

胶州湾海洋微表层铜络合的容量

陈小睿, 宫海东*, 单宝田, 刘春颖

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003)

摘要: 采用阳极溶出伏安法测定了 2004 年胶州湾海水微表层和次表层金属铜离子的络合容量和条件稳定常数, 系统地探讨了其分布规律及其与 COD、DOC、TN 和 TP 的相关性。结果表明, 胶州湾海水微表层铜络合容量有富集现象, 平均值微表层为 $3.85 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 次表层为 $2.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集倍数 1.56。条件稳定常数 ($\lg K$) 微表层为 7.21, 次表层为 7.21; 且 3 月、9 月微表层小于次表层, 6 月、12 月微表层大于次表层。胶州湾铜络合容量东北部 > 西北部 > 南部 > 中部 > 湾口; 且 9 月 > 6 月 > 12 月 > 3 月。海水微表层和次表层铜络合容量与 COD、DOC 存在显著正相关性, 而与 TN、TP 存在较好负相关性。

关键词: 胶州湾; 微表层; 铜; 络合容量; 阳极溶出伏安法; 相关性

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0885-07

Copper Complexing Capacities of Seawater in Surface Microlayer in Jiaozhou Bay

CHEN Xiao-rui, GONG Hai-dong, SHAN Bao-tian, LIU Chun-ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Copper complexing capacities (CC) and conditional stability constants (K) of seawater surface microlayer (SML) and subsurface layer (SSL) in Jiaozhou Bay were determined by the anodic stripping voltammetry (ASV) technique in 2004. The distribution regularity and the relationship with COD, DOC, TN, TP of Jiaozhou Bay were discussed systematically. The results are as following: The copper complexing capacities show the enrichment phenomenon of SML in Jiaozhou Bay. The average copper complexing capacities of SML and SSL are $3.85 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $2.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, and the average enrichment factor of SML is 1.56. The average conditional stability constants ($\lg K$) of SML and SSL are the same 7.21. K_{SML} is lower than K_{SSL} in March and September, but K_{SML} is higher than K_{SSL} in June and December. The copper complexing capacities in Jiaozhou Bay become lower by one turn of northeast, northwest, south, center, entrance and the other turn of September, June, December, March. Meanwhile the obviously positive relationship between copper complexing capacities and COD, DOC of SML and SSL is found, comparing to the negative relationship between copper complexing capacities and TN, TP.

Key words: Jiaozhou Bay; surface microlayer; copper; complexing capacities; ASV; relationship

重金属对生态系统的影响已众所周知, 它们属于在环境中持久性较强的物质之一, 其化学形态也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^[1~3]。所以, 水体中金属络合容量 (trace metal complexing capacities, CC) 和条件稳定常数 K (conditional stability constants) 可以衡量其重金属污染情况, 是海洋环境化学的重要研究内容。Van Den Berg、陈春华等学者曾对水体中重金属络合容量做过系统的研究^[4~7]。但是, 有关海水微表层络合容量的研究却鲜有报道。海水微表层是许多浮游生物赖以生存的地方, 它对生态系统生产力的形成和提高, 对生态环境的调控起着重要作用^[8,9]。因此, 胶州湾海水微表层 (seawater surface microlayer, SML) 和次表层 (seawater subsurface layer, SSL) 金属络合容量对于海洋生态环境有着重要的科学研究价值。

天然水体中络合容量的测定方法有多种^[10], 最常用的方法是 MnO_2 离子交换法和伏安法。 MnO_2

离子交换法的实验操作比较繁琐, 而伏安法因其操作简单而得到了最广泛的应用。伏安法通常分为阳极溶出伏安法 (anodic stripping voltammetry, ASV) 和阴极溶出伏安法 (cathodic stripping voltammetry, CSV)。本文选择络合能力强、毒性大的 Cu^{2+} 作为参考金属, 采用阳极溶出伏安法测定铜络合容量。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2004-03, 2004-06, 2004-09 和 2004-12 在青岛胶州湾 15 个站位 (见图 1) 分别采集了微表层和次表层海水: 微表层用平板玻璃法采集^[9]; 次表层用一个 2L 的直立式有机玻璃采水器采集海面下 25cm

收稿日期: 2005-06-20; 修订日期: 2005-09-12

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (40490263); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2001CB409703)

