是相同的。因此，对同一个土壤系统和同一种类型的不同溶质其

传递函数是相同的，当知道其中一种同位素 (如 ¹⁸O) 的传递函数分布后，可以用来预测土柱出流中另外一种同位素 (如 D) 随时间的变化。从实验结果可以看出，在输入降雨同位素组成为稳定值条件下，降雨入渗过程中降雨同位素与土壤水同位素发生混合，出流氢氧同位素组成随时间变化函数关系分别为 $C_{out}(t) = -50(1 - \exp(-0.1072t + 0.558))$ 和 $C_{out}(t) = -7.2(1 - \exp(-0.1349t + 1.049))$ ，其传递函数分布为指数-活塞流模型分布。

3 结 论

入渗过程中随时间变化情况。实验结果表明，降雨在入渗过程中，土壤水同位素变化主要由降雨同位素与土壤水同位素混合作用引起，土柱出流氢氧同位素点据落在以降雨和初始土壤水同位素为端点的混合线附近，且出流氢氧同位素关系线斜率由混合线斜率决定；通过曲线拟合得到降雨入渗实验中出流同位素组成随时间变化的函数关系，确定其

传递函数为指数-活塞流模型分布,并且氢同位素和氧同位素的传递函数相同。水样氢氧同位素测样精度对传递函数有一定影响。通过出流中一种同位素(如 ^{18}O)得到的出流同位素随时间变化的传递函数,可用来预测出流中另外一种同位素(如D)随时间的变化。本文研究的是初始土壤含水量和土壤水同位素组成垂向均一旦降雨同位素组成为稳定值条件下降雨入渗土壤水同位素变化情况,而在实际流域中,土壤含水量和土壤水同位素组成在空间上是变化的,降雨同位素组成在时程和空间也是变化的,则降雨入渗过程中土壤水同位素随时间变化的传递函数是否还为指数-活塞流模型分布需要进一步研究。

参考文献:

- [1] MCGLYNN B L, MCDONNELL J J, BRAMMER D D. A review of the evolving perceptual model of hillslope flow-paths at the Maimai catchment, New Zealand[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 257:1-26.
- [2] ALLISON G B, HUGLLES M W. The use of natural tracers as indicators of soil-water movement in a temperate semi-arid region[J]. *Journal of Hydrology*, 1983, 60:157-173.
- [3] ALLISON G B, BARNES C J. Estimation of evaporation from non-vegetated surfaces using natural deuterium[J]. *Nature*, 1983, 201:143-145.
- [4] GAZIS C, FENG X. A stable isotope study of soil water: evidence for mixing and preferential flow paths[J]. *Geoderma*, 2004, 119:97-111.
- [5] GEHRELS J C, PEETERS J E M, DEVRIES J J, et al. The mechanism of soil water movement as inferred from ^{18}O stable isotope studies[J]. *Hydrological Sciences*, 1998, 43(4):579-594.
- [6] DONALD L P, JILLIAN W G. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources[J]. *Oecologia*, 2003, 236:261-269.
- [7] MARFIA A M, KRISHAMURTHY R V, Atekwana E. A isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19:937-946.
- [8] 田立德, 姚檀栋, TSUJIMURA M, 等. 青藏高原中部土壤水中稳定同位素变化[J]. *土壤学报*, 2002, 39(3):289-295.
TIAN Lide, YAO Tandong, TSUJIMURA M, et al. Stable isotope in soil water in the middle of Tibetan plateau[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3):289-295.
- [9] 许士国, 刘盈斐, 孙万光. 扎龙湿地包气带土壤水分垂直运移的稳定同位素研究[J]. *水文*, 2006, 26(5):1-6.
XU Shiguo, LIU Yingfei, SUN Wangguang. Research on the stable isotope for soil water vertical transporting in unsaturated zone of Zhalong wetland[J]. *Journal of China Hydrology*, 2006, 26(5):1-6.
- [10] 徐庆, 刘世荣, 安树青, 等. 四川卧龙亚高山暗针叶林土壤水的氢稳定同位素特征[J]. *林业科学*, 2007, 43(11):8-14.
XU Qing, LIU Shirong, AN Shuqing, et al. Characteristics of hydrogen stable isotope in soil water of sub alpine dark coniferous forest in Wolong, Sichuan province[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2007, 43(11):8-14.
- [11] 侯士彬, 宋献方, 于静洁, 等. 太行山区典型植被下降水入渗的稳定同位素特征分析[J]. *资源科学*, 2008, 30(1):86-92.
HOU Shibin, SONG Xianfang, YU Jingjie, et al. Stable isotopes characters in the process of precipitation and infiltration in Taihang mountainous region[J]. *Resources Science*, 2008, 30(1):86-92.
- [12] HOEFS J. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:海洋出版社, 2002:185-186.
- [13] SHEPPARD S M F, GILG H A. Stable isotope geochemistry of clay minerals[J]. *Clay Minerals*, 1996, 31:1-24.
- [14] SAVIN S M, EPSTEIN S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34:25-42.
- [15] O'NEIL J R, KHARAKA Y K. Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40:241-246.
- [16] LOWRY R M, FAURE G, MULLET D I, et al. Interpretation of chemical and isotopic compositions of brines based on mixing and dilution, "Clinton" sandstones, eastern Ohio, U S A[J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3:177-184.
- [17] KENDALL C, MCDONNELL J J. Isotope tracers in catchment hydrology[M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1998:80-81.
- [18] 李晖, 周宏飞. 稳定性同位素在干旱区生态水文过程中的应用特征及机理研究[J]. *干旱区地理*, 2006, 29(6):800-816.
LI Hui, ZHOU Hongfei. Application characteristics and mechanism of stable isotope techniques in the study of eco-hydrological progresses in arid regions[J]. *Arid Land Geography*, 2006, 29(6):800-816.
- [19] 任理, 李保国, 叶素萍, 等. 稳定流场中饱和均质土壤盐分迁移的传递函数解[J]. *水科学进展*, 1999, 10(2):107-112.

