

中国近岸部分海域海水中金属络合配位体浓度的研究

刘春颖¹, 张正斌¹, 张安慧¹, 郭博书¹, 宫海东¹, 刘莲生¹

(1 中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学研究所, 山东 青岛 266003)

摘要: 采用阳极溶出伏安法对黄河口、青岛近海、大亚湾和南海海域海水中的金属络合配位体的浓度进行了测定, 同时探讨了其分布规律与相关参量的关系. 结果发现: 南海海域海水中的金属络合配位体的浓度稍高于其他 3 个海域, 且都明显高于大洋水的浓度; 在微表层存在富集现象; 在垂直分布上表层最大, 然后随深度增加而降低, 在底层有较大值; 各海域配位体的性质呈复杂性; 铜的络合配位体浓度大于镉和铅; 总的来说与世界其他海域的分布规律是一致的. 同时发现铜络合配位体浓度与 BOD(生化需氧量)、COD(化学需氧量)、DOC(溶解有机碳)及黏度存在显著的正相关性.

关键词: 金属络合配位体浓度; 中国近岸海水; 分布规律; 相关性

中文分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 0253-4193(2005)02-0054-09

1 引言

重金属的化学形态直接决定着它们的生物地球化学循环过程、生物活性和对环境的毒性效应^[1-5]. 重金属通过与有机和无机配位体的络合作用来减少或消除对水体生物的毒性. 所以, 通过测定水体的金属络合配位体的浓度和稳定常数, 可以衡量该水体的重金属污染情况. 水中溶解有机质的量是控制游离重金属浓度的重要因素, 因而金属络合配位体的浓度也是环境容量的一个重要指标. 针对太平洋近北极“高营养低生产力(HNLC)”现象所提出的“铁限制假设”, 有研究者认为是还未弄清楚所谓的“真正”无机态铁的本质, 所以通过测定天然海水中铁的络合配位体的浓度, 确定“真正溶解态”的、对生物生长起作用的铁的含量并不如原来估计的多, 约 50%~90% 为胶体态. 因此, 金属络合配位体的浓度一直是海洋化学的重要研究内容.

已知研究天然水中重金属的络合配位体浓度的

方法有两类: 其一是向水体中加入过量的金属离子. 测定所生成的金属络合物([ML]), 方法有溶解度法、离子交换法、螯合树脂法和渗析法等; 其二是测定游离金属离子浓度, 也就是用金属离子滴定水体中的配位体, 方法有生物响应法、伏安法、离子选择电极法和荧光猝灭法等. 其中离子交换法和伏安法在测定天然水体中重金属络合配位体的浓度方面应用得比较广泛. 阳极溶出伏安法在 20 世纪 80 年代因其操作简单、反应灵敏、所需样品少而得到广泛使用. 1984 年 van den Berg 提出的阴极溶出伏安法是目前最为灵敏的金属络合配位体的浓度测定方法, 在 20 世纪末得到了广泛的应用. 在金属络合配位体浓度测定时常用络合能力强的铜, 此外还有铅、镉、锌等.

曾有研究者对中国近海的典型海域进行过个别研究, 但系统地研究中国近海海域海水中金属络合配位体浓度尚未见报道. 本文对黄河口、青岛近海、大亚湾和南海海域海水中的金属络合配位体浓度的

收稿日期: 2003-11-24; 修订日期: 2004-10-22.

基金项目: “九五”国家攻关项目子课题(97-926-04-03); 国家自然科学基金项目(40076020; 40376022); 高等学校博士点基金(20030423007); 中国科学院特别支持项目(KZ95F-04-04-04).

作者简介: 刘春颖(1972—), 女, 上海市崇明人, 讲师, 在读博士生, 从事海洋化学研究. E-mail: chunyingliu@163.com

含量、分布规律及与其他参数的相关性进行系统的研究, 并与已有报道的中国其他海区和世界其他海区海水中的金属络合配位体的浓度进行对比研究.

