

混合重金属 (Cd, Cu, Pb, Zn, Hg) 在厦门 海洋围隔生态系统中的迁移和归宿

李锦霞 杜荣归 张功勋

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

黄志成 R. W. 麦克唐纳 W. K. 约翰逊

(加拿大海洋科学研究所, 悉尼)

摘 要

1985年在厦门港海边水池内采用10m³围隔式生态实验装置研究了两组低浓度的混合重金属的迁移和归宿。溶解态金属浓度最初随袋内颗粒沉降呈指数形式下降, 其去除速率Pb>Hg>Zn>Cu>Cd。其后由生物活动转为颗粒态, Zn在水华期明显地发生了生物转移。27天后Cd和Cu仍主要以溶解态形式存在, Pb和Hg大部分转移到沉降物中, Zn几乎各占一半。袋壁吸附不超过袋内金属的2%。浮游动物与重金属的结合很不稳定。有机质在重金属的迁移转化过程中起重要作用。

由于重金属污染问题受到普遍重视, 科学家们对重金属的海洋生物毒性效应及其在海洋环境中的迁移规律进行了一些探讨。近十年来发展了利用海洋围隔生态系统实验研究污染物的迁移速率和归宿, 为海洋化学研究提供了新颖的手段^[1-7]。

利用海洋围隔生态系统实验进行海洋生物地球化学研究的有北美的受控污染生态系统实验(CEPEX)和英国的Loch Ewe封闭系, 以及美国的海洋生态研究实验室(MERL)等。前二者模拟近海环境, 那里水深数百米, 元素的地球化学行为主要由浮游生物的生命循环控制; 而MERL模拟海湾近岸环境, 底栖生物活动成为水圈作用的重要内容。厦门的围隔生态系统实验有其独特的生态环境和条件。厦门地处亚热带, 厦门港是个相对水层不很深的半封闭形港湾, 受九龙江携带的大量悬浮泥沙及潮汐影响, 无机碎屑及浮游生物对元素的迁移都起重要作用。厦门又是经济特区, 随着工业的发展重金属废物的排放日臻增多。研究重金属进入水体后的迁移和归宿, 以及不同量级重金属对生态环境的影响, 具有特别重要的意义。

本文试图探讨两组低浓度的混合重金属(Cd、Cu、Pb、Zn、Hg)在围隔装置中从水体去除的速率以及悬浮颗粒物和生物活动对痕量重金属迁移的影响, 从而了解重金属进入海洋环境后的去除机制及其归宿。至于重金属对围隔生态系的生态影响, 参见本文^[1]。

一、实验部分

(一) 围隔装置

本文于1987年9月8日收到, 修改稿于1988年4月19日收到

1) MEEE-85, 89. 国际海洋生态围隔实验学术讨论会论文摘要, 1987.

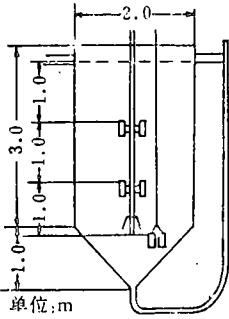


图1 沉降物捕集器在围隔塑料袋中的位置(单位: m)

(二) 添加金属和样品采集

用5个上述塑料袋进行实验, 两个对照袋(C1和C2), 两个低浓度添加袋(M1和M2), 一个高浓度添加袋(M3)。对照袋的海水金属背景浓度及添加袋的金属添加浓度见表1。

表1 袋内海水金属的背景浓度及添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
C1, C2背景值	0.03	0.38	0.02	0.25	0.002
M1, M2添加值	1.0	3.5	0.3	3.5	0.2
M3添加值	5.0	10	1.5	17.5	1.0

实验于1985年4月18日开始, 5月15日结束。试验前一天各袋均灌入 10m^3 海水, 18日往各袋添加营养盐 $\text{NO}_3:\text{SiO}_4:\text{PO}_4$ 为(5:5:0.5 $\mu\text{mol}/\text{l}$)。搅匀后用蠕动泵进行0—3ml积分采样, 分析各袋海水之背景值, 加入混合金属溶液后, 隔1, 3, 5, 8, 11, 14, 17, 20和27天采取水和沉降物样品, 并定期取出袋壁材料挂片。

