

夏季沿岸上升流对珠江河口 水域中铜的形态分布与生物毒性的影响

龙爱民¹, 赵迪¹, 冷科明², 刘胜¹, 陈绍勇¹

(1.中国科学院南海海洋研究所 LED实验室,广东广州 510301; 2.深圳市海洋与渔业环境监测站,广东深圳 518001)

摘要:对珠江河口及近海水域样品中金属铜的总铜(Cu_T)、溶解态铜(Cu_D)以及游离态铜(Cu_F)的含量进行分析。结果表明,总铜的质量浓度有自河口向海外海递增的趋势,并非完全体现陆源性规律。说明研究水域中金属铜不仅可能具有其他来源,同时在很大程度上受到沿岸上升流的影响。但是游离态铜的分布却表现出相反的规律,无论是游离态铜的含量还是游离态铜在总铜中所占的份额都自河口向海外海随盐度的增加而降低。研究还测定了不同盐度水样的杜氏藻培养后对铜的吸收量,即通过金属铜对藻类的生物有效性验证了铜形态的分布规律。

关键词:铜;形态;生物有效性

中图分类号: X522, XI 71.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-6929(2003)04-0032-04

Impact of Upwelling in the Summer on Copper Speciation and Bio-Toxicity in the Estuary of the Pearl River

LONG Ai-min¹, ZHAO Di¹, LENG Ke-ming², LIU Sheng¹, CHEN Shao-yong¹

(1.LED, South China Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;

2. Shenzhen Monitoring Center for Ocean and Fishery Environment, Shenzhen 518001, China)

Abstract: The contents of total copper, dissolved copper and free copper in the samples obtained in the estuary of the Pearl river were analyzed. It was found that the mass concentrations of total copper increased from the estuary to the open sea, which is not necessarily consistent with the rule of land-source rule. It could be concluded that, besides the run-off from the river, there should be other sources of copper to the estuary of the Pearl river; and the coastal upwelling affected the copper contents and its specification distribution heavily. However, the distribution rule of free copper is opposite, and either the concentration of free copper ion or the ratio of free copper to total copper decreased with the increase of salinity of water from the estuary to the open sea. In the study, the copper uptake by *Dumaliella tertiolecta* was also analyzed after cultivating in water samples of different salinity in order to verify the copper specification distribution character in the estuary of the Pearl river through the bioavailability of metal copper to the algae.

Key words: copper; speciation; bioavailability

研究表明,水体中一些痕量金属(如Cu、Fe、Zn等)可以作为养分对藻类的生理活动产生重要影响,但是浓度过高则会对藻类形成毒性^[1]。由于沿海地区工业化和城市化的发展,世界上许多河口海岸水体中的痕量金属的浓度不断增加^[2]。与此同时,由于痕量金属浓度的剧增常常成为沿海地区藻华和赤潮的伴发现象^[2-3],因此,对河口海岸水体痕量金属的研究正日益受到国内外环境学家与海洋学家的广泛重视。

与其他金属一样,铜的总浓度超过阈值会直接导

致水生生物的死亡,而在一般情况下,水体中铜的毒性和生物有效性直接取决于其形态分布,而不是其总浓度^[4]。而水体中金属的形态分布直接取决于水体的物理化学性质。河口海岸地区的水体,在河流径流、沿海环流、大气沉降等多种因素的影响下,其理化性质比较复杂。因此,重金属和其他污染物在其中的存在形式将会受到诸如:盐度、pH、悬浮物、POC(颗粒有机碳)、PTN(颗粒总氮)、DOC和营养盐水平等多种因素的影响而变得十分复杂^[5]。目前,这些因素的改变是否会改变海洋生态系统中有毒金属的循环尚无定论^[6]。而在研究重金属对藻类等水生生物的毒性与生物有效性方面也集中在研究不同性质水体和金属不同总浓度暴露条件下的金属吸收上。

收稿日期: 2002-11-11

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(021560); 国家自然科学基金资助项目(40206016)

