

海口湾海水重金属的行为特征*

陈 春 华

王 正 方

吕 海 燕

(海南省海洋开发规划设计研究院, 海口 570203)

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012)

摘 要 本文对海口湾溶解态铜、铅、锌、镉进行了测定。铜的变化范围为: 0.47~1.16 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 平均值为0.78 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 铅的变化范围为: 0.94~2.36 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 平均值为1.36 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 锌的变化范围为: 1.28~4.83 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 平均值为3.14 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 镉的变化范围为: 0.005~0.072 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 平均值为0.030 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。Cu、Zn的溶解态含量在龙昆路生活污水排污沟口、秀英工业排污沟口及海甸溪口的测站相对较高, Pb、Cd溶解态含量较低, 湾内各站平面分布较为均匀。它们的溶解态含量垂直变化趋势为: Cu、Pb、Zn底层大于表层, 而Cd表层大于底层。对Cu、Pb、Zn、Cd的颗粒态含量也进行了测定, 指出海口湾海水中的颗粒物对重金属的净化起一定作用。对铜的溶解态中的强络合态和不稳态铜也进行了研究, 强络合态占总溶解态的比例均在85%以上, 对生物起毒性作用有关的不稳态铜含量很低, 均小于5 nmol/dm^3 , 表明目前海口湾海水中的重金属铜不会对生物生长产生影响。

关键词 海口湾 海水 重金属 行为特征

1 引言

由于工业废水、废渣、废气的排放及酸雨的影响, 进入江、河、湖并最终流入海洋, 海水中金属的负荷增加了。因此, 人们日益关注重金属对海洋生态环境影响的研究^[1~3]。重金属进入海洋后, 它们的变化、迁移、转化和归缩, 都是海洋环境科学研究中所关心的问题^[4]。海水中含有多数能与重金属生成络合物的配位体, 包括无机的(如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NH_3)等和有机的(如氨基酸、多肽、人造络合剂、腐植酸等)配位体。它们在决定海水中重金属的存在形态方面起着重要作用。海水中存在的重金属各种形态对海洋生物所起的作用是不同的, 许多研究者认为上述金属的颗粒态及溶解态中的强络合态对生物的毒性很小, 真正对生物起毒性作用的是不稳态^[1~3,5]。海口湾是海南省重点海域, 近年来每年进行3航次的常规污染监测, 但对重金属在湾内的行为未作过研究, 本研究工作无疑是很有意义的。

本文于1996-07-12收到, 修改稿于1996-10-17收到。

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 49466014)。

第一作者简介: 陈春华, 男, 33岁, 高级工程师, 博士, 从事海洋环境化学研究。

2 采样与分析方法

1996年4月27日在海口湾布设了17个大面表层水质监测点,2号站和9号站进行表、底采样. 12号站、16、17号站及10号站分别为秀英工业排污沟口、龙昆路生活污水排污沟口和海甸溪口的测站. 具体站点布设如图1所示. 用洁净聚乙烯瓶直接采集海水样品,将水样分成2份,第1份立即用 $0.2\ \mu\text{m}$ 的Nuclepore膜过滤,滤液加优级纯 HNO_3 使 $\text{pH}<2$,于聚乙烯瓶中保持;第2份水样为原样,用于测定表观铜络合容量和条件形成常数,其中部分原样取其 $30\ \text{cm}^3$,加优级纯 HNO_3 ,使 $\text{pH}<2$,用以测定总量和颗粒态含量.