(三) 样品分析

样品采集后当天在洁净实验室用 $0.4\mu\text{m}$ Nuclepore滤膜减压过滤, 膜上的组分用5ml水洗盐, 于 $50\pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥, 冷却后称重。

溶解态金属, 以吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)/二乙基二硫代氨基甲酸二乙基铵(DDDC)络合、氟里昂TF萃取、稀硝酸反萃取后用石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)测定^[8]。

弱结合颗粒态金属, 用 $0.5\text{mol}/\text{l}$ HCl振荡滤膜24小时, 萃取酸可溶金属, 以GFAAS测定。

强结合颗粒态金属, 提取弱结合态后的残渣用王水和氢氟酸消解, 以GFAAS测定, 颗粒态金属总量, 滤膜上的组分用王水和氢氟酸消解, 以GFAAS测定。

Hg, POC, PON, 叶绿素a及颗粒粒径等数据取自本文1)。

围隔式装置由直径2m, 高3m, 底锥高1米的圆柱形涂复聚乙烯的尼龙编织袋组成。由木筏固定于 $24^\circ 26' 24''\text{N}$ 、 $118^\circ 5' 25''\text{E}$ 岸边水池($20\times 10\times 5\text{m}$)内。池内海水以 $15\text{m}^3/\text{h}$ 与港内海水交换。平潮时用隔膜泵抽取离岸50m、水面下3m的海水 10m^3 注入试验袋内。水池上方用半透明遮阳板档去约50%的光强¹⁾。

袋内水面下1米和2米处用聚乙烯棒支撑互为直角的聚乙烯悬浮物捕集器($\phi 68\times 125\text{mm}$), 3米层捕集器为 $\phi 65\times 150\text{mm}$ 的聚乙烯杯, 如图1所示。棒端系有袋材挂片。

试验期间袋内水化学参数见表2.

表2 试验期间袋内水化学参数范围

参 数	范 围
表层水温 (°C)	17.6—23.5
盐度	20.00—21.92
pH	8.11—8.54
NO ₂ 和NO ₃ (μmol/l)	0.1—25.4
NH ₄ (μmol/l)	0.43—9.5
PO ₄ (μmol/l)	0.00—0.94
Si(OH) ₄ (μmol/l)	21.0—56.5

二、结果和讨论

添加混合重金属的实验目的是考察重金属污染物对厦门海域生态系的生态效应及污染物的迁移和归宿. 由于袋内添加了营养盐, 浮游生物繁殖较快, 对照袋在第8—11天出现水华, M1和M2袋也在同期出现水华, M3袋则延迟了6天. 关于生态系变化情况参阅本文1), 本文着重讨论污染物的迁移和归宿.

(一) 溶解态金属的去除

混合重金属进入水体后, 溶解态金属浓度变化见图2A. 前期浓度变化较快, 后期(除Zn外)变化较慢. 经用不同曲线拟合, 将其分为两个阶段, 前8天和后20天.

头8天特别是最初3天溶解态金属浓度下降很快, 其趋势与悬浮颗粒物的下沉近似(图2A), 可用一级反应动力学描述, 与Wallance等观察到的情形相似^[7]. 计算了前8天各元素和悬浮颗粒的半去除时间(表3). 去除速率依颗粒>Pb>Hg>Zn>Cu>Cd递减. Pb和Hg可认为是颗粒活性元素^[2, 4], 其去除速率可能主要取决于颗粒在水柱中的下沉通量^[9]. 相反, 以溶解态形式为主存在的元素如Cd, 通过离子交换或弱吸附到颗粒上, 受颗粒下沉影响较小, 半去除时间较长.

从图2A看出后20天悬浮颗粒物总量变化不大, Zn可在浮游生物繁殖期明显地发生了生物转移, 而Cd, Cu, Pb, Hg的溶解态浓度变化很小. 看出Zn是生物活性元素, 其余元素在生物转化过程中, 速度较慢, 或处于动平衡状态.

重金属污染物进入围隔水体后, 参与物理化学和生物化学的迁移转化过程, 悬浮颗粒物的吸附作用和生物活动, 都对溶解态金属从水体的去除起重要作用.