2 实验部分

2.1 样品的采集

青岛近海和大亚湾的水样分别于 2001 年 9 月和 1999 年 10 月采集, 采集到表层(海面下约 25 cm 处)和微表层水样, 表层用一个 5 dm³ 直立式有机玻璃采水器采集, 微表层用平板玻璃法采集^[6]. 具体海况见表 1 和 2. 南海水样是 1986 年在南海北部采集

(站位是: 540, 130, 361), 由郭博书测定. 黄河口的水样是 1985 年采集测定的, 取了两个站位 T₅(37°40'N, 119°20'E) 和 T₈(38°14'N, 120°07'E). 具体采样站位图见图 1~ 3. 采集的海水样品在洁净环境里先用 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤, 滤液装于聚乙烯瓶中, 用于测定金属含量的滤液加 2 mol/dm³ 的硝酸酸化到 pH 约为 1.5, 用于测定金属络合配位体的浓度的滤液不需要加任何试剂冷冻保存, 用于测黏度的滤液用玻璃瓶盛装. 测定 DOC(溶解有机碳)所需的样品采集后, 用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤, 加入 2% HgCl₂ 固定后, 放入玻璃瓶中, 密封.

表 1 2001 年 9 月青岛近岸采样海况

站位	位置	水深/m	盐度	碱度	pH	风速/m·s ⁻¹
1	35°59.47'N, 120°23.24'E	31.0	30.98	2.36	8.18	0.4
2	35°56.88'N, 120°37.30'E	33.4	31.14	2.36	8.17	4.9
3	35°54.13'N, 120°46.48'E	32.4	31.15	2.36	8.16	7.3
4	35°46.69'N, 120°50.14'E	33.8	31.20	2.36	8.17	6.3
5	35°51.96'N, 120°55.00'E	34.4	31.19	2.36	8.18	3.6
6	35°57.98'N, 120°55.06'E	32.7	31.17	2.35	8.20	4.4
7	36°04.05'N, 120°54.71'E	31.5	31.02	2.35	8.17	1.9
8	35°58.44'N, 120°50.17'E	31.6	31.10	2.36	8.18	6.2
9	35°59.92'N, 120°40.32'E	33.4	31.00	2.38	8.18	5.8

表 2 1999 年 10 月大亚湾采样海况

站位	位置	水深/m	温度/°C	碱度
1-3	22°26.15'N, 114°37.97'E	9	28.40	34.30
1-4	22°25.39'N, 114°38.71'E	10	29.00	32.99
4-1	22°35.28'N, 114°32.49'E	8	29.10	30.62
5-1	22°35.62'N, 114°33.02'E	8	31.60	31.06
8	22°40.53'N, 114°32.53'E	7	28.68	29.71
9	22°40.02'N, 114°40.03'E	7	27.80	30.98
11	22°46.04'N, 114°42.92'E	8	28.30	29.83
3-1	22°33.90'N, 114°31.36'E	5	28.90	29.56
3-3	22°33.90'N, 114°31.22'E	3	28.80	29.65

2.2 样品分析

2.2.1 金属络合配位体的浓度的测定

金属络合配位体的浓度采用阳极溶出伏安法(ASV)测定. 所用电化学极谱仪由三电极构成: 工作电极是悬汞银电极, 参比电极是 Ag/AgCl, KCl(饱和溶液), 辅助电极是铂电极; 另外还有一个搅拌棒. 铜络合配位体的浓度测定时, 富集、起始和终止

电压分别是 -0.9, -0.9 和 -0.005 V; 而富集、静止和清洗时间分别是 100, 15 和 30 s. 取 10 cm³ 海水样品, 用 10 mm³ 5.0 mg/dm³ 的铜标准溶液滴定. 每加入一次铜标准溶液, 在搅拌条件下平衡 5 min, 待络合完全后测定其峰电流, 得到络合滴定曲线. 测定方法与痕量金属铜的测定相同, 所不同的是此时的水样为天然 pH 值. 以滴定曲线后半部分即直线部

