
* 学术争鸣 *

河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的分析、形式、分布、毒性与生态环境*

顾宏堪

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 生物毒性实验 Cu^{2+} , Zn^{2+} 等浓度与生物死亡率相关模式表明, 海水中加入的 Cu^{2+} , Zn^{2+} 等浓度逐渐增高, 生物死亡率相应增高; 同一浓度下, 死亡率随时间(24, 48, 72, 96h)的增加逐步增高。实验加入 Cu^{2+} 仅 $1\mu\text{g/L}$ 和 Zn^{2+} 仅 $5\mu\text{g/L}$ 本底低浓度时, 其毒性即已开始遵循相关模式。因此, 比天然水中含量仅高1, 2倍的 Cu^{2+} , Zn^{2+} 离子的污染及毒性, 就足以破坏鱼虾在河口的产卵、孵化及幼体成长。实验证明: 河口水中 Cu^{2+} 允许浓度 $<1.5\mu\text{g/L}$, $\text{Zn}^{2+} <10\mu\text{g/L}$ 。 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} , 也应低于本底的1倍。生物活性的 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 等, 可用“无试剂防吸附物理涂汞电极阳极溶出法”分析, 以区分“溶解 Cu, Zn”中之无毒形式。以“天然水循环中 Cu^{2+} , Zn^{2+} 等离子均匀分布规律”之浓度为自然本底, 就可分析对比污染程度, 找出并控制污染源。

关键词 河口水 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 自然本底分析 生态环境

河口水是鱼虾幼体的重要生态环境, 而 Cu^{2+} , Zn^{2+} 离子的污染及其产生的毒性却较多地在河口发生, 破坏生物源地, 危害水产资源(顾宏堪, 1991; 顾宏堪等, 1991)。本文系统论述河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的分析、形式、分布、毒性与生态环境, 以期为海水水质标准的制订修订提供科学依据。

1 河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的分析与形式

海水“溶解 Cu”和“溶解 Zn”的分析方法, 国际通用“酸化—原子吸收法”或“酸化—阳极溶出法”(Bruland et al., 1983, 1985)。用这种方法测定的“溶解 Cu”, 包含了生物活性的金属自由离子 Cu^{2+} 和生物非活性的络合物 Cu, Zn 等类似(顾宏堪, 1991; 顾宏堪等, 1991)。

生物活性的 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} , 可用“无试剂防吸附物理涂汞电极阳极溶出法”分析。(顾宏堪, 1991; Gu, et al., 1982)。

2 河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的分布

天然海水循环中, Cu^{2+} , Zn^{2+} 等离子呈均匀分布状态($\pm 30\%$), 并随水循环。但在表面活性微粒和有机物含量较高的河口水中, 特别是污染水中, Cu^{2+} , Zn^{2+} 离子被吸附而含量降低。反之, 因污染而增高(顾宏堪, 1991; 顾宏堪等, 1991)。

从表1列出的长江及海河河口水中 Cu^{2+} , Zn^{2+} 及有关参数的分布趋势(顾宏堪, 1991)

* 国家自然科学基金资助项目, 49176272号。顾宏堪, 男, 出生于1931年3月, 研究员。

收稿日期: 1994年10月6日, 接受日期: 1995年10月13日。

可见, 生物活性的 Cu^{2+} , 在东海及渤海水中约为 $0.5\mu\text{g/L}$, 而在长江口水中为 $0.4\mu\text{g/L}$, 海河口为 $0.8\mu\text{g/L}$, 显然 Cu^{2+} 在河口水中分布的均匀性不及远岸海水。 Zn^{2+} 的趋势相似, 东海及渤海海水分别为 5 及 $4.5\mu\text{g/L}$, 而长江口及海河口水中分别为 4 及 $2\mu\text{g/L}$, 在河口的分布均匀性也不及远岸海水。然而, 与颗粒 Cu, Zn 和总 Cu, Zn 比起来, 生物活性的 Cu^{2+} , Zn^{2+} 离子还算是分布均匀的。与河口水中含量显著高的 HS(腐殖质), AA(氨基酸), DOC(溶解有机碳), COD(化学需氧量) 以至悬浮体比起来, 则更是如此。

表 1 河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 及有关参数的分布趋势

Tab.1 Cu^{2+} , Zn^{2+} and relative parameters in estuarine waters

	长江口	东海	海河口	渤海
$\text{Cu}^{2+}(\mu\text{g/L})$	0.4	0.5	0.8	0.5
颗粒 Cu	0.8	0.4	4	2
总 Cu	2	1.5	7	2.5
Zn^{2+}	4	5	2	4.5
颗粒 Zn	13	4	12	5.5
总 Zn	30	15	29	15
HS	430	110		
AA(ng/L)	1400	500		
悬浮体(mg/L)	300	2	120	50
DOC	2	1		
COD			5	2
pH	7.9	8.2	7.5	8.0