(二) 悬浮颗粒物和颗粒态金属的行为

1. 悬浮颗粒物

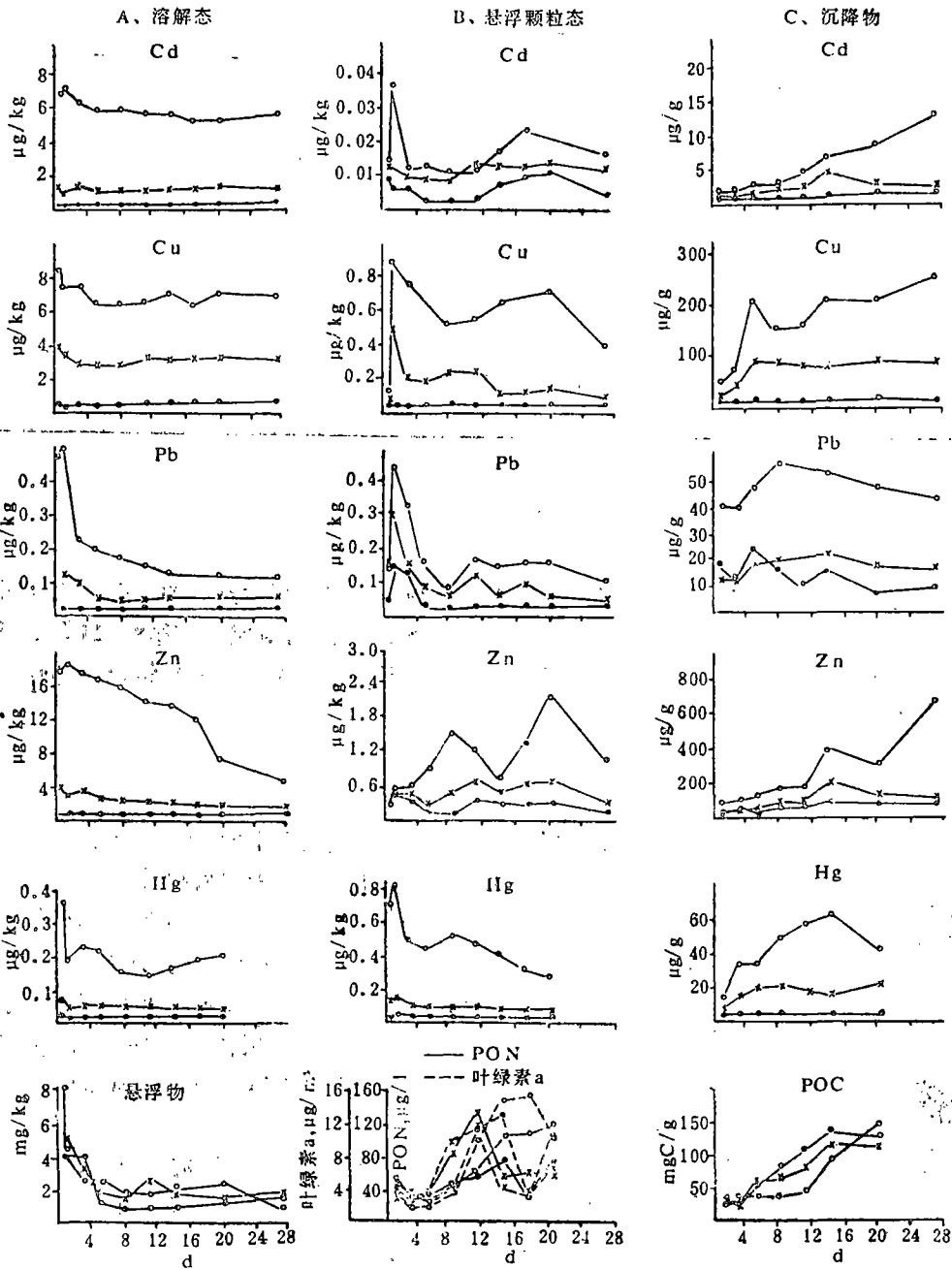


图2 金属浓度随时间变化曲线

—○— C1 —×— M1 —□— M3

表3 溶解态金属和悬浮颗粒在水柱中的半去除时间 $t_{1/2}$ (d)