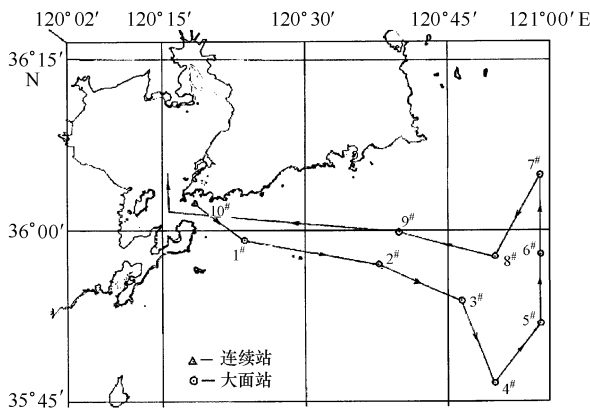


图1 青岛近岸水域采样站位

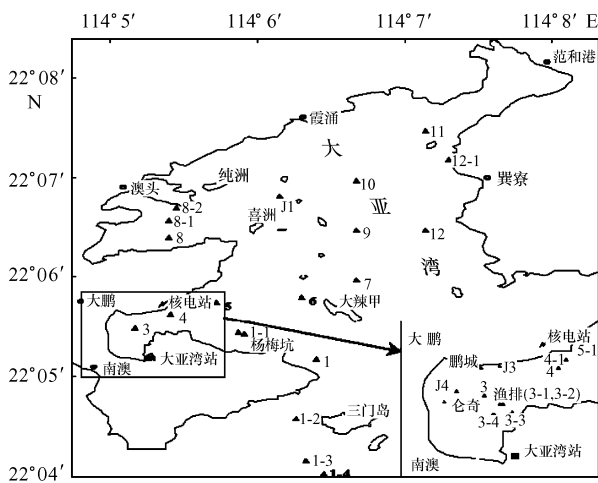


图2 大亚湾海域采样站位

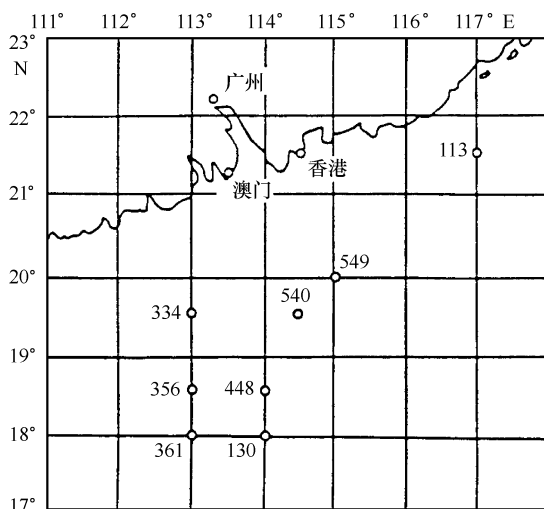


图3 南海海域采样站位

分为校正曲线, 计算出每次滴定后的游离态铜的浓度. 以 $[Cu] / ([Cu]_T - [Cu])$ 对 $[Cu]$ 作图, 并由该直线

的截距和斜率求出络合配位体的浓度和条件稳定常数, 数据处理方法具体见图4和5. 由于近岸海水具有相当高的溶解态总铜含量, 若不加考虑, 所得曲线向下弯曲. 因此补测了体系的溶解态总铜含量. 校正后的曲线线性有了很大改善. 铜的测定方法仍采用阳极溶出伏安法, 但在测定前将样品用 2 mol/dm^3 的硝酸酸化, 并在聚四氟乙烯消化罐中高温消化 1 h ^[7], 用高纯水做空白分析.

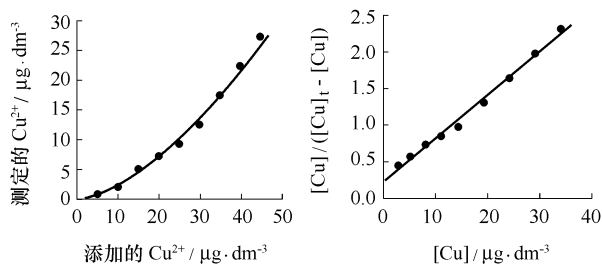


图4 ASV法计算铜络合配位体浓度和条件稳定常数的图解

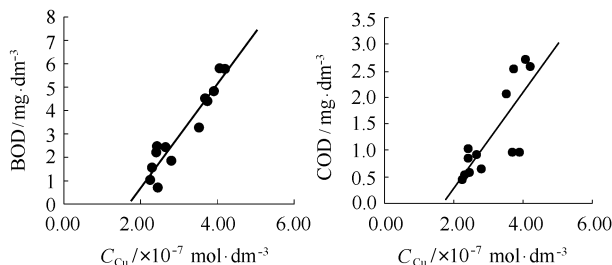


图5 大亚湾海域BOD, COD与铜络合配位体浓度的相关图

关于平衡时间文献报道的范围较大, 从几分钟到12 h不等. 郭博书等报道在搅拌条件下, 10 min和12 h所得的极谱信号相等, 即10 min可达平衡. 研究发现, 铜与大多数有机配体形成配合物在几分钟内完成, 剩下的少量有机配合物需放置过夜才能完全络合. 文献报道近岸和离岸水的络合平衡时间远小于大洋水. 本实验中分别将平衡时间控制在5, 10, 20, 30 min, 所得极谱信号几乎一致.