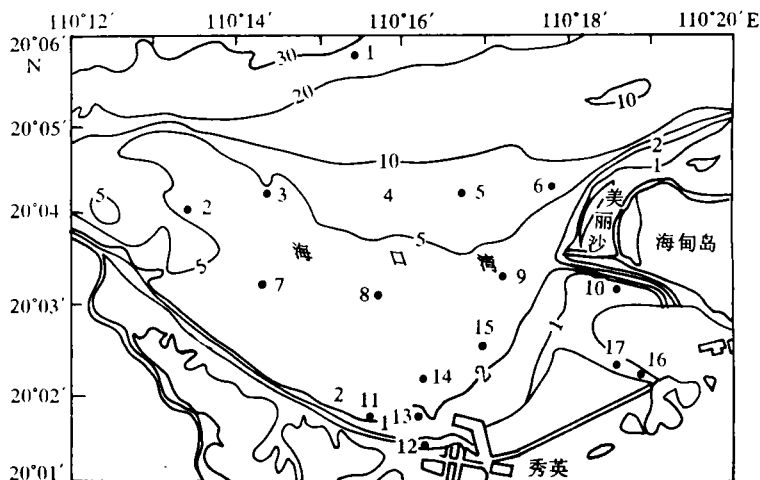


图1 海口湾海域重金属调查站位

Cu、Pb、Cd的水样经APDC-MIBK提取后,用PE3030火焰石墨炉原子吸收分光光度计测定;Zn用美国PE3030火焰原子吸收分光光度计测定.我们将未过滤酸化的分析结果为总量,过滤后酸化水样的分析结果为溶解态量,颗粒态即为总量与溶解态量之差.表观铜络合容量和条件形成常数的测定方法是:在6只按规定洗净并烘干的石英烧杯中,取 $20\ \text{cm}^3$ 海水样品,加不等量标准铜离子使其浓度分别为3、6、9、12、15、 $18\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$,放置平衡12 h,在半微分极谱仪上分别得到各浓度样的峰高 i_p ,得出络合滴定曲线,从该曲线后半部分的直线部分求出游离铜含量,以 C_{Cu}/C_{CuL} 对 C_{Cu} 作图为一一直线,从该直线的截距和斜率得到表观铜络合容量和条件形成常数.

3 海口湾海水的溶解态Cu、Pb、Zn、Cd

3.1 溶解态Cu、Pb、Zn、Cd的平面分布

海口湾海域各测站的溶解态Cu、Pb、Zn、Cd和S的监测结果如表1所示.

由表1的监测结果统计,海口湾各测站溶解态铜的变动范围为 $0.47\sim 1.16\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $0.78\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$;溶解态铅的变化范围为 $0.94\sim 2.36\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $1.36\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$;溶解态锌的变化范围为 $1.28\sim 4.83\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $3.14\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$;溶解态镉的变动范围为 $0.005\sim 0.072\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $0.030\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$.因海口湾水交换相当强,据计算潮流所引起一天

表1 海口湾溶解态 Cu、Pb、Zn、Cd 的调查结果

站号	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Zn/ $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	S
1	0.47	1.01	2.71	0.072	32.590
2	0.54	1.34	1.82	0.028	32.410
3	0.71	1.02	3.72	0.059	32.596
4	0.60	1.34	2.89	0.020	32.459
5	0.89	1.24	2.77	0.038	32.606
6	0.93	1.21	2.36	0.060	31.532
7	0.596	1.91	2.07	0.037	32.526
8	0.62	1.19	4.66	0.019	32.446
9	0.587	0.94	2.30	0.52	32.467
10	0.995	1.44	4.60	0.021	29.481
11	0.82	1.41	1.95	0.007	32.479
12	1.00	1.21	3.78	0.011	32.334
13	0.86	2.16	2.25	0.016	32.413
14	0.63	1.21	2.24	0.026	32.206
15	0.79	2.36	2.42	0.005	32.340
16	1.16	1.76	4.84	0.026	17.150
17	1.03	0.42	6.02	0.012	30.509

的海水交换率为20.8%，海水交换周期为10 d，即在10 d内海口湾海水可被交换一次。所以湾内各测站 Cu、Pb、Zn、Cd 的监测值变化不大，平面分布较为均匀。

排入海口的 Zn、Cu 含量要高于湾内的各测站，Zn 在秀英工业排污沟口的12号站为 $3.78 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，龙昆路生活污水排污沟口16号站为 $4.84 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，17号站为 $6.02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，海甸溪口的10号站为 $4.60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，均高于各测站的平均值 $3.14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ；Cu 在秀英工业排污沟口的13号站测值为 $1.03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，附近各测站随距离增加递减，在龙昆路生活污水排污沟口的16号和17号站测值分别为 $1.16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 和 $1.03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，在海甸溪口的10号站为 $0.995 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，也均高于各测站的平均值 $0.79 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。溶解态 Pb、Cd 在入海口的各站都低于湾内各站测值，Cd 在秀英工业污水排污沟口的测值为 $0.012 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，在海甸溪口的10号站为 $0.021 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，均低于各测站的平均值 $0.034 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ；Pb 在秀英工业排污沟口的12号站测值为 $1.21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，龙昆路生活污水排污沟口的17号站为 $0.42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，也均比平均值 $1.36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 低。王正方曾有报道，镉表现在河口低盐区溶解态镉明显地迁移，含量较低，而当盐度较高时溶解态镉明显增加^[6]，上述镉在海口湾的行为正好支持了该观点。针对海口湾海水的 Pb 来说似乎也存在与 Cd 类似的在海口湾表现的行为特征。Cd、Pb 在海口湾表现出的行为特征在理论上也不难理解，溶解态 Cd、Pb 是通过 $0.2 \mu\text{m}$ 的 Nuclepore 膜过滤测试的，入海口海水悬浮物含量很高，尤其在生活污水沟口颗粒物含有有机物，更增加了 Cd、Pb 的吸着，溶解在水体中的 Pb、Cd 大部分转移在颗粒物上未被测出，而出现 Pb、Cd 在入海口各站较湾内各测站浓度反而低的现象。