作者简介: 陈小睿 (1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋环境化学。

* 通讯联系人, E-mail: hdgong@ouc.edu.cn

处水样。

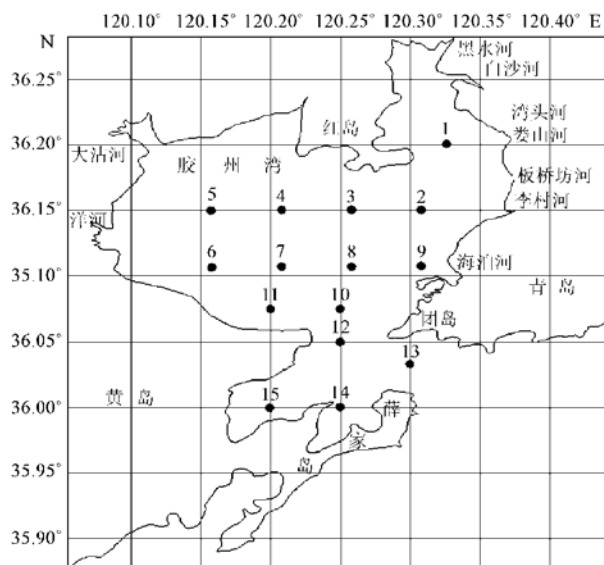


图 1 胶州湾海域采样站位

Fig. 1 Location of sampling stations in Jiaozhou Bay

采集的海水样品在洁净环境里用 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤, 滤液装于聚乙烯瓶中, 用于测定金属络合容量的滤液不需要加任何试剂冷冻保存; 用于测 COD 的样品用玻璃瓶盛装; 测定 DOC 所需的样品采集后, 用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤, 加入 2%

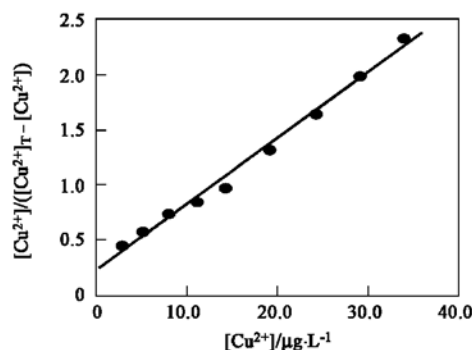
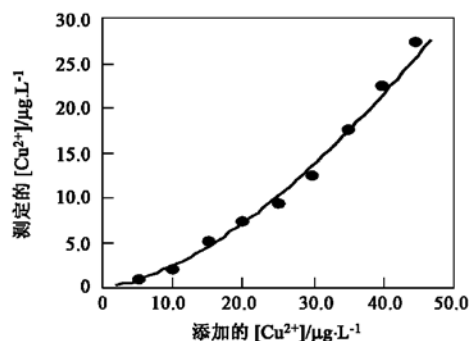


图 2 ASV 法计算铜络合容量和条件稳定常数的关系

Fig. 2 Graphical representation of ASV technique for the determination of copper complexing capacities and conditional stability constants

夜才能完全络合, 而且近岸和离岸水的络合平衡时间远小于大洋水^[12]. 本实验中分别将平衡时间控制在 5、10、20、30、40min, 所得极谱信号几乎一致, 故本研究采用 5min 为平衡时间。

1.2.2 其他参数测定方法

COD 采用碱性高锰酸钾法^[13] 测定; DOC 采用紫外/过硫酸钾氧化法^[14] 测定; TN 和 TP 采用 Valderrama 的过硫酸钾法^[15] 测定。

1.3 试剂与仪器

HgCl_2 固定后, 放入玻璃瓶中, 密封; 测定 TN 和 TP 的样品经处理后于 25mL 容量瓶中定容保存。

1.2 样品分析

1.2.1 铜络合容量

本文采用阳极溶出伏安法测定铜络合容量. 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 1 个搅拌棒. 测定铜络合容量时, 富集、起始和终止电压分别是 -0.910 、 -0.910 和 -0.005V ; 而富集、静止和清洗时间分别是 60、15 和 30s. 取 10mL 海水样品, 用 $10\mu\text{L}$ $5.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜标准溶液滴定. 每加入 1 次铜标准溶液, 在搅拌条件下平衡 5min, 待络合完全后测定其峰电流, 得到络合滴定曲线. 以滴定曲线后半部分即直线部分为校正曲线, 计算出每次滴定后的游离态铜的浓度. 以 $[\text{Cu}^{2+}]/([\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}} - [\text{Cu}^{2+}])$ 对 $[\text{Cu}^{2+}]$ 作图, 并由该直线的截距和斜率求出络合容量和条件稳定常数, 数据处理方法具体见图 2。

关于平衡时间文献报道的范围较大, 从几 min 到十几 h 不等. 郭博书等^[11] 报道在搅拌条件下, 10min 和 12h 所得的极谱信号相同, 即 10min 可达平衡. 研究发现, 铜与大多数有机配体形成配合物通常在几 min 内完成, 剩下的少量有机配体需放置过

(1) 试剂 高纯水; 汞 (AR); 铜标准液: $1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准贮备液, 按常规法配制, 国家海洋局制; 过硫酸钾、高锰酸钾、氢氧化钠等试剂均为分析纯。

(2) 仪器 HY-1B 型多功能极谱仪; 平板玻璃采样器: 用 0.5cm 厚的优质玻璃制成一个 $40\text{cm} \times 60\text{cm}$ 的长方形, 用硅橡胶做 1 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 min. 空白试验表明: 采样器本身对所测各项指标均无污染; 滤膜: $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤

维滤膜和 GF/F 玻璃纤维滤膜; 红外线二氧化碳气体分析仪; SKALAR SAN plus 微量自动分析仪.

2 结果与讨论

胶州湾海域 2004-03, 2004-06, 2004-09 和 2004-12 的 4 个航次铜络合容量的测定结果列于表 1.