2.2.2 其他测定方法

BOD采用标准稀释法测定, 具体操作为: 水样经稀释后, 在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下培养5 d, 求出培养前后水样中溶解氧量, 即可计算得 BOD_5 . 溶解氧量采用 Winker 碘量法测定^[8]. COD的测定采用碱性高锰酸钾法^[8]. 黏度采用毛细管黏度计测量. DOC采用紫外/过硫酸钾氧化法^[9]测定.

2.3 试剂与仪器

2.3.1 试剂

(1) 高纯水; (2) 汞 (AR); (3) 铜、铅、镉标准: 1.0 mg/cm³ 标准贮备液, 按常规法配制, 国家海洋局制; (4) 氢氧化钠、高锰酸钾、可溶性淀粉、氯化锰、硫代硫酸钠等试剂均为分析纯。

2.3.2 仪器

(1) HY-1B 型多功能极谱仪(青岛极谱仪器有限公司); (2) 205 生化需氧量培养箱(美国 Euro Teck 有限公司); (3) 平板玻璃采样器: 用 0.5 cm 厚的玻璃制成一个 40 cm × 60 cm 的长方形, 用硅橡胶做一个刮片。采样前用稀盐酸浸泡玻璃板, 然后用蒸馏水冲洗, 在现场采样时再用现场水浸泡几分钟。空白试验表明: 采样器本身对所测各项指标均无污染。(4) 滤膜: 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜和 GF/F 玻璃纤维滤膜; (5) 乌式毛细管黏度计(L: 186 mm, D: 0.5 ~ 0.6 mm, 上海亚太技术玻璃公司); (6) 恒温槽: 控温精度 ±0.005 °C; (7) SYA2-1 型盐度计(青岛海洋大学海洋仪器厂); (8) 红外线二氧化碳气体分析仪(北京分析仪器厂, QGS-08 型)。

3 结果与讨论

4 个海区的金属络合配位体浓度的测定结果见表 3~ 6。

表 3 青岛近海海域微表层和次表层水样的铜络合配位体浓度和条件稳定常数的分布

站位	$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$\log K$		
	SML	SSL	EF	SML	SSL	K_{SML}/K_{SSL}
1	4.71	2.73	1.73	7.23	7.22	1.02
2	4.33	2.65	1.63	7.10	7.27	0.68
3	4.20	2.74	1.53	7.10	7.19	0.81

续表 3

站位	$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$\log K$		
	SML	SSL	EF	SML	SSL	K_{SML}/K_{SSL}
4	4.31	2.98	1.45	7.22	7.27	0.89
5	—	2.92	—	—	7.26	—
6	3.89	3.00	1.30	7.18	7.24	0.87
7	3.90	2.73	1.43	7.13	7.27	0.72
8	4.26	2.77	1.54	7.17	7.22	0.89
9	3.86	3.02	1.28	7.02	7.18	0.69
平均	—	—	1.48	—	—	0.82

注: C_{Cu} 表示铜络合配位体浓度, K 表示条件稳定常数, SML 表示海水微表层, SSL 表示次表层, EF 表示富集倍数, 下同。

表 4 大亚湾海域微表层和次表层水样的铜络合配位体浓度和条件稳定常数的分布

站位	$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$\log K$		
	SML	SSL	EF	SML	SSL	K_{SML}/K_{SSL}
1-3	3.91	2.30	1.70	7.66	7.24	2.63
1-4	3.68	2.25	1.64	7.34	7.17	1.48
4-1	3.52	2.43	1.45	7.33	7.23	1.26
5-1	4.54	2.45	1.85	7.38	7.28	1.26
8	3.74	2.41	1.55	7.31	7.28	1.07
9	4.06	2.80	1.45	7.88	7.76	1.32
11	4.20	2.65	1.58	7.59	7.23	2.29
3-1	6.04	4.19	1.44	8.14	7.90	1.74
3-3	6.19	4.03	1.54	8.19	7.60	3.89
平均	—	—	1.58	—	—	1.74