作者简介: 龙爱民(1970-),男,湖南衡阳人,副研究员,博士。

笔者旨在对珠江河口及近海水域中铜的含量及形态分布调查的基础上,分析铜的形态分布规律及其成因,并通过藻类对铜的吸收实验验证铜形态的分布规律。

1 材料与方法

1.1 水样的采集

水样的采集于 2002 年 7 月下旬进行,站位分布示

意图如图 1 所示。各站点均采集表层水进行分析。采样瓶为 500 mL 的 LDPE 塑料瓶。采样前对新购的采样瓶进行如下处理:先用洗涤剂浸泡 7 d,自来水冲洗后再用去离子水洗净,然后置于体积分数为 100 mL/L 的稀 HCl 溶液中浸泡 7 d,用去离子水洗净,自然风干后拧盖备用。表层水的采集通过蠕动泵进行,采样深度为 0.5~1 m。

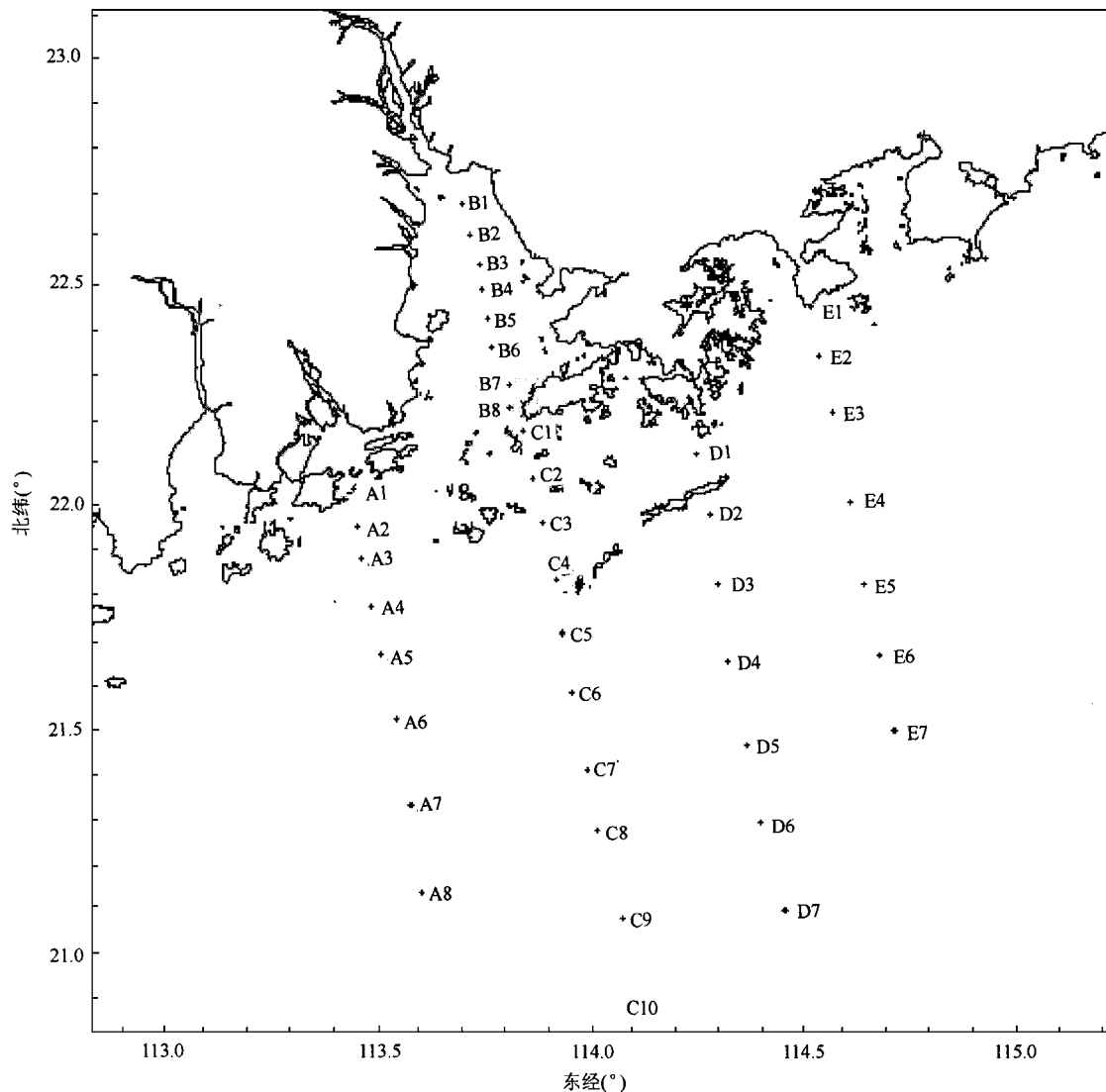


图 1 水样采集站点分布图

Fig.1 Map of sampling stations

1.2 水体温度、盐度及 pH 的测定

水体主要理化性质指标(如温度、盐度、pH 等指标)用多功能水质仪 6600-M 型 YSI 进行现场测定。航次 2 d 前,对 YSI 进行标定,其中 pH 进行 3 点校正(4.00, 6.82, 9.18),盐度进行 2 点校正(0, 35‰)。

1.3 铜的含量及形态分析

该研究对水样中的总铜(Cu_T)以及游离态铜(Cu_D)的含量进行了分析测试。具体操作方法:将一部分采集的水样立即现场用 $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore, HA) 的膜过滤,用 1 mL/L (体积分数) 的 HCl (RA) 溶液酸化到 pH 为 2 左右作为待测样品带回实验室,在 AAS Zeent 60 型石墨炉原子吸收仪(GFAAS)上测定总溶解态铜的质

量浓度($\rho(\text{Cu}_b)$)。