2.1 胶州湾铜络合容量分布规律

由图 1、表 1 和图 3 可以看出, 胶州湾海水微表层和次表层铜络合容量从地理位置上分: 东北部>西北部>南部>中部>湾口, 其原因可能是人类活动的影响. 胶州湾东北部和西北部沿岸有多条小河入海: 西北部有大沽河和洋河入海; 东北部沿岸是青岛市工业集中的区域, 人口密集, 特别是集中在该区

域的 7 条小河海泊河、李村河、板桥坊河、娄山河、湾头河、白沙河和墨水河已经成为市区工业废水和生活污水的排污河, 给胶州湾带来了大量的有机物质, 故可导致胶州湾东北部和西北部铜络合容量的升高. 胶州湾海水微表层和次表层铜络合容量从季节上分: 9 月>6 月>12 月>3 月, 其原因可能是在 9 月份和 6 月份胶州湾海域阳光充足, 生物光合作用旺盛, 浮游生物繁殖较快, 而且海水温度也较高, 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. 表 2 列出了我国和世界其他海域铜络合容量的分布情况. 总体来看, 近岸海水的铜络合容量大于离岸海水, 且都大于大洋水; 胶州湾及中国海域铜络合容量明显高于世界其他海域, 但是条件稳定常数

表 1 2004-03, 2004-06, 2004-09 和 2004-12 胶州湾海域海水微表层和次表层铜络合容量和条件稳定常数的分布¹⁾

Table 1 Copper complexing capacities and conditional stability constants of the seawater surface microlayer and subsurface layer in Jiaozhou Bay in March, June, September and December, 2004

时间	站	$CC_{Cu} \times 10^{-7} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		EF	$\lg K$		$K_{\text{SML}} /$	时间	站	$CC_{Cu} \times 10^{-7} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		EF	$\lg K$		$K_{\text{SML}} /$
年-月	位	SML	SSL		SML	SSL	K_{SSL}	年-月	位	SML	SSL		SML	SSL	K_{SSL}
2004-03	1	4.98	2.76	1.80	7.20	7.35	0.71	2004-09	1	5.90	2.73	2.16	7.16	7.26	0.79
	2	5.13	2.40	2.14	7.18	7.20	0.95		2	5.17	2.84	1.82	7.24	7.23	1.02
	3	4.17	2.11	1.98	7.27	7.44	0.68		3	4.39	2.67	1.64	7.00	7.17	0.68
	4	3.21	2.24	1.43	7.01	7.38	0.43		4	4.12	2.38	1.73	7.21	7.25	0.91
	5	3.36	2.23	1.51	7.32	7.29	1.07		5	4.94	2.72	1.82	6.94	7.09	0.71
	6	3.15	2.17	1.45	7.28	7.33	0.89		6	5.01	3.43	1.46	7.06	7.21	0.71
	7	2.92	2.05	1.42	7.24	7.41	0.68		7	3.99	2.33	1.71	6.90	6.96	0.87
	8	2.99	2.18	1.37	7.13	7.25	0.76		8	4.02	2.60	1.55	6.87	7.00	0.74
	9	3.24	2.19	1.48	6.78	7.17	0.41		9	5.74	3.55	1.62	7.01	7.02	0.98
	10	3.09	2.21	1.40	7.30	7.39	0.81		10	4.21	2.96	1.42	6.80	6.93	0.74
	11	3.13	2.05	1.53	7.10	7.42	0.48		11	4.58	3.32	1.38	7.13	7.18	0.89
	12	3.09	2.20	1.40	7.31	7.46	0.71		12	3.86	2.29	1.69	6.99	7.14	0.71
	13	2.89	1.97	1.47	7.39	7.58	0.65		13	3.79	2.20	1.72	7.01	7.09	0.83
	14	3.17	2.28	1.39	7.27	7.34	0.85		14	4.13	2.71	1.52	7.19	7.22	0.93
	15	3.25	2.12	1.53	7.12	7.28	0.69		15	4.30	3.04	1.41	7.10	7.20	0.79
	平均	3.45	2.21	1.55	7.19	7.35	0.72		平均	4.54	2.78	1.64	7.04	7.13	0.77
2004-06	1	5.24	2.59	2.02	7.45	7.28	1.48	2004-12	1	5.36	2.73	1.96	7.23	7.18	1.12
	2	4.93	2.61	1.89	7.43	7.33	1.26		2	5.00	2.51	1.99	7.39	7.19	1.58
	3	4.28	2.57	1.67	7.55	7.34	1.62		3	4.15	2.45	1.69	7.01	7.05	0.91
	4	3.91	2.33	1.68	7.28	7.16	1.32		4	3.82	2.30	1.66	7.29	7.03	1.82
	5	4.04	2.38	1.70	7.60	7.53	1.17		5	3.69	2.18	1.69	7.12	7.12	1.00
	6	3.85	2.38	1.62	7.51	7.32	1.55		6	3.23	2.19	1.47	7.56	7.14	2.63
	7	3.36	2.40	1.40	7.26	7.11	1.41		7	3.16	2.21	1.43	7.20	7.11	1.23
	8	3.47	2.25	1.54	7.09	7.00	1.23		8	3.04	2.33	1.30	7.38	7.26	1.32
	9	4.11	3.02	1.36	7.32	7.17	1.41		9	3.08	2.42	1.27	7.27	7.07	1.45
	10	3.50	2.24	1.51	7.47	7.30	1.48		10	3.17	2.27	1.40	7.14	7.12	1.05
	11	3.67	2.43	1.46	7.43	7.38	1.41		11	3.20	2.36	1.36	7.25	7.16	1.23
	12	3.12	2.14	1.37	7.37	7.29	1.20		12	2.98	2.31	1.29	7.31	7.17	1.38
	13	2.98	2.27	1.31	7.10	7.08	1.05		13	2.93	2.25	1.30	6.94	6.86	1.20
	14	3.30	2.55	1.29	7.37	7.14	1.70		14	3.25	2.44	1.33	7.43	7.20	1.35
	15	3.69	2.46	1.50	7.44	7.35	1.23		15	3.32	2.39	1.39	7.12	7.08	1.10
	平均	3.83	2.44	1.55	7.38	7.25	1.37		平均	3.56	2.36	1.50	7.24	7.12	1.36
总平均		3.85	2.45	1.56	7.21	7.21	1.05								