袋子	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg	颗粒
M1	89	21	5.4	13	6.7	3.4
M2	40	29	5.7	11	14	3.4
M3	30	16	5.8	22	9.0	3.9

$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda_w$, λ_w ——一级反应动力学去除速率常数。

悬浮颗粒量为8mg/kg的海水充入塑料袋后，由于袋内没有水动力因素，缺乏湍流和垂直平流，此外，浮游生物的繁殖加速了悬浮颗粒物的聚集和沉降，悬浮颗粒物总量(TSM)按指数形式下降，后期波动于1—2mg/kg，添加金属离子对TSM无显著影响。

利用沉降物捕集器计算颗粒沉降通量，3m层颗粒沉降通量绘于图3。水体被围隔后头一天颗粒沉降最快，其通量大于40mg/(cm²·d)，以后逐渐降低，5—7天后波动于5—25mg/(cm²·d)。

比较1, 2, 3m层的颗粒沉降量(图4)，并不像想象地按比例增加。1m层捕集量比例最大，可能是浮游生物密集于表层，因1m处的透光度衰减约50%，光合作用主要在此层进行。3m层捕集量比例次之，可能受底部沉降物再悬浮的影响，3m层捕集量远超过悬浮颗粒物减少的计算值，说明袋内有自生颗粒产生，同时，小颗粒的集结^[10]，大气沉降和沉降物再悬浮也对捕集量有贡献。

计算了捕集器的捕集量与水体中减少的颗粒量之比值R，试验的头3天各袋R值在1.2±0.1范围，随着再悬浮的影响，R值增大，但当水华期浮游生物大量繁殖时，R值变为小于1，因此，R值可作为探讨颗粒去除机制的一个参数^[4]。

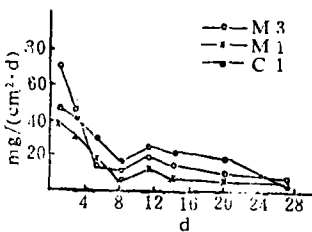


图3 3m层各袋颗粒沉降通量

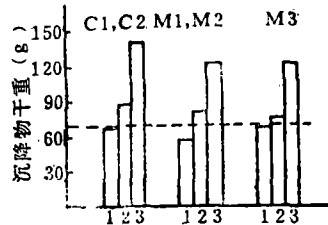


图4 1, 2, 3m层的沉降颗粒量比较
1——1m 2——2m 3——3m
虚线代表颗粒减少的计算值

2. 颗粒组成

为探讨生物活动对颗粒组成的影响，研究了悬浮物和沉降物在不同袋子和不同时期的颗粒有机碳(POC)的变化(图5)。悬浮物中的POC比相应的沉降物中的约高一倍。试验初期袋内有机质含量较低，POC仅占颗粒干重的2—5%；对照袋和添加袋的POC基本相等，到第11天，各袋的POC均明显增大，对照袋出现了水华，POC增大至22%，低浓度添加袋也在同期出现水华，但POC含量比对照袋低些，高浓度添加袋尚未出现水华，POC含量最低。到了第20天，M3袋出现水华，POC含量升高，此期间相应的颗粒粒径变化示于

图6. 试验初期悬浮颗粒物以小于4μm的细小颗粒为主, 试验后期则以8—20μm 的较大颗粒为主.

1, 2, 3m层沉降物中的POC和PON的变化示于图7. 试验末期比试验初期相应的POC和PON含量均高, 1m层又比2, 3m层高, 而C/N比值则由试验初期的10左右降为6左右, 与健康浮游植物的碳氮比值相近.

综合以上所述, 袋内颗粒由试验初期的陆源无机小颗粒为主转为试验后期的以浮游生物为主要来源的、较大粒径的有机颗粒为主, 并且生物活动在上层比下层活跃.