- REN Li, LI Baoguo, YE Suping, et al. Transfer function approach of chloride travel in saturated soil under steady flow condition[J]. *Advances in Water Science*, 1999, 10(2): 107 - 112.
- [20] JURY W A. Simulation of solute transport using a transfer function model [J]. *Water Resources Research*, 1982, 18: 363 - 368.
- [21] MARKUS W, BRIAN L M, KELVIN J M, et al. How does rainfall become runoff? A combined tracer and runoff transfer function approach [J]. *Water Resour Res*, 2003, 39(11): 1351.
- [22] MALOSZEWSKI P, ZUBER A. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, 1. Models and their applicability [J]. *J Hydrol*, 1982, 57: 207 - 231.
- [23] KIRCHNER J W, FENG Xiahong, NEAL C. Fractal stream chemistry and its implication for contaminant transport in catchments [J]. *Nature*, 2000, 403: 524 - 527.
- [24] 叶自桐. 利用盐分迁移函数模型研究入渗条件下土层的水盐动态 [J]. *水利学报*, 1990, (2): 1 - 9.
- YE Zitong. The utilization of salt transfer function model in studying water-salt movements in soil layers under infiltration [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 1990, (2): 1 - 9.

(上接第 108 页)

- inhibitor, sulfated polysaccharides extracted from sea algae [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 1987, 31: 1524 - 1528.
- [7] MOU H J, JIANG X L, GUAN H S. A κ -carrageenan derived oligosaccharide prepared by enzymatic degradation containing anti-tumor activity [J]. *J Appl Phycol*, 2003, 15: 297 - 303.
- [8] HU X K, JIANG X L, AUBREE E, et al. Preparation and in vivo anti-tumor activity of kappa-carrageenan oligosaccharides [J]. *Pharm Biol*, 2006, 44: 646 - 650.
- [9] 黄祯祥. 医学病毒学基础及实验技术 [M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1990: 661 - 693.
- [10] MOU H J, JIANG X L, LIU Z H, et al. Structural analysis of kappa-carrageenan oligosaccharides released by carrageenase from marine *Cytophaga MCA-2* [J]. *J Food Biochem*, 2004, 28: 245 - 260.
- [11] 于广利. 系列硫酸寡糖的制备及其结构与序列分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004: 101.
- [12] GONZÁLEZ M E, ALARCÓN B, CARRASCO L. Polysaccharides as antiviral agents: antiviral activity of carrageenan [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 1987, 31: 1388 - 1393.
- [13] YAMADA T, OGAMO A, SAITO T, et al. Preparation and anti-HIV activity of low-molecular-weight carrageenans and their sulfated derivatives [J]. *Carbohydr Polym*, 1997, 32: 51 - 55.
- [14] YAMADA T, OGAMO A, SAITO T, et al. Preparation of O-acylated low-molecular-weight carrageenans with potent anti-HIV activity and low anticoagulant effect [J]. *Carbohydr Polym*, 2000, 41: 115 - 120.