1) CC_{Cu} 表示铜络合容量; K 表示条件稳定常数; SML 表示海水微表层, SSL 表示海水次表层; EF 表示富集倍数 ($EF = CC_{Cu \text{ SML}} / CC_{Cu \text{ SSL}}$)

则明显小于世界其他海域.

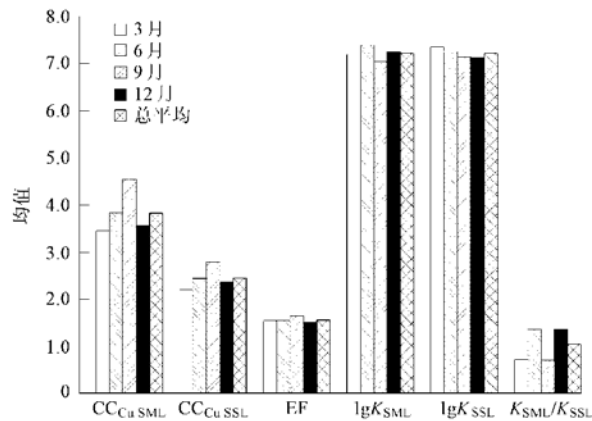


图 3 2004-03, 2004-06, 2004-09 和 2004-12 胶州湾海域海水微表层和次表层铜络合容量和条件稳定常数的平均值
Fig. 3 Average value of copper complexing capacities and conditional stability constants of the seawater surface microlayer and subsurface layer in Jiaozhou Bay in March, June, September and December, 2004

表 2 中国和世界其他海域的铜络合容量和条件稳定常数比较
Table 2 Copper complexing capacities and conditional stability constants of other Chinese and world coasts

海域	$CC_{Cu} \times 10^{-7}$ / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\lg K$	测定方法	参考文献
珠江口	9.20	7.54	离子交换法	[16]
黄河口	1.35~ 1.83	7.41~ 7.81	ASV	[17]
长江口	0.90~ 1.40	7.60~ 8.50	ASV	[18]
西沙港	1.03	8.66	ASV	[19]
黑潮海域	0.50~ 3.00	6.00~ 6.90	ASV	[6]
厦门海域	3.13	7.01	ASV	[20]
南海海域	1.00~ 6.00	6.50~ 8.14	ASV	[11]
东海海域	0.51~ 3.63	7.20~ 8.40	ASV	[7]
杭州湾	3.63	7.97	ASV	[7]
海口湾	2.41	8.23	ASV	[21]
大亚湾(SML)	3.52~ 6.19	7.31~ 8.19	ASV	[22]
大亚湾(SML)	2.25~ 4.19	7.17~ 7.90	ASV	[22]
胶州湾(SML)	2.89~ 5.90	6.78~ 7.60	ASV	本研究
胶州湾(SSL)	1.97~ 3.55	6.86~ 7.58	ASV	本研究
马尾藻海 Sargasso Sea	0.079	9.87	ASV	[4]
北海 North Sea	0.38~ 1.79	10.9~ 12.1	CSV	[5]
爱尔兰海 Irish Sea	1.74	9.84 ± 0.13	离子交换法	[23]
哥尔维斯湾 Colwyn Bay	1.73	9.78 ± 0.12	离子交换法	[4]
纳拉湾 Narragansett Bay	0.72~ 1.40	7.50~ 9.20	ASV	[3]
塞文河口 Severn Estuary	0.133~ 1.96	11.4~ 12.8	ASV	[24]
特维德河口 Tweed Estuary	0.40~ 3.00	10.3~ 11.7	ASV	[25]
大西洋 Atlantic	1.10	9.86 ± 0.23	离子交换法	[4]
南大西洋 South Atlantic	0.44	12.2 ± 0.3	离子交换法	[4]
北大西洋 North Atlantic	0.37~ 0.66	7.89~ 8.41	ASV	[26]
北太平洋 North Pacific	2.10	11.8	离子交换法	[27]

同时, 胶州湾海水微表层铜络合容量有明显的富集现象: 3、6、9、12 月的富集倍数分别为 1.55、1.55、1.64 和 1.50, 平均 1.56. 因为与铜络合的主要是有机配体, 无机配体只占很小的比例^[24], 所以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^[8, 9].