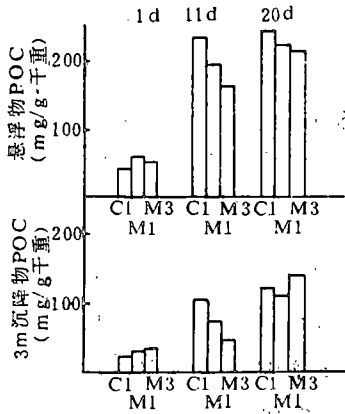


图5 悬浮物和沉降物中POC的比较

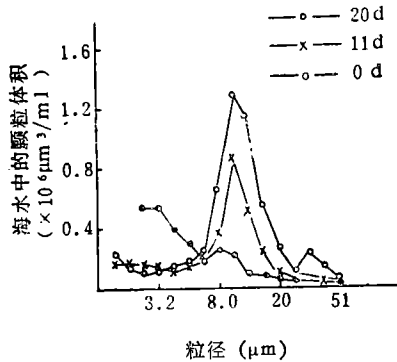


图6 M3袋优势悬浮颗粒的粒径变化

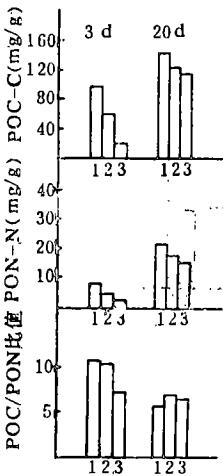


图7 1, 2, 3m层沉降物中 POC和PON的比较
1—1m 2—2m
3—3m

3. 颗粒态金属

水体中悬浮颗粒金属的浓度变化示于图2-B. 添加袋在试验初期出现峰值, 后期略有波动. 高峰表示袋内原有颗粒对溶解态金属的吸附作用, 随着颗粒沉降浓度迅速下降. 而 Zn 则呈现 M 形, 似乎水华期浮游生物对 Zn 有明显的吸附, 恰好与溶解态 Zn 浓度降低相对应.

为了比较金属在颗粒相的富集程度, 引入固液分配系数 K_d 值. K_d 值的大小反映该元素颗粒活性的大小. M3 袋的 K_d 值变化示于图8. K_d 值按 $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 的顺序递减, 与前面计算的溶解态金属从水体中去除的速率顺序一致. Hg 在头几天 K_d 值升高很快, 说明添加的 Hg 很快由溶解态转为颗粒态; Cd 则相反, 添加的 Cd 仍主要以溶解态存在于水体中; Zn 呈现三段不同的斜率, 分别体现了溶解态 Zn 浓度的增加、颗粒吸附沉降和生物转移的过程.

$$K_d = \frac{\text{悬浮物的金属含量}(\mu\text{g}/\text{kg干重})}{\text{溶解态金属浓度}(\mu\text{g}/\text{kg})}$$

3m层沉降物的金属含量及POC含量示于图2C. 添加金属离子后, 有相当部分的金属被吸附到沉降的无机和有机颗粒上, 添加量越大, 沉降得越多, 随着POC含量的增大,

Cd, Cu, Zn, Hg的含量也有增大的趋势, 说明颗粒有机碳对它们有络合转移作用。

当比较悬浮物和1, 2, 3m层沉降物中金属含量时(图9), 发现了非常有趣的现象, Cd, Pb和Zn的含量按悬浮物、1m、2m和3m沉降物的次序递减, 与前面POC也按这个次序递减相一致; 而Cu则相反, 依此次序递增。金属含量的这种有趣变化, 可能是各元素在围隔水体中生物地球化学变化和成岩过程变化的结果。对Cd, Pb和Zn来说, 可能是在浮游生物死亡后, 随着有机物的分解, 在释放一些弱络合基团的同时, 释放部分金属到水体中, 而Cu与浮游生物的结合可能与以上3个元素不同。成岩过程中有机质分解, Cu富集于沉降物中。看来有机质是控制痕量金属在袋内分布的重要因素, 它既可增加某些金属在水中的溶解度, 又可增加另一些痕量金属在颗粒上的分配^[11-13]。关于这方面的机制, 有待于进一步探讨。