表 5 1986 年南海海域各层次水样的金属络合配位体浓度和条件稳定常数的分布

金属	水深/m	站位 540		站位 130		站位 361	
		$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\log K$	$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\log K$	$C_{Cu}/\times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\log K$
Cu	0	5.11	7.49	5.04	8.30	5.91	7.12
	25	4.09	6.92	4.09	8.35	5.26	7.07
	50	—	—	3.78	7.88	5.02	7.30
	75	3.78	8.15	2.83	7.32	4.74	7.77
	100	3.46	7.69	—	—	—	—

续表 5

金属	水深/m	站位 540		站位 130		站位 361	
		$C C / \times 10^{-7}$ mol·dm ⁻³	logK	$C C / \times 10^{-7}$ mol·dm ⁻³	logK	$C C / \times 10^{-7}$ mol·dm ⁻³	logK
Cu	200	2.83	7.92	-	-	3.94	6.50
	300	2.52	6.69	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	2.52	6.79
	750	1.26	8.14	-	-	-	-
	1000	-	-	1.98	7.54	-	-
Cd	0	0.357	8.08	0.411	7.82	0.964	7.69
	25	0.357	9.95	0.393	8.08	0.445	7.79
	50	-	-	0.393	8.13	0.464	7.77
	75	0.267	8.57	0.329	8.35	0.429	8.56
	100	0.267	9.22	-	-	-	-
	200	0.357	7.96	-	-	0.268	7.89
	300	0.179	8.56	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	0.143	7.68
	750	0.134	9.83	-	-	-	-
	1000	-	-	0.179	8.88	-	-
Pb	0	0.087	9.56	0.194	7.97	0.218	9.62
	25	0.146	8.68	0.121	9.44	0.194	9.62
	50	-	-	0.083	9.36	0.126	9.60
	75	0.097	7.92	0.12	8.32	0.107	9.31
	100	0.112	8.91	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	0.107	8.43
	300	0.112	9.63	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	0.143	7.68
	750	0.078	9.09	-	-	-	-
	1000	-	-	0.087	9.43	-	-

表 6 1985 年黄河口水样的金属络合配位体浓度和条件稳定常数的分布

站位		Cu	Pb	Cd
T ₅	$C C / \times 10^{-7}$ mol·dm ⁻³	1.83	0.163	0.303
	logK	7.81	7.86	7.43
T ₈	$C C / \times 10^{-7}$ mol·dm ⁻³	1.35	-	0.206
	logK	7.41	-	7.37

3.1 中国近海金属络合配位体浓度的分布规律

比较这 4 个海区表层(次表层)海水的铜络合配位体浓度,黄河口为 $1.35 \times 10^{-7} \sim 1.83 \times 10^{-7}$ mol/dm³,青岛近海为 $2.65 \times 10^{-7} \sim 3.02 \times 10^{-7}$ mol/dm³,

大亚湾为 $2.25 \times 10^{-7} \sim 4.19 \times 10^{-7}$ mol/dm³,南海为 $5.04 \times 10^{-7} \sim 5.19 \times 10^{-7}$ mol·dm⁻³,从所得结果看,南海海域海水中的金属络合配位体浓度稍高于其他 3 个海域.其原因可能是南部海域阳光充足,生物光合作用旺盛,浮游植物繁殖较快,海水的温度也较高,海水中溶解有更多的生物排泄物和腐烂的腐殖质类有机物.从各海区自身来看,近岸海水中的配位体浓度大于离岸海水的,都大于大洋水的,这与近岸海域人类活动较多有关.表 7 和 8 列出了我国和世界其他海区铜络合配位体浓度分布情况,总体来看,中国近海的铜络合配位体浓度明显高于世界大洋的,但分布规律与世界各海区基本相符.

表7 中国其他海域的铜络合配位体浓度和条件稳定常数

海域	铜络合配位体浓度/ $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\log K$	测定方法	参考文献
黑潮海域	1.10	6.0~6.9	ASV	[10]
长江口	0.90~1.40	7.6~8.5	ASV	[11]
杭州湾	3.63	7.97	ASV	[12]
厦门水域	3.13	7.01	ASV	[13]
海口湾	2.41	8.23	ASV	[14]
黄河口	1.36~1.83	7.41~7.81	ASV	本研究
青岛(SSL)	2.65~3.02	7.18~7.27	ASV	本研究
青岛(SML)	3.86~4.71	7.02~7.23	-	-
大亚湾(SSL)	2.25~4.19	7.17~7.90	ASV	本研究
大亚湾(SML)	3.52~6.19	7.31~8.19	-	-
南海海域	5.04~5.19	6.92~7.07	ASV	本研究