与此同时,在带有悬汞电极的 EG&G model 384 极谱仪上采用微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)对带回实验室的过滤水样中游离态铜的质量浓度($\rho(\text{Cu}_f)$)进行测定。测试时,取 9 mL 水样和 1 mL 的 HAC-NaAc 缓冲溶液至样品测试杯。具体测定条件:曝气时间为 180 s,富集时间为 120 s,平衡时间为 30 s,扫描范围为 $-0.1 \sim 0.15$ V,扫描速度为 3.3 mV/s。

原水样(未过滤水样)在采集后,立即用甲醛溶液进行藻细胞的固定带回实验室,以防止藻类的继续生长对铜形态测量的影响。在实验室对原水样用美国利曼公司 PSI000AT 的 ICP-MS 测定其中的总铜(Cu_T)含量。

在以上的形态分析结果中均对空白进行扣除。

对铜每一形态的测量均进行平行样的分析,取平均值作为最后测定结果。

1.4 藻类的培养

实验用藻为单细胞硅藻杜氏藻(*Dunaliella tertiolecta*)。藻的培养液为 f/2^[7],培养温度为 20 °C,光照条件以 12 h(光照/黑暗各 12 h)为周期,光照强度为 200 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ^[8]。在培养液中将藻培养至后指数阶段时即可取出,进行毒性实验。

1.5 藻类的铜暴露实验

在该航次中,还根据实测盐度的变化特征,有目的的在 6 个不同盐度站位采集较大量的水样,供室内培养和暴露实验备用。实验前对海水进行消毒处理。具

体方法为:将采集的海水用脱脂棉过滤之后,进行高温消毒(140 °C,24 h),冷却后再用滤纸过滤以滤去絮状沉淀物质。暴露实验前,对消毒完毕的海水用 0.2 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的 GF/F 滤膜进行过滤。

暴露实验在 500 mL 的烧杯中进行。在烧杯中放入 150 mL 消毒海水,将培养好的处于后指数阶段的杜氏藻(*Dunaliella tertiolecta*)转移至烧杯中。暴露实验时间较短(6 h),以保证暴露期间水样中营养盐水平不会有较明显的降低^[6]。同时,为了使藻类的生长环境尽量接近于原水环境,在暴露期间,也不向原水中添加营养盐和其他物质。