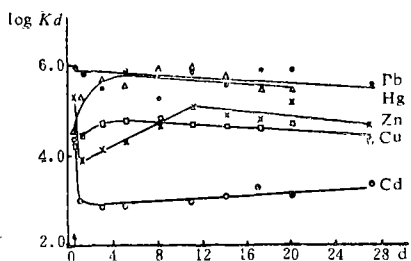


图8 M3袋各元素的固液分配系数Kd随时间变化

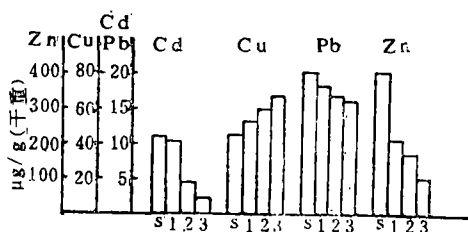


图9 试验末期M1袋悬浮物和各层沉降物中金属含量比较
s——0—3m悬浮物 1——1m 2——2m
3——3m沉层降物

(三) 袋内重金属的收支平衡

试验初期和末期袋内重金属的收支计算列于表4。这里仅包括溶解态、悬浮颗粒态、加入金属、袋壁吸附和沉降颗粒态等。从表4数据可以看出。

1. 袋壁吸附量不超过袋内金属的2%。
2. 两个对照袋内各金属总量在试验末期都比试验初期高, 增加的比例不等, Pb和Zn增加的比例最大, 说明试验期间有重金属的附加来源, 如沾污、大气沉降等。
3. M2袋金属回收率大于100%, 由于试验期间该袋严重倾斜, 底部再悬浮严重, 水体体积变化, 故不能反映正常情况。M1和M3袋操作正常, 回收率波动于50—90%。回收不完全的原因可能是海水渗漏、水体体积变化、元素的挥发以及采样和样品分析误差等。
4. 各金属的主要归宿, 多于80%的Cd和60%的Cu保留在溶解相中; 多于60%的Pb和50%的Hg转移到沉降物中; Zn则几乎各占一半。

根据重金属在袋内的迁移, 试提出重金属进入围隔装置后的迁移途经示意图(图10)。至于归宿何处, 因元素而异。

(四) 浮游动物中的重金属

试验末期袋内浮游动物中(以孔径为202μm的筛网采样)的重金属含量及浓缩因数F

表4 金属的收支计算 (mg)

袋子	金 属	Cd		Cu		Pb		Zn		Hg	
		0d	27d	0d	27d	0d	27d	0d	27d	0d	20d
C ₁	溶解态	0.30	0.34	3.7	4.5	0.13	0.18	2.3	2.5	0.021	0.031
	悬浮颗粒态	0.08	0.03	0.5	0.07	0.69	0.15	3.7	0.4	0.012	0.001
	加入量										
	袋壁吸附		0.01		0.14		0.01		0.1		
	沉降颗粒		0.14		1.75		2.1		9.1		0.028
	总量	0.38	0.52	4.2	6.5	0.82	2.5	6.0	12.1	0.033	0.060
C ₂	溶解态	0.36	0.39	3.9	4.7	0.13	0.11	2.4	2.5	0.035	0.030
	悬浮颗粒态	0.14	0.02	0.5	0.14	0.53	0.16	3.6	0.7	0.023	0.003
	加入量										
	袋壁吸附		0.01		0.13		0.05		0.1		
	沉降颗粒		0.10		1.45		1.9		7.1		0.029
	总量	0.50	0.52	4.4	6.4	0.66	2.2	6.0	10.4	0.058	0.062
M ₁	溶解态	0.35	8.4	3.7	23.4	0.12	0.45	2.7	9.3	0.053	0.27
	悬浮颗粒态	0.12	0.10	0.5	0.6	0.75	0.24	3.8	2.5	0.006	0.32
	加入量	10		35		3.0		35		2.0	
	袋壁吸附		0.03		0.3		0.08		0.2		
	沉降颗粒		0.24		4.1		2.4		18.0		0.93
	总量	10.5	8.8	39.2	28.4	3.9	3.2	41.5	30.0	2.1	1.5
M ₂	溶解态	0.29	11.9	3.5	33.9	0.12	0.42	2.8	9.8	0.031	0.43
	悬浮颗粒态	0.13	0.14	0.6	1.6	0.73	0.35	3.8	3.0	0.006	0.56
	加入量	10		35		3.0		35		2.0	
	袋壁吸附		0.03		0.4		0.09		0.2		
	沉降颗粒		0.25		9.1		2.9		26.1		2.38
	总量	10.4	12.3	39.1	45.0	3.9	3.8	41.6	39.1	2.0	3.4
M ₃	溶解态	0.28	52	3.1	67.3	0.14	1.05	2.3	45	0.037	2.0
	悬浮颗粒态	0.13	0.15	0.5	3.7	0.64	0.90	2.7	10	0.001	2.6
	加入量	50		100		15		175		10	
	袋壁吸附		0.04		1.4		0.14		1.4		
	沉降颗粒		0.57		18.0		5.6		42		4.9
	总量	50.4	52.8	103.6	90.4	15.8	7.7	180	98.4	10	9.5

列于表5. 添加的Cd, Cu, Pb和Zn已转移到浮游动物中. 水体溶解态浓度越高, F 值越小. 浮游动物中的Cd和Zn比投料前悬浮物的金属含量高, Cu和Pb相差不多.