表8 世界其他海域的铜络合配位体浓度和条件稳定常数

海域	铜络合配位体浓度/ $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\log K$	测定方法	参考文献
爱尔兰海 Irish Sea	1.74	9.84 ± 0.13	离子交换法	[15]
大西洋 Atlantic	1.1	9.86 ± 0.23	离子交换法	[15]
哥尔维思湾 Coewyn Bay	1.73	9.78 ± 0.12	离子交换法	[15]
塞文河口 Severn Estuary	0.133~1.96	11.4~12.8	DPASV	[16]
北大西洋 North Atlantic	0.37~0.66	7.89~8.41	ASV	[17]
特威德河口 Tweed Estuary	0.4~3.00	-	ASV	[18]
北海 North Sea	0.38~1.79	10.9~12.1	CSV	[1]
纳拉湾 Narragansett Bay	0.72~1.40	7.5~9.2	DPASV	[2]

从表3和4可以看出,海水微表层中铜络合配位体浓度呈现明显的富集现象,青岛近海和大亚湾的铜络合配位体在微表层中富集因数分别为1.48和1.58,与铜络合的配位体主要是有机配体^[16],因而此结果与国内外文献报道的有机物在海水微表层中有富集现象是一致的^[6,19].文献报道近岸的海水微表层中溶解有机碳富集因数不高,一般分布于1.0~1.5.铜络合配位体在海水微表层的富集状况与溶解有机碳的富集状况相似.

大亚湾海水微表层中络合物的条件稳定常数高于次表层,而青岛近海微表层中络合物的条件稳定常数却低于次表层,说明两个海区的配位体性质、配位体与铜的键合的强度不同.依据文献报道^[20]可能是存在两类不同性质的配位体,一类是配位体的数量较多而键合能力较弱,形成的络合物条件稳定常数较低;而另一类与之相反,若前者在微表层中富集的较多则呈现青岛近海的状况,而在大亚湾海域富集较多的配位体具有较强的键合能力,因而形成的

络合物条件稳定常数较高.

比较不同金属的络合配位体的浓度,可以看到,对南海水样而言(见表5),铜的络合配位体浓度最大,镉次之,铅最小.而稳定常数恰好相反.这似乎表明,在这一海域铜与水体中大部分有机物均能络合,但稳定性较差;镉和铅则仅仅与海水中一部分有机物形成十分稳定的络合物,因而得到配位体浓度较低而稳定常数却较大.同样对黄河口水样来说(见表6),铜的络合配位体浓度最大,镉次之,铅最小,但铜络合物的稳定常数大于镉.

研究南海水样的络合配位体浓度的垂直分布规律,可以看到(见表5),对同一金属大致有相同的趋势,即表层最大,然后随深度增加而降低,在底层有较大值.这与Buckley^[21]调查的大西洋水柱络合配位体的浓度(DPASV法)的垂直分布的结果类似,表面较大,最大值为 $1.8 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$,而深层水为 $2\sim 60 \text{ nmol}/\text{dm}^3$.在近底部海水的络合配位体浓度又增加,这可能是由于沉积有机物分解释放出可溶性

配位体, 加大了络合配位体浓度.

3.2 相关性研究

海水中的金属络合配位体浓度是海水无机和有机配位体络合金属离子能力的综合量度. 它不考虑水中配位体的种类, 而只计其对金属能产生络合作

用的配位体的总量. 在无机配位体络合金属离子能力大致相当的前提下, 有机配位体的多少直接影响到海水中的配位体浓度的分布. 因此, 我们对表征水体中有机物浓度或与有机物浓度直接相关的参数进行相关研究.

表 9 1999 年 10 月大亚湾海区各站位 BOD, COD 浓度

站位	BOD/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$		EF _{BOD}	COD/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$		EF _{COD}
	SML	SSL		SML	SSL	
1-3	4.83	1.56	3.10	0.96	0.53	1.81
1-4	4.52	1.03	4.39	0.97	0.44	2.20
4-1	3.27	2.47	1.32	2.07	0.86	2.41
5-1	-	0.70	-	-	0.58	-
8	4.40	2.21	1.99	2.54	1.04	2.44
9	5.81	1.85	3.14	2.71	0.65	4.17
11	5.78	2.43	2.38	2.57	0.93	2.76
平均	5.14	1.75	2.94	2.40	0.72	3.33