暴露实验结束后,测定 100 mL 水样中的藻细胞的干重,具体做法为:将水样通过事先已经称重的 GF/F 膜以收集藻细胞,在 80 °C 下干燥 1 d,冷却后再称重,得到藻细胞的干重。将收集到 GF/F 膜上的藻细胞用甲酸铵溶液洗出到去离子水中,调整 pH 至 5~7 并定容到 50 mL 为待测样品,在极谱仪上用阳极溶出伏安法测定藻细胞对铜的吸收,测定方法同 1.3 节中对水体中游离态铜的测定。

2 结果与讨论

2.1 水体盐度和 pH 的变化

表层水体的盐度和 pH 的变化趋势如图 2 所示。从图 2 可以看出,自沿岸向外海(纬度减少的方向),水体的盐度呈现明显增加的趋势,而水体的 pH 水平尽管也体现了同样的趋势,但总体变化不大,且大多集中在 pH 为 8 左右的水平。

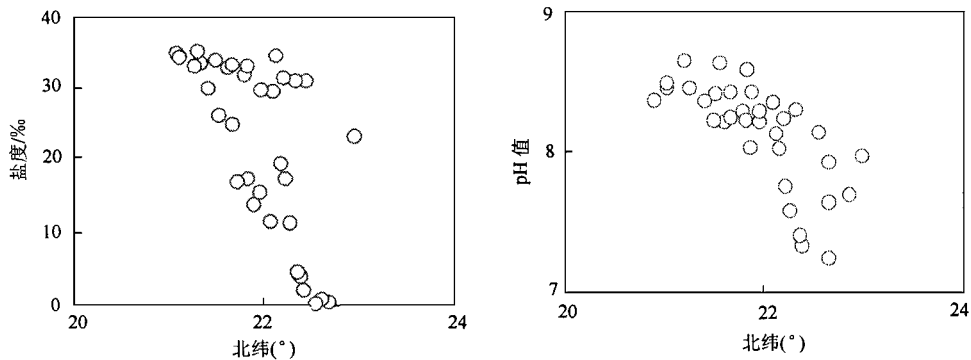


图 2 水体主要理化性质的空间变化趋势

Fig.2 Changes of salinity and pH of water samples

2.2 总铜的质量浓度与空间变化

调查区域水体中总铜的质量浓度($\rho(\text{Cu}_T)$)分布如图 3 所示。从图 3 可以看出,总铜质量浓度($\rho(\text{Cu}_T)$)的分布整体是有自河口向外海递增的趋势。这与大多数近海水体中污染物自河口向外海逐渐减少

的陆源性规律恰好相反。其中可能的原因主要有:①夏季盛行的粤东沿岸上升流的作用。夏季盛行西南风,5至8月为季风风向稳定期。当风向与岸线平行时,海岸位于风的左侧,根据厄克曼理论,在北半球将会出现海水离岸运动,岸边海水的“空缺”将由底层海

水的涌升来补充,形成沿岸上升流。沿岸上升流的直接后果是将底层富营养的海水带到表层,提高海水的初级生产力^[9]。沿岸上升流在往表层输送营养盐的同时,也将底层的重金属离子输送到表层,而深层海水中痕量金属的浓度往往高于表层^[10];同时,由于上升流的作用阻碍了铜离子随淡水径流向外海的扩散和稀释,使得铜的含量自河口向外海逐渐增加;②大气沉降的作用。大气沉降是表层海水中重金属和一些有机污染物的又一重要来源。由于夏季西南季风的盛行,使得随大气沉降的铜随风向自外海向沿岸逐渐减少。所以,在沿岸上升流和大气沉降的综合作用下,总铜的质量浓度有随沿岸向外海逐渐增加的趋势。