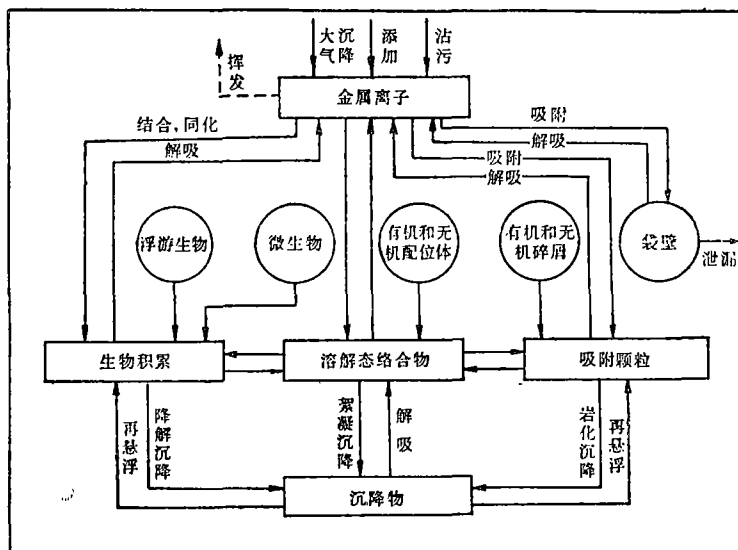


图10 重金属在围隔装置中的可能迁移途径

从半定量的观察看出,在围隔生态系中浮游动物对重金属从水体的去除所占比例很小.

重金属与浮游动物的结合是很弱的, 绝大部分金属容易被稀酸浸取出来, 见表6. 弱结合金属所占百分比按Cd, Zn, Cu, Pb的顺序递减, 并按浮游动物、悬浮颗粒物和沉降物的顺序递减.

表5 浮游动物的重金属含量及其浓缩系数 F

袋 子	Cd		Cu		Pb		Zn	
	$\mu\text{g/g}$	F	$\mu\text{g/g}$	F	$\mu\text{g/g}$	F	$\mu\text{g/g}$	F
C1, C2	4.5	1.5×10^5	29	6.3×10^4	31	2.1×10^6	294	1.1×10^6
M1, M2	7.9	7.9×10^3	105	3.7×10^4	36	8.2×10^5	293	3.3×10^5
M3	21	4.0×10^3	118	1.8×10^4	68	6.4×10^5	353	7.8×10^4
投料前之悬浮颗粒	0.64	2.1×10^4	32	9.1×10^4	39	2.8×10^6	112	4.7×10^5
大洋 [14]	0.19—54		3—26				21—400	

$$F = \frac{\text{浮游动物的金属含量 } (\mu\text{g/kg干重})}{\text{水体溶解态金属浓度 } (\mu\text{g/kg})}$$

表6 试验末期各种颗粒物中弱结合金属百分比之比较 (%)

颗 粒 物	袋 子	Cd	Cu	Pb	Zn
浮 游 动 物	C1	87	72	42	75
	M1	95	66	55	81
	M3	96	93	75	93
悬 浮 物	C1	65	54	31	60
	M1	83	66	45	72
	M3	85	73	67	70
沉 降 物	C1	73	49	27	53
	M1	80	53	34	63
	M3	39	53	54	60