表 10 2001 年 9 月青岛近岸海区各站位 COD, DOC 和黏度

站位	COD/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$			DOC/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$			黏度	
	SML	SSL	EF _{COD}	SML	SSL	EF _{DOC}	SML	SSL
1	2.98	0.84	3.55	3.89	1.96	1.98	1.0770	1.0679
2	2.39	0.89	2.69	3.34	2.79	1.20	1.0826	1.0655
3	2.26	0.97	2.33	3.29	2.18	1.51	1.0827	1.0658
4	2.44	1.19	2.05	3.45	1.99	1.73	1.0831	1.0648
5	-	1.12	-	3.23	1.95	1.66	1.0812	1.0641
6	1.89	1.22	1.55	3.70	1.87	1.98	1.0788	1.0642
7	2.00	0.78	2.56	3.17	1.69	1.88	1.0807	1.0640
8	2.32	0.98	2.37	3.82	2.18	1.75	1.0822	1.0639
9	1.97	1.20	1.64	2.82	1.24	2.27	1.0799	1.0649
平均	2.28	1.01	2.34	3.41	1.98	1.77	1.0809	1.065

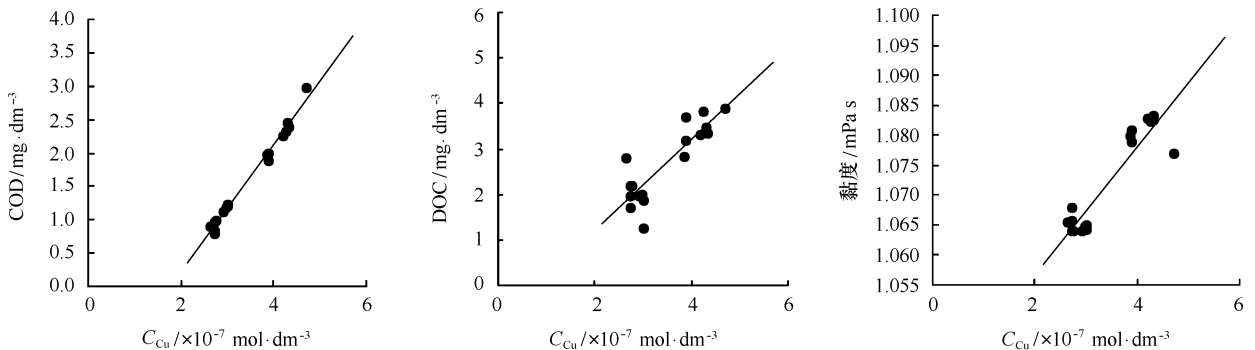


图 6 青岛近海岸海域 COD, DOC 黏度和铜络合配位体浓度的相关图

由图5和6可以看出, 我们所研究海域的铜络合配位体的浓度与BOD, COD, DOC, 以及黏度都存在较显著的正相关性. BOD是指水中有机物在好氧微生物作用下, 进行好氧分解过程中所消耗水中溶解氧的量; COD是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量. BOD, COD通常作为水质有机污染综合指标之一. DOC是海水中溶解有机碳的含量, 通常用来表示海洋有机物的含量. 所以铜络合配位体浓度与BOD, COD, DOC存在正相关是合理的. 当然由于这些参数的定义角度不同, 相

关性也存在差异.

黏度是流体物质的一种物理特性, 是研究海洋中物质传递、移动、扩散和动力学过程的海水基本属性. Carlson^[22]指出, 海水中的有机物质, 尤其高分子量的物质可能影响海水黏度. 这主要是因为高分子物质结构复杂, 分子链长, 能有效的阻碍分子间的运动. 由黏度与铜络合配位体的相关性说明, 有机物在海水中的含量虽远少于常量元素, 但有机物中高分子量的物质对海水黏度起着主要作用.