胶州湾海水微表层络合物的条件稳定常数在 3 月和 9 月低于次表层, 而 6 月和 12 月高于次表层. 这种现象说明在不同月份胶州湾海域的配位体性质以及配位体与铜键合的强度不同. 有关配位体性质的研究报道较少. Osterroht 等^[28]在对白令海区的研究中发现, 海水中存在 2 类不同性质有机铜, 即有机配体与铜的配合物. 一类有机配体与铜的配合物相对稳定, 另一类有机配体与铜的配合物则易变, 呈现 24h 规律变化. Zhou 等^[29]认为, 海水中有 3 类有机配体: 第 1 类为中性脂类化合物, 与铜的络合能力几乎为 0; 第 2 类为碱性可移动相, 与铜的络合能力较弱; 第 3 类为甲醇和酸性可移动相, 具有较强的络合能力. 有关胶州湾海水配位体的性质还不明确, 需要做进一步的研究.

2.2 胶州湾海域铜络合容量与 COD、DOC、TN 和 TP 的相关性

海水中的金属络合容量是海水中无机配体和有机配体络合金属离子能力的综合指标. 它不考虑水中配体的类别, 而只计其对金属产生络合作用的配体总量. 据文献报道: 当无机配体络合金属离子能力大致相当的时候, 有机配体的多少将会直接影响到海水中金属络合容量的分布^[30]. 因此, 本文对表征水体中有机物浓度(COD 和 DOC) 和与有机物浓度相关的参量(TN 和 TP) 进行相关性研究. 各参量数据列于表 3.

由图 4 可以看出, 胶州湾海域海水微表层和次表层的铜络合容量与 COD 和 DOC 存在显著的正相关性, 而与 TN 和 TP 存在较好的负相关性. COD 是指海水中易被氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量; 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, 因此铜络合容量与 COD 和 DOC 存在正相关性是合理的, 这一结果与大亚湾络合容量研究中得到的结果是一致的^[22]. 而 TN 和 TP 经常用来表示海水中营养盐的含量, 它们受叶绿素等有机物影响较大. 张正斌^[9]等在对南沙海区海洋微表层和次表层叶绿素 Chl a 的研究中发现: Chl a 在海洋微表层中是富集的, 平均富集倍数为 2.10; 相应地会大量消耗海水微表层中的 N、P

表 3 2004-03, 2004-06, 2004-09 和 2004-12 胶州湾海域海水微表层和次表层 COD、DOC、TN 和 TP 的分布

Table 3 COD, DOC, TN and TP of the seawater surface microlayer and subsurface layer in