关于微量元素在海洋中的分布近年来进行大量研究工作，由于采样分析方法不一，取得

表2 不同海区溶解态 Cu、Pb、Zn、Cd 的监测结果 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)

海区	Cu	Pb	Zn	Cd
海口湾	0.79	1.36	3.14	0.034
东海黑潮	0.69	0.25	2.13	0.068
长江口	1.62	0.47	4.09	0.180
珠江口	1.20	1.00	7.50	0.120
太平洋	0.042	0.014	1.4	0.001

的结果也成数量级的变化,目前随着防沾污技术的提高,对海水中重金属的监测结果也越来越接近海水中的真实值.表2列出了本次调查和近年来文献报道^[7,1]的不同海区的监测结果.

由表中所知,海口湾溶解态 Cu、Zn、Cd 的含量均低于长江口和珠江口,是由于长江口和珠江口比海口湾具更多的陆源污染物排放,但比大洋水和黑潮水稍

高,表现了海口湾仍具近岸水的特性.

3.2 溶解态 Cu、Pb、Zn、Cd 的垂直变化

由于海口湾内水深在小于10 m 的范围内,我们只对2号站和9号站进行了表、底层的采样分析,测定结果如表3所示.由表中所知,溶解态 Cu、Pb、Zn 的含量均是底层大于表层,其原因是海口湾海水在采样时间悬浮物含量较高,由于颗粒物的沉降作用,底层悬浮物含量相对于表层高,颗粒物及海底沉积物上吸着的 Cu、Pb、Zn 存在吸着和溶出的平衡.但 Cd 均是表层大于底层,可能是 Cd 向悬浮物转移时特别明显或者在颗粒物上的吸着作用特别强所致,这与文献 [6] 报道的结论相类似.

表3 溶解态 Cu、Pb、Zn、Cd 的表、底层变化 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)

站号	层次	Cu	Pb	Zn	Cd
2	表	0.54	1.34	1.82	0.028
	底	0.68	2.82	2.07	0.010
9	表	0.587	0.94	2.30	0.052
	底	0.693	2.31	2.70	0.014

4 海口湾海水 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态分析

4.1 海口湾海水 Pb、Zn、Cd 的形态

表4列出所测各站颗粒态和溶解态 Pb、Zn、Cd 的含量.

表4 海口湾 Pb、Zn、Cd 颗粒态和溶解态含量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)

项目	4号站		12号站		13号站		14号站		16号站	
	颗粒态	溶解态	颗粒态	溶解态	颗粒态	溶解态	颗粒态	溶解态	颗粒态	溶解态
Pb	0.57	1.34	0.121	1.21	0.112	2.16	0.489	2.36	0.42	1.74
Zn	0.41	2.89	0.76	3.78	0.24	2.25	1.65	2.42	9.17	4.84
Cd	0.008	0.020	0.003	0.011	0.005	0.016	0.014	0.005	0.01	0.026

由表中看出,在龙昆路生活污水排污口的16号站重金属总量相对较高,其含量为: Pb——2.16 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, Zn——14.01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, Cd——0.036 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 颗粒态所占百分数为: Pb——19%, Zn——65%, Cd——28%. 在湾内的4号站重金属总量为 Pb——1.91 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, Zn——3.30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, Cd——0.028 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 颗粒物所占百分数为 Pb——30%, Zn——12%, Cd——

28%。可见，由于海水中的颗粒物吸附重金属沉降于海底的转移作用及水交换作用，使湾内时 Pb、Zn、Cd 的总量均减少了，Pb、Zn、Cd 的变化率分别为 12%、82%、22%。物理交换引起的浓度变化对 Pb、Zn、Cd 是均等的，可知由颗粒而引起的转移程度 $Zn > Cd > Pb$ 。所以海水中的颗粒物对 Pb、Zn、Cd 的净化是起一定作用的。

4.2 海口湾铜的形态分析

从总体上看铜的形态分为颗粒态和溶解态，溶解态又可分为强络合态和不稳态。这里针对龙昆路生活污水排污沟口的 16 号站和湾内的 4 号站进行铜的形态分析。笔者对海水中有有机物与铜 1:1 络合的模型进行了合理性分析^[5]，强络合态和不稳态铜含量由该络合模型及所测得的表观铜络合容量 (ACC_{Cu}) 和条件形成常数 (K_c) 求得^[5]，计算公式为

$$\frac{C_{Cu}}{C_{CuL}} = \frac{C_{Cu}}{ACC_{Cu}} + \frac{1}{K_c \cdot ACC_{Cu}}, \quad (1)$$