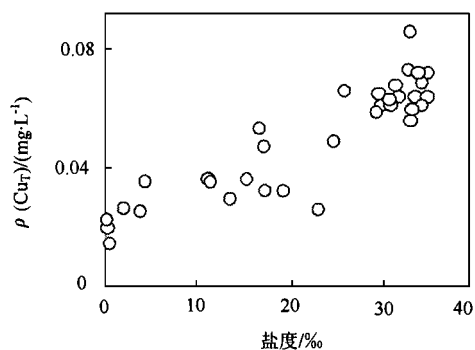


图3 水体中总铜质量浓度的变化趋势

Fig.3 The mass concentration of total copper in the estuary of Pear river

2.3 游离态铜的质量浓度变化趋势

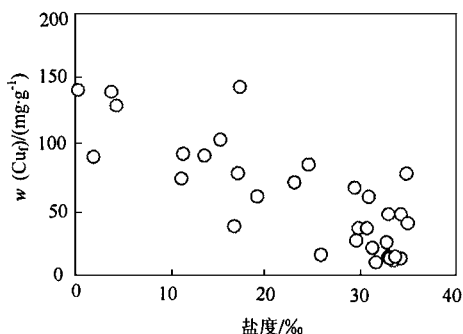
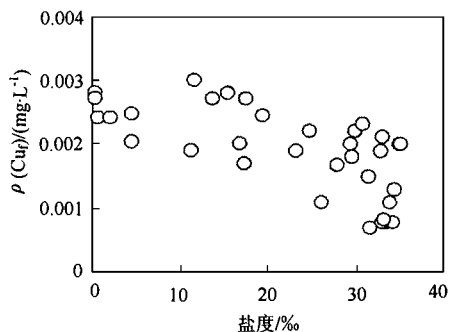


图4 游离态铜的质量浓度及其在总铜中所占份额的空间分布

Fig.4 Spatial distribution of the mass concentration of free copper and its ratio to total copper

2.4 藻细胞对铜的吸收

该研究选取了6个盐度不同站点的水样对杜氏藻(*Dunaliella tertiolecta*)进行了铜吸收实验,实验结果如图5所示。从图5可以看出,随着盐度的增加,尽管总铜(Cu_T)的质量浓度随之增加,藻细胞对铜的吸收却明显降低,说明铜对藻类的毒性和生物有效性随着盐度的升高而明显下降。藻细胞的铜吸收实验验证了游离

态铜(Cu_f)在珠江口水域的分布规律,同时也进一步说明,金属的生物有效性不是决定于总铜的质量浓度,而是取决于铜的形态分布。

在研究重金属在水体中的毒性和生物有效性的时候,环境学家和化学家关注的是游离态金属离子的浓度,而不是总浓度。因此,在该研究中,对各站点采集水样的游离态铜的含量用阳极溶出伏安法进行了分析。结果如图4所示。从图4可以看出,游离态铜(Cu_f)的分布呈现与总铜(Cu_T)质量浓度分布相反的趋势,即无论是游离态铜的质量浓度本身还是游离态铜在总铜中所占的百分比份额都自沿岸向外海随盐度的升高而降低。这说明,海水中铜的毒性与生物有效性随着盐度的增加而降低。这与Eriksen R.S.等在室内在盐度为20‰和30‰的海水中针对铜对新月菱形藻(*Nitzschia closterium*)的毒性对比研究所发现的结果是一致的^[11]。这是因为重金属在水体中的形态分布要受到水体各种理化性质的综合影响。有关形态分析的结果表明,随着水体pH值的升高,水体中羟基络和游离态铜的份额将迅速增加,而游离态铜的浓度则相应下降^[12]。而在该研究水域中,自沿岸向外海,水体的pH值基本呈现递增的趋势;同时,由于沿岸上升流的影响,使得表层水体中富含大量的营养物质,并且具有自沿岸向外海逐渐增加的趋势。沿岸上升流在使表层水体中总铜质量浓度增加的同时,却又为表层水体带来大量的络和剂,而络和剂的大量存在势必大幅度减少表层水体中游离态铜的质量浓度和份额(Cu_f 的质量分数($w(Cu_f)$)为 Cu_f 在 Cu_T 中所占份额)。