Jiaozhou Bay in March, June, September and December, 2004

时间/年-月	站位	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			TN/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			TP/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
		SML	SSL	EF	SML	SSL	EF	SML	SSL	EF	SML	SSL	EF
2004-03	1	3.42	1.46	2.34	4.75	2.49	1.91	48.65	16.50	2.95	1.16	0.53	2.19
	2	4.05	1.58	2.56	5.03	2.00	2.52	41.36	24.05	1.72	0.90	0.49	1.84
	3	2.71	1.33	2.04	4.24	1.95	2.17	56.41	30.47	1.85	1.53	0.81	1.89
	4	2.72	1.42	1.92	3.71	1.51	2.46	62.74	35.83	1.75	1.47	0.72	2.04
	5	2.46	1.48	1.66	4.05	1.16	3.49	60.93	33.54	1.82	1.38	0.70	1.97
	6	2.03	0.85	2.39	3.98	1.92	2.07	61.08	33.75	1.81	1.59	0.73	2.18
	7	1.98	0.90	2.20	3.64	1.36	2.68	65.77	38.26	1.72	2.01	0.95	2.12
	8	1.88	0.94	2.00	3.61	1.63	2.21	69.50	30.94	2.25	1.92	0.94	2.04
	9	2.55	1.09	2.34	3.74	1.67	2.24	60.49	29.32	2.06	1.51	0.75	2.01
	10	1.90	1.04	1.83	3.72	1.21	3.07	61.90	31.77	1.95	1.64	0.79	2.08
	11	2.47	1.13	2.19	3.86	1.80	2.14	61.62	32.03	1.92	1.43	0.68	2.10
	12	2.56	1.31	1.95	3.72	1.54	2.42	59.81	28.90	2.07	1.57	0.61	2.57
	13	1.75	0.82	2.13	3.58	1.32	2.71	73.87	44.21	1.67	1.95	1.18	1.65
	14	2.11	1.03	2.05	3.52	2.92	1.21	58.33	27.56	2.12	1.44	0.67	2.15
	15	2.05	0.92	2.23	3.63	2.09	1.74	50.29	26.49	1.90	2.15	1.08	1.99
	平均	2.44	1.15	2.12	3.92	1.77	2.34	59.52	30.91	1.97	1.58	0.78	2.05
2004-06	1	3.37	1.61	2.09	4.61	1.99	2.32	39.13	24.72	1.58	1.64	1.19	1.38
	2	3.35	1.47	2.28	4.75	2.06	2.31	43.58	24.23	1.80	1.04	0.32	3.25
	3	2.93	1.38	2.12	4.10	1.86	2.20	58.09	28.00	2.07	1.48	0.75	1.97
	4	2.50	1.22	2.05	3.52	1.74	2.02	59.97	31.11	1.93	1.47	0.80	1.84
	5	2.74	1.60	1.71	3.69	1.80	2.05	61.24	34.47	1.78	1.41	0.76	1.86
	6	3.23	1.69	1.91	3.64	1.91	1.91	60.15	32.50	1.85	1.67	0.73	2.29
	7	1.92	1.35	1.42	3.77	1.75	2.15	64.98	34.16	1.90	1.50	0.45	3.33
	8	2.35	1.21	1.94	3.94	1.83	2.15	75.54	34.52	2.19	2.10	1.07	1.96
	9	2.57	1.43	1.80	4.15	2.70	1.54	59.16	30.15	1.96	1.43	0.64	2.23
	10	2.34	1.38	1.70	3.61	1.73	2.09	59.97	29.04	2.07	1.75	0.79	2.22
	11	3.00	1.12	2.68	3.72	1.89	1.97	61.13	29.29	2.09	1.36	0.24	5.67
	12	2.46	1.05	2.34	3.71	1.98	1.87	57.02	35.35	1.61	1.42	0.58	2.45
	13	2.08	0.95	2.19	3.50	1.47	2.38	68.94	35.10	1.96	2.13	0.56	3.80
	14	2.54	1.44	1.76	3.74	2.18	1.72	39.49	25.82	1.53	1.38	0.61	2.26
	15	2.49	1.19	2.09	4.09	2.07	1.98	51.60	25.91	1.99	1.43	0.73	1.96
	平均	2.66	1.34	2.01	3.90	1.93	2.04	57.33	30.29	1.89	1.55	0.68	2.56
2004-09	1	3.83	1.70	2.25	4.87	1.82	2.68	46.12	23.54	1.96	0.98	0.36	2.72
	2	3.71	1.76	2.11	4.83	2.31	2.09	39.60	21.92	1.81	0.81	0.40	2.03
	3	2.89	1.25	2.31	4.04	1.91	2.12	54.36	17.69	3.07	1.37	0.62	2.21
	4	2.32	0.97	2.39	3.76	1.95	1.93	60.14	32.27	1.86	1.43	0.63	2.27
	5	3.36	1.81	1.86	4.55	2.48	1.83	59.45	32.41	1.83	0.95	0.59	1.61
	6	3.43	1.94	1.77	4.53	2.58	1.76	50.28	18.52	2.71	1.40	0.43	3.26
	7	2.51	1.22	2.06	3.87	1.69	2.29	62.74	33.93	1.85	1.72	0.74	2.32
	8	2.28	1.32	1.73	3.95	2.32	1.70	65.67	32.19	2.04	1.89	0.82	2.30
	9	4.10	2.07	1.98	4.89	3.09	1.58	42.25	16.15	2.62	0.92	0.20	4.60
	10	2.50	1.36	1.84	3.76	2.31	1.63	58.71	28.94	2.03	1.55	0.63	2.46
	11	2.57	1.81	1.42	3.64	2.64	1.38	51.83	21.57	2.40	1.30	0.39	3.33
	12	3.01	1.62	1.86	3.79	1.83	2.07	58.10	26.42	2.20	1.38	0.46	3.00
	13	2.16	0.98	2.20	3.85	1.58	2.44	60.43	33.23	1.82	1.83	0.61	3.00
	14	2.73	1.59	1.72	4.53	2.10	2.16	56.09	24.10	2.33	0.69	0.24	2.88
	15	2.98	1.50	1.99	4.78	2.22	2.15	49.50	23.89	2.07	1.43	0.55	2.60
	平均	2.96	1.46	1.97	4.24	2.19	1.99	54.35	25.78	2.17	1.31	0.51	2.71
2004-12	1	3.66	1.50	2.44	5.31	2.13	2.49	43.70	20.49	2.13	0.42	0.15	2.80
	2	3.11	1.47	2.12	5.70	2.26	2.52	28.48	15.76	1.81	0.60	0.61	0.98
	3	2.53	1.31	1.93	4.17	2.11	1.98	50.25	23.17	2.17	1.17	0.50	2.34
	4	2.70	1.39	1.94	4.10	1.84	2.23	55.69	29.28	1.90	1.29	0.66	1.95
	5	3.05	1.45	2.10	3.83	1.81	2.12	58.02	20.75	2.80	1.13	0.49	2.31
	6	2.42	1.64	1.48	3.78	1.95	1.94	55.94	28.07	1.99	1.46	0.65	2.25
	7	2.09	1.03	2.03	3.75	1.22	3.07	60.37	30.45	1.98	1.62	0.71	2.28
	8	2.01	0.99	2.03	3.49	1.56	2.24	60.40	31.89	1.89	1.68	0.73	2.30
	9	2.34	1.12	2.09	3.61	2.18	1.66	52.53	22.61	2.32	1.24	0.37	3.35
	10	1.81	1.14	1.59	3.56	1.93	1.84	52.51	29.01	1.81	1.40	0.69	2.03
	11	2.39	1.23	1.94	3.62	2.07	1.75	54.66	25.73	2.12	0.19	0.18	1.06
	12	2.37	1.28	1.85	3.12	2.00	1.56	55.00	25.32	2.17	1.50	0.67	2.24
	13	1.90	1.01	1.88	3.49	1.84	1.90	62.98	31.90	1.97	1.63	0.72	2.26
	14	2.23	1.16	1.92	4.04	2.15	1.88	51.41	24.34	2.11	1.51	0.49	3.08
	15	2.38	1.07	2.22	3.67	2.30	1.60	45.72	19.37	2.36	0.95	0.53	1.79
	平均	2.47	1.25	1.97	3.95	1.96	2.05	52.51	25.21	2.10	1.19	0.54	2.20