式中， C_{Cu} 为不稳态铜含量， C_{CuL} 为强络合态含量， $C_{CuL} = C_{TCu} - C_{Cu}$ 。4 号站测得的 $ACC_{Cu} = 320.2 \text{ nmol/dm}^3$ ， $K_c = 1.42 \times 10^8$ 。计算得到的铜的各形态列于表 5 中，各形态所占的百分比如图 2 所示。

由表 5 和图 2 所知，龙昆路生活污水排污沟口的 16 号站颗粒态铜含量及所占的百分数比湾内 4 号站高，其原因是在该生活污水排污沟口水体中的颗粒物含较高的有机物，对铜有相对较强的吸着作用。在溶解态铜中强络合态和不稳态含量在湾内的 4 号站和龙昆路排污沟口的 16 号站也存在明显的差别。所测得的能与铜络合的那部分有机物含量，即 ACC_{Cu} ，16 号站为 320.20 nmol/dm^3 ，4 号站为 166.4 nmol/dm^3 ，说明海口湾有机物含量是很高的，16 号站要比 4 号站高一倍，所以强络合态含量 16 号站大于 4 号站，且均很高，均占溶解态的百分数大于 85%，不稳态铜 16 号站小于 4 号站。

铜的各种形态中不稳态铜才对生物产生致毒^[5]。强络合态由于不易被生物吸收积累对生物的毒性很小或无毒。颗粒态铜由于沉降向沉积物转移，对生物毒性起得作用也不大。有报道使一种硅藻重毒致死不稳态铜的浓度

值为 $0.32 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ^[6]。海洋中每一种生物都是海洋生态体系中的一个环节，一旦其中的一个环节出问题就会影响整个生态系，所以应该选择使各种生物致毒的最低值作为限制值，才能维持原有的生态平衡。这里不妨引用该浓度作为海洋生物不稳态铜浓度的限制值。4 号站和 16 号站的不稳态铜浓度分别为 0.087 和 $0.026 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ，均低于该限制值，说明海口湾海域的重金属铜对生物不存在影响。

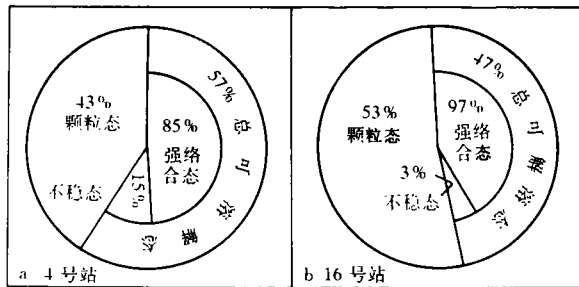


图2 各种形态铜占总铜的百分数

表5 海口湾海水铜各形态含量 ($\mu\text{g/dm}^3$)

站号	总铜	颗粒态	溶解态	强络合态	不稳态
4	1.048	0.452	0.596	0.509	0.087
16	2.500	1.337	1.163	1.137	0.026

4.3 铜的形态及有关铜水质标准制定的讨论

海水中的铜以多种形态存在,在制定铜的水质标准时必须明确铜的衡量形态.在诸多形态中不稳态铜对海洋生物的毒性起直接作用,所以理论上确定不稳态作为铜的衡量形态既直观又合理.从本文的测定结果看不稳态铜含量很低,海口湾海域均小于 $0.32 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,但目前的实验手段很难测出,存在局限性.用总溶解态作为铜的衡量形态既能用目前的实验手段得到,又可与对生物致毒相关的不稳态铜联系起来,即总溶解态的标准限制值可从不稳态的限制值通过络合模式估算确定.将本文所引用不稳态铜的限制值代入式(1),得到总溶解态铜为 $7.42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,略低于I类水质标准的限制值 $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,说明该标准是合理的.看来用溶解态作铜的衡量形态是合适的.实际上目前的水质标准中还不明确铜的衡量形态,对铜的分析测定方法又不统一,在水质分析时造成混乱.如果直接用“酸化-原子吸收法”或“酸化-阳极溶出伏”测定海水样品,其测定结果为有毒的与无毒的形态混合的“溶解态”无法真实反映水质状况.顾宏堪在他的研究中曾指出:游离铜占总铜的比例较小,即使是对经 $0.3 \mu\text{m}$ 膜滤的河口水作酸化处理,也会使通过滤膜的无毒的微粒铜与有机络合铜等溶解转化为离子铜,而误以为河口水本底 Cu^{2+} 含量高,生物毒性高^[8].例如用酸化水样的方法测定长江等河口的 Cu^{2+} ,其表观浓度偏高,生物应受到毒害,然而生态都是正常的,问题就在于测定结果中包含了酸化转化来的无毒Cu,实际上长江口水游离铜还在自然本底浓度.因此,在制定铜的水质标准时除了要明确铜的衡量形态外,还需规范对所确定衡量形态统一的测试手段.