态铜(Cu_f)在珠江口水域的分布规律,同时也进一步说明,金属的生物有效性不是决定于总铜的质量浓度,而是取决于铜的形态分布。

3 结论

由于夏季沿岸上升流等多种因素的综合影响,研究水域表层水体中总铜(Cu_T)的含量自海岸向外海随(下转第43页)

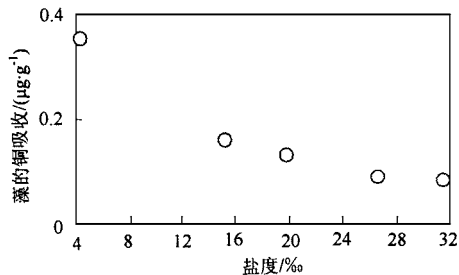


图 5 杜氏藻细胞对铜的吸收

Fig.5 Copper's uptake by *Dunaliella tertiolecta* under different salinity

盐度的递增而增加,而游离态铜(Cu_f)的分布则呈现相反的规律,即随盐度的增加而逐渐降低。与此相对应的是,铜对藻类表现出来的毒性和生物有效性也随盐度的升高而降低。

致谢:该研究样品的采集得到了中国科学院南海海洋研究所简伟军 周伟华博士等的帮助,样品的测试分析得到了南海分局环境测试中心余汉生 赵仕 陈邦龙和中国科学院广州分院广东省土壤研究所苏流坤 刘婷琳等的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

[1] Xue HanBin, Sigg Laura. Free cupric ion concentration and $Cu(II)$ speciation in a eutrophic lake[J]. *Limnol Oceanogr*, 1993, 38(6): 1200 - 1213 .
[2] Flower S W. Critical review of selected heavy metal and chlorinated

hydrocarbon concentrations in the marine environment[J]. *Mar Environ Res*, 1990, 29: 1 - 64 .
[3] Luoma S N, Alexander Van Gee, Byeong Gweon Lee, et al. Metal uptake by phytoplankton during a bloom in South San Francisco Bay: implication for metal cycling in estuary[J]. *Limnol Oceanogr*, 1998, 43(5): 1007 - 1016 .
[4] Campell P G C. Interaction between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model[A]. Tessier A. Metal speciation and bioavailability in Aquatic systems[C]. New York: Wiley, 1995 .
[5] Gerringa L J A, Poortvliet T C W, Hummel H. Comparison of chemical speciation of copper in the Oosters Chelde and Westerschelde estuaries, the Netherlands Estuarine[J]. *Coastal and Shelf Science*, 1996, 42: 629 - 643 .
[6] Wang Wen-xiong, Robert C H Dei, Yan Xu. Response of Zn assimilation by coastal plankton to macronutrients[J]. *Limnol Oceanogr*, 2001, 46(6): 1524 - 1534 .
[7] Guillard R R L, Ryther J H. Studies on marine planktonic diatoms (I). *Cyathilla nana* hustedt and *Detonula confervacca* (cleve) Gran[J]. *Can J Microbiol*, 1962, 8: 229 - 239 .
[8] Stauber J L, Benning R J, Hales L T, et al. Copper bioavailability and amelioration of toxicity in Macquarie Harbour[J]. *Tasmania Mar Freshwater Res*, 2000, 51: 1 - 10 .
[9] 韩舞鹰, 吴林兴, 马可美, 等. 南海海洋化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 236 - 260 .
[10] Sunda W G, Huntsman S A. Feedback interaction between zinc and phytoplankton in seawater[J]. *Limnol Oceanogr*, 1992, 37(1): 25 - 40 .
[11] Eriksen R S, Mackey D J, Dam R V, et al. Copper speciation and toxicity in Macquarie Harbour, Tasmania: an investigation using a copper ion selective electrode[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 74: 99 - 113 .
[12] Welsh P G, Skidmore J F, Spry D J, et al. Effect of pH and dissolved organic carbon on the toxicity of copper to larval fathead minnow (*Pimephales promelas*) in natural waters of low alkalinity[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1993, 50: 1356 - 1362 .