等营养盐, 导致叶绿素 Chl-a 等有机物含量的升高而 N、P 等营养盐含量的降低, 从而使二者呈负相关性关系; 同时, 由于铜络合容量与表征有机物浓度的

COD 和 DOC 存在显著的正相关性, 铜络合容量与 TN 和 TP 存在负相关性也是合理的. 当然, 由于这些参数的定义角度的不同, 相关性也会存在一定的差异.

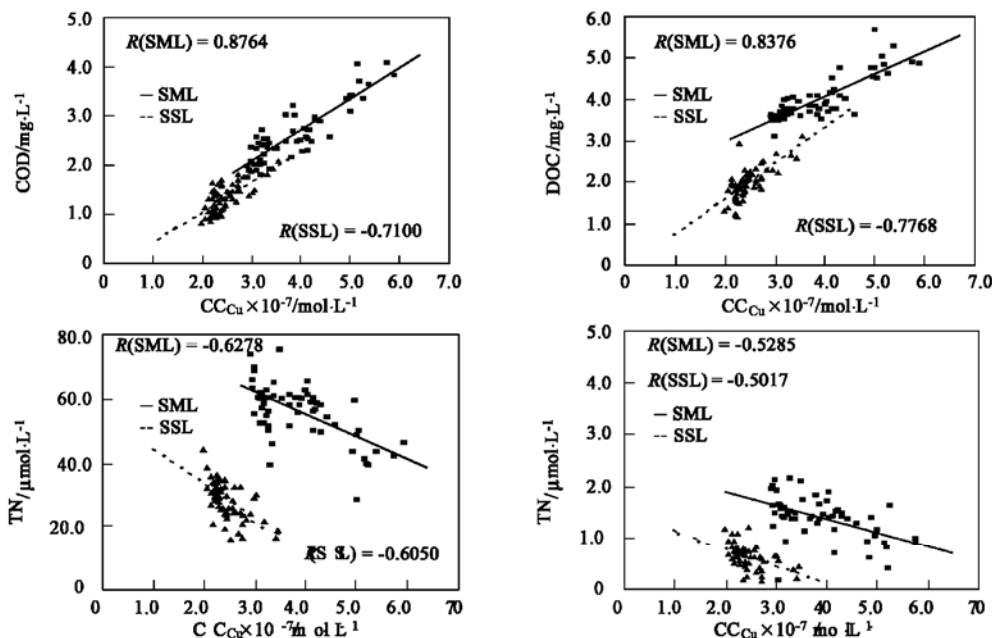


图 4 胶州湾海域海水微表层和次表层铜络合容量与 COD、DOC、TN 和 TP 的相关性

Fig. 4 Relationship between COD, DOC, TN, TP and copper complexing capacities of the seawater surface microlayer and subsurface layer in Jiaozhou Bay

3 胶州湾海洋微表层金属络合容量的环境生态意义

近年来, 由于围海造地项目和海洋工程数量增加很快, 胶州湾海域面积严重“萎缩”, 已从 1928 年的 560 km^2 下降到 2004 年的 360 km^2 , 缩小了约 36%. 水域面积的缩小已经造成海湾纳潮量急剧减少, 对气候调节能力降低, 水动力强度减弱, 水体交换和携沙能力下降, 导致其海洋自净能力降低, 重金属污染严重, 生态环境恶化.

海洋微表层是具有独特物理、化学、生物性质的薄层, 是海-气间物质和能量交换的界面, 它广泛存在于占地球表面 70% 的海洋中; 海洋微表层又是一个独特而重要的微生态系, 是许多经济鱼类和水生贝类的卵和幼体赖以生存的重要场所. 因此, 对其进行生物地球化学过程研究, 全面了解其对海洋生态系的影响, 可以加深对海洋环境和生物学重要性的认识, 为水产养殖提供科学依据, 减少由于表层水污染对海洋生态环境造成的危害和损失.