参考文献:

- [1] van den BERG C M G, DONAT J R. Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 257(2): 281—291.
- [2] KOZELKA P B, BRULAND K W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd in Narragansett Bay, Rhode Island[J]. *Mar Chem*, 1998, 60: 267—282.
- [3] BOYE M, van den BERG C M G, de JONG J T M, et al. Organic complexation of iron in the Southern Ocean[J]. *Deep-Sea Research*, 2001, 48(6): 1477—1497.
- [4] 张恩仁, 张正斌, 田玉红. 南沙群岛海域海水中胶体铜、锌、铅[J]. *海洋学报*. 2003, 25(2): 136—140.
- [5] 吕海燕, 王正方, 傅和芳, 等. 浙江西沪港重金属铜的配位容量和形态分析[J]. *海洋学报*. 2003, 25(3): 47—52
- [6] 张正斌. 南沙群岛海区化学过程研究[M]. 北京: 科学出版社. 1996. 152.
- [7] BATLEY G E, FLORENCE T M. Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater[J]. *Mar Chem*, 1976, 4(4): 347—363.
- [8] 国家海洋局. 海洋调查规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1991. 766.
- [9] WANG J T. Determination of dissolved organic carbon in seawater using UV/Per-sulfate method and HTCO method[J]. *Chin J Oceanol Limnol*, 1997, 15(1): 25—31.
- [10] 陈春华. 东海黑潮海域海水的表现络合容量[J]. *海洋通报*, 1993, 12(3): 37—43.
- [11] 钱光, 赵淑平, 林建平. 长江口及其邻近海域表层海水的表现络合容量[J]. *东海海洋*, 1986, 3(4): 10—17.
- [12] 陈春华, 余国辉. 东海西北部海域表层海水表现铜络合容量的分布及影响因素的探讨[J]. *海洋环境科学*, 1994, 13(1): 27—31.
- [13] 陈慈美, 张路平, 吴瑜端. 厦门河口海湾水体中天然有机物——铜络合容量及对硅藻生长的效应[J]. *中国环境科学*, 1988, 8(1): 29—35.
- [14] 陈春华. 海口湾海域重金属自净能力研究[J]. *海洋学报*. 1997, 19(5): 69—75.
- [15] van den BERG C M G. Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 : Experimental procedures and application to surface seawater[J]. *Mar Chem*, 1982, 11(4): 323—342.
- [16] APTE S C, GARDNER M J, RAVENSCROFT J E, et al. An investigation of copper complexation in the severn estuary using differential pulse cathodic stripping voltammetry[J]. *Mar Chem*, 1990 29(1): 63—75.
- [17] KRAMER C J M. Apparent copper complexation capacity and conditional stability constants in North Atlantic water[J]. *Mar Chem*, 1986, 18(2—4): 335—349.
- [18] GARDNER M J, RAVENSCROFT J E. The range of copper-complexing ligands in the Tweed estuary[J]. *Chem Speciation Bioavail*, 1991, 3(1): 22—29.
- [19] LISS P S, DUCE R A. *The Sea Surface and Globe Change*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 519.
- [20] OSTERROTH C, KREMLING K, WENCK A. Small-scale variation of dissolved organic copper in Baltic waters[J]. *Mar Chem*, 1988, 23(1—2): 153—165.
- [21] BUCKLEY P J M, van den BERG C M G. Copper complexation profiles in the Atlantic Ocean—a comparative study of electrochemistry and ion exchange technique[J]. *Mar Chem*, 1986, 19(3): 281—296.
- [22] CARLSON D J. Viscosity of sea surface slicks[J]. *Nature*, 1987, 329(29): 823—825.

Study on metal complexing ligands concentrations in several waters of China coast

LIU Chun-ying¹, ZHANG Zheng-bin¹, ZHANG An-hui¹,
GUO Bo-shu¹, GONG Hai-dong¹, LIU Lian-sheng¹

(¹ *Institute of Marine Chemistry College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China*)

Abstract: Metal complexing ligands concentrations of the Huanghe Estuary, Qingdao coastal, Daya Bay and South Sea China waters were determined by the anodic stripping voltammetry (ASV) technique. The distribution regularity and the relationship with other parameters were discussed. The results are as follows: Metal ligands concentrations of the South China sea waters are a little higher than those of other waters, and they are apparently higher than those of the ocean. Metal complexing ligands concentration shows the enrichment phenomenon in the sea surface microlayer. The metal complexing ligands concentration profiles of the South China Sea show that the value of sea surface is the highest, then decreases with the depth accruing, and a higher value appears at the bottom. Ligands concentrations of copper are higher than those of cadmium and lead. The property of ligands in each waters exhibits complicated. In short, the distribution regularity of metal complexing ligands concentration in China coastal waters is consistent with that of other regions in the world. Meanwhile, the positive relationship between copper ligands concentration and BOD, COD, DOC and the viscosity are found obviously.

Key words: metal complexing ligands concentrations; China coastal waters; distribution regularity; relationship