5 结语

通过本文对海口湾Cu、Pb、Zn、Cd的研究得出以下结论:

5.1 海口湾溶解态铜的变化范围为 $0.47 \sim 1.16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $0.78 \mu\text{g}/\text{dm}^3$;Pb的变化范围为 $0.94 \sim 2.36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $1.36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$;锌的变化范围为 $1.28 \sim 4.83 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $3.14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$;镉的变化范围为 $0.005 \sim 0.072 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,平均值为 $0.030 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.它们在湾内的平面分布较为均匀,但在入海排污口溶解态铜,锌含量较湾内高,而铅、镉含量较湾内低.

5.2 海口湾各测站溶解态Cu、Pb、Zn含量均为底层大于表层,但溶解态镉却是表层大于底层.

5.3 对Pb、Zn、Cd的形态分析表明颗粒物吸附Pb、Zn、Cd向海底沉降转移,而达到一定程度的净化,其转移程度 $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$.

5.4 对铜的形态分析表明溶解态铜中的强络合态占比率很高,为85%以上.对生物致毒有关的不稳态含量相当低,湾内4号站仅为 $0.41 \text{ nmol}/\text{dm}^3$,未超致毒限制值.说明目前海口湾海水中的重金属铜对海洋生物不存在影响.

5.5 通过对铜的形态分析,在制定铜的海水水质标准方面得出启示,在制定铜标准时应规定铜的衡量形态,并规范所确定衡量形态统一的测试手段.

参考文献

- 1 朱卓洪等,珠江河口铜、铅、锌、镉和镉对单细胞藻类生长的影响.热带海洋,1992,11(2):31~37
- 2 孙秉一,史致丽,崔红.铜对三角褐指藻(*Phaeodactylum tricoratum*)的毒性.青岛海洋大学学报,1990,20(4):

9~17

- 3 Sunda W, Guillard R R L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.*, 1976, (34): 511~529
- 4 王正方. 长江口海域铜的地球化学初步讨论. *地球科学*, 1993, (1): 90~96
- 5 陈春华. 东海黑潮海域海水的表观铜络合容量. *海洋通报*, 12(3): 37~43
- 6 王正方, 大山准一. 日本以南西北太平洋溶解态铜、镉和镍的垂直剖面的讨论. *海洋学报*, 1994, 16(2): 70~77
- 7 Wang Zhengfang. Analysis of Cu, Cd, Co and Ni in surface water of the Kuroshio area in the East China Sea. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1992, 10(3): 223~230
- 8 顾宏堪. 河口水 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的分析、形式、分布、毒性与生态环境. *海洋与湖沼*, 1996, 27(3): 336~339

Behavior features of heavy metals in the Haikou Bay waters

Chen Chunhua,¹ Wang Zhengfan,² Lü Haiyan²

1. *Hainan Ocean Exploitation Plan and Design Research Institute, Haikou 570203*

2. *Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012*

Abstract— Dissolved Cu, Pb, Zn and Cd in the Haikou Bay waters were measured to be respectively in the range concentrations of 0.47~1.16 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 0.94~2.36 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 1.28~4.83 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ and 0.005~0.072 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; with respectively average values of 0.78 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 1.36 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 3.14 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ and 0.03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dissolved Cu and Zn concentrations are relatively high at the stations near the Longkun Road Outfall for domestic sewage, the Xiuying Outfall for industry waste water and Haidian Island estuary, but dissolved Pb and Cd concentrations are low in these stations. The values in other stations are comparatively homogenous. Vertical dissolved Cu, Pb and Zn concentrations at the bottom layer are higher than those at the surface layer, but dissolved Cd concentration appears to be on the opposite. The measurement results of Cu, Pb, Zn and Cd in suspended particles show that particulate matters in the Haikou Bay seawater play a role in purifying heavy metals. The study on strong complexed form and non-labile form of dissolved copper shows that the ratio of strong complexed form and dissolved form is about 85%, and non-labile form is very low with a value lower than 5nmol/dm³. Therefore, copper in the Haikou Bay seawater can not cause influence on marine organisms.

Key words Haikou Bay, seawater, heavy metal, behavior feature