三、结 论

1. 利用10m³围隔式生态系实验装置进行痕量金属污染动力学研究是可行的, 是研究污染物的迁移和机制的良好工具。

2. 混合重金属进入围隔水体后, 最初几天随着体系中原来存在的颗粒的沉降, 溶解态金属浓度呈指数形式下降, 去除速率按Pb, Hg, Zn, Cu, Cd的顺序递减, 它们在水柱中半去除时间分别为, Pb 5.4—5.8天; Hg 6.7—14天; Zn 11—22天; Cu 16—21天; Cd 30—89天。而悬浮颗粒为3.4—3.9天。随后在生物活动影响下, 溶解态Zn的浓度继续下降, 水华期Zn有生物转移; Cd, Cu, Pb和Hg的浓度变化不大。投入金属离子27天后, 80%以上的Cd和60%以上的Cu仍保留于溶解相中, 多于60%的Pb和50%的Hg转移到沉降物中, 而Zn则几乎各占一半。

3. 有机质对重金属在颗粒相和溶解相间的分配和相互作用起重要作用。Cd, Pb, Zn和Cu在悬浮物、1m, 2m, 3m层沉降物中含量变化趋势的不同反映了重金属在海洋生物地球化学循环中的复杂变化, 有待进一步深入探讨。

本课题由国家海洋局和加拿大国际发展研究中心联合资助。侯舒民等为设施的安装, 许建中等为洁净实验室的建设做了大量工作, 向他们表示衷心感谢。1m和2m层的POC和PON数据由厦门大学洪华生和郭劳动提供, 谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Topping, G., H. L. Windom, Biological transport of copper at Loch Ewe and Saanich Inlet: Controlled ecosystem pollution experiment, *Bull. of Marine Science*, 27 (1977), 1: 135—141.
- [2] Sant'schi, P. H. *et al.*, The fate of trace metals in Narragansett Bay, Rhode Island,

- radiotracer experiments in microcosms, *Est. & Coast. Mar. Sci.*, 10 (1980), 6, 635—654.
- [3] Santschi, P. H., Application of enclosures to the study of ocean chemistry, *Marine Mesocosms, Biological and Chemical Research in Experimental Ecosystems*, ed. by G. D. Grice and M. R. Reeve, Springer-Verlag, New York, 1982, 63—80.
- [4] Santschi, P. H. *et al.*, The fate of particles and particle reactive trace metals in coastal waters: radioisotope studies in microcosms, *Trace Metals in Seawater*, ed. by C. S. Wong *et al.*, Plenum Press, New York, 1983, 331—349.
- [5] Hunt, C. D. *et al.*, Controlled marine ecosystems—a tool for studying stable trace metal cycles: long-term response and variability, *Marine Mesocosms*, ed. by G. D. Grice *et al.*, Springer-Verlag, New York 1982, 111—122.
- [6] Kremling, K. *et al.*, Studies on the pathways and effects of cadmium in controlled ecosystem enclosures, *Marine Biology*, 48 (1978), 1—10.
- [7] Wallace, Jr, G. T. *et al.*, The biogeochemical fate and toxicity of Hg in controlled experimental ecosystems, *Est. Coast. & Shelf Science*, 15 (1982), 151—182.
- [8] 李锦霞等, APDC/DDDC 氟里昂萃取无焰原子吸收分光光度法测定海水中痕量重金属, *环境科学*, 7 (1986), 6, 75—79.
- [9] Amdurer, M. *et al.*, Radiotracers in studies of trace metal behavior in mesocosms: advantages and limitations, *Marine Mesocosms*, ed. by G. D. Grice, *et al.*, Springer-Verlag, New York, 1982, 81—96.
- [10] Lal, D., Comments on some aspects of particulate transport in the oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49 (1980), 520—527.
- [11] Morel, F. M. M. *et al.*, Trace metals and plankton in the oceans: facts and speculations, *Trace Metals in Seawater*, ed. by C. S. Wong *et al.*, Plenum Press, New York, 1983, 841—869.
- [12] Hong, H. S., D. R. Kester, Characteristics of metal-particle association in MERL mesocosms experiments, *Ph. D. Thesis*, University of Rhode Island, 1984, 27.
- [13] Kuiper, J., Ecotoxicological experiments with marine plankton communities in plastic bags, *Marine Mesocosms*, ed. by G. D. Grice, *et al.*, Springer-Verlag, New York, 1982, 181—193.
- [14] Collier, R., Edmond, J., The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter, *Prog. Oceanog.*, 13 (1984), 113—199.