由于大量的研究报道了铜、铅等重金属在微表层的富集情况, 因此许多研究者推测微表层内的生

物较次表层可能受到重金属更严重的威胁^[8,9]. 络合容量的大小可以表达水体“抵御”外来重金属离子污染, 防止对海洋生物产生伤害作用的能力. 海水中一定数量的有机或无机配体能使进入水体的游离态重金属离子转化为较稳定的络合态, 从而降低重金属的毒性. 本研究表明胶州湾金属铜络合容量在海洋微表层是富集的, 它对微表层内重金属的毒性会产生一定的缓冲和削弱作用, 从而对提高胶州湾海水的自净能力. 研究并改善其日益严重的重金属污染问题有着积极而重要的环境生态意义.

4 结论

(1) 胶州湾海水微表层铜络合容量有明显的富集现象, 平均值微表层为 $3.85 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 次表层为 $2.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集倍数 1.56. 条件稳定常数 ($\lg K$) 微表层为 7.21, 次表层为 7.21; 且 3 月、9 月微表层小于次表层, 6 月、12 月微表层大于次表层.

(2) 胶州湾海水微表层和次表层铜络合容量的海域分布为: 东北部 > 西北部 > 南部 > 中部 > 湾口, 这可能是由于人类活动的影响; 季节分布为: 9 月 >

6月>12月>3月,这可能是由于各季节生物活动强弱不同的影响。

(3) 胶州湾海水微表层和次表层铜络合容量与 COD、DOC 存在显著正相关性,而与 TN、TP 存在较好负相关性。

参考文献:

- [1] Kremling K. Trace metal fronts in European shelf waters[J]. *Nature*, 1983, **303**: 225~227.
- [2] Rozen T F, Lassman M E, Ridge D P, *et al.* Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers[J]. *Nature*, 2000, **406**(6798): 879~882.
- [3] 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.
- [4] Van Den Berg C M G. Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 : I. Theory. II. Experimental procedures and application to Surface Seawater[J]. *Mar. Chem.*, 1982, **11**: 307~342.
- [5] 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**: 281~291.
- [6] 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.
- [7] 陈春华, 余国辉. 东海西北部海域表层海水表观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.
- [8] Liss P S, Duce R A. The sea surface and global change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 519.
- [9] 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.
- [10] 曹军, 徐福留, 李本刚, 等. 河水 DOC 络合特性测定方法比较[J]. *环境科学*, 2002, **23**(1): 119~122.
- [11] 郭博书, 张曼平, 刘莲生, 等. 中国南海海水重金属络合容量的垂直分布[A]. 见: 青岛海洋大学化学系. 海洋化学论文集[C]. 青岛: 青岛海洋大学化学化工学院, 1989. 60~70.
- [12] Mackey D J, Zirino, A. Comments on trace metal speciation in seawater or do onions grow in the sea[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **284**(3): 635~647.
- [13] 中华人民共和国国家海洋标准局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 766.
- [14] Wang J T. Determination of dissolved organic carbon in seawater using UV/Per-sulfate method and HTO method[J]. *Chin J. Oceanol Limnol*, 1997, **15**(1): 25~31.
- [15] 赵卫红, 焦念志, 赵增霞. 海水中总氮和总磷的同时测定[J]. *海洋科学*, 1999, **5**: 201~210.
- [16] 丘耀文, 王肇鼎, 张正斌, 等. 珠江口水体中铜与悬浮颗粒物相互作用的研究[J]. *热带海洋*, 1995, **14**(4): 37~42.
- [17] 孙铭一, 张曼平, 张正斌. 黄河口水域微量重金属表观络合容量研究[J]. *海洋通报*, 1987, **9**(5): 579~588.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 刘春颖, 张正斌, 张安慧, 等. 中国近岸部分海域海水中金属络合配位体浓度的研究[J]. *海洋学报*, 2005, **27**(2): 54~62.
- [23] Van Den Berg C M G. Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea[J]. *Mar. Chem.*, 1984, **14**: 201~212.
- [24] Apte S C, Gardner M J, Ravenscroft J E. An investigation of copper complexation in the Severn estuary using differential pulse cathodic stripping voltammetry[J]. *Mar. Chem.*, 1990, **29**: 63~75.
- [25] 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.
- [26] Kramer C J M. Apparent copper complexation capacity and conditional stability constants in North Atlantic water[J]. *Mar. Chem.*, 1986, **18**: 335~349.
- [27] Donat J R, Statham P J, Bruland K W. An evaluation of a C-18 solid phase extraction technique for isolating metal-organic complexes from central North Pacific Ocean waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, **18**: 85~99.
- [28] Osterroht C, Kremling K, Wenck A. Small scale variation of dissolved organic copper in Baltic waters[J]. *Mar. Chem.*, 1988, **23**: 153~165.
- [29] Zhou Xiangliang, David E, Slauenwhite, *et al.* Production of Cu(II) -complexing organic ligands during a diatom bloom: Tower tanker and batch culture experiments[J]. *Mar. Chem.*, 1989, **27**: 19~30.
- [30] Muller F L L. Evaluation of the effect of natural dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep, Scotland[J]. *Mar. Chem.*, 1999, **67**: 43~60.