离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} 占总 Cu, Zn 含量的比例较小, 且前者分布均匀而后者河口含量高, 因而即使是对经 $0.3\mu\text{m}$ 膜滤的河口水作酸化处理, 也会使通过滤膜的无毒的微粒 Cu, Zn 与有机络合物 Cu, Zn 等溶解转化为离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} 而被测出, 而误以为河口水中本底 Cu^{2+} , Zn^{2+} 含量高, 生物毒性高。用酸化水样的方法分析测定长江等河口水中的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , 其表观浓度偏高, 生物应受到毒害, 然而生态却是正常的, 问题就在于测定结果中包含了酸化转化来的无毒 Cu, Zn。长江河口水离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} 实际含量还在自然本底浓度。海河口排水量小, 污染相对较重。

3 河口水 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的毒性与生态环境

河口水是生物的源地, 鱼虾产卵、孵化, 幼体生长常在河口水中, 因而其水质极为重要。污染已经和正在破坏一些河口的自然生态。在 Zn^{2+} 含量为 25, 50, 100, $150\mu\text{g/L}$ 的海水中, 中国对虾幼虾分别于 5, 4, 3, 2d 后死亡(顾宏堪等, 1991)。鱼虾在河口的产卵、孵化和幼体生长阶段常在数周以上, 即使比海水本底 $5\mu\text{g/L}$ 只高数倍的 Zn^{2+} , 其危害的严重性也可知。

在生物毒性实验中, Cu^{2+} , Zn^{2+} 等浓度与生物死亡率之间的相关性, 可用图 1 所示的相关模式来表示, 表 2 列出一组与模式相应的实验加入 Cu^{2+} , Zn^{2+} 浓度范围数据。图 1 模式表明, 海水中加入 Cu^{2+} , Zn^{2+} 等浓度逐渐增高, 生物死亡率相应增高。同一浓度

下, 死亡率随时间(24, 48, 72, 96h)的增加逐步增高。表 2 数据表明, 实验加入 Cu^{2+} 下限仅 $1\mu\text{g}/\text{L}$ 和 Zn^{2+} 仅 $5\mu\text{g}/\text{L}$ 本底低浓度时, 其毒性即已开始遵循图 1 模式。因而可知, 即使河口水 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子仅比自然本底高 1, 2 倍, 鱼虾也难以在河口正常产卵、孵化和生长。

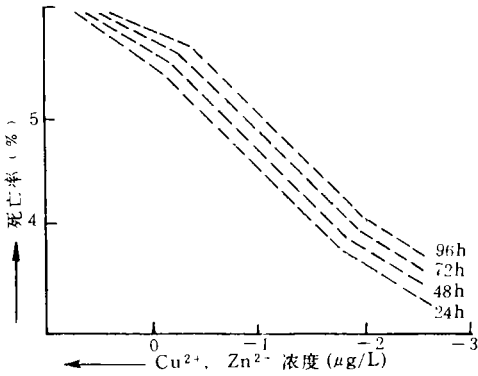


图 1 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度与生物死亡率相关模式

Fig.1 The relative model between Cu^{2+} 、 Zn^{2+} concentration and mortality

4 海水水质标准的实验与理论根据

海水水质标准的制订, 在其依据的实验与理论上, 必须注意到几个问题。就 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 来说, 加入到实验海水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子, 是否已被吸附、络合、离子交换等过程转移为无毒形式; 所用的分析测试方法, 是否为“酸化-原子吸收法”或“酸化-阳极溶出法”, 而其测定结果为有毒与无毒形式混合的“溶解 Cu”和“溶解 Zn”; 根据生物演变各阶段的“48h $\text{LC}_{50} \times 0.1$ ”制订允许浓度标准, 其浓度值也已超过本底 10 倍左右(表 2), 按 96h $\text{LC}_{50} \times 0.1$

则只允许本底值, 而实际上河口自然界生物演变是产卵、孵化, 幼体生长连续进行的长过程, 即使单一过程允许的浓度, 全过程也并不允许, 最后生存的小鱼虾必然所剩无几, 自然也不可能有兴旺的渔场。

表 2 实验加入 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度与半致死浓度(LC_{50})值

Tab.2 Additional Cu^{2+} 、 Zn^{2+} concentration and LC_{50} value

实验加入 离子浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	中国对虾 (<i>Penaeus orientalis</i>) 无节幼体	栉孔扇贝稚贝 (<i>Chlamys farreri</i>)	三角褐指藻 (<i>Phaeodactylum tricornutum</i>)	牙鲆仔鱼 (<i>Paralichthys olivaceus</i>)
[Cu^{2+} ; 下限	5	1	1	2.5
上限	2 000	1 000	1 000	3 000
48h LC_{50}	85	51	75	239
96h LC_{50}	18	7	17	55
[Zn^{2+} ; 下限	30	5	10	25
上限	1 500	3 000	5 000	15 000
48h LC_{50}	640	230	740	2 630
96h LC_{50}	48	47	360	450

因而在海水水质标准中, 应制订 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 离子的标准, 其允许浓度应为: $\text{Cu}^{2+} < 1.5\mu\text{g}/\text{L}$, $\text{Zn}^{2+} < 10\mu\text{g}/\text{L}$, 也即不许超过自然本底浓度 1 倍。 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} , 也应低于本底的 1 倍, 尽管影响较小。必须严格控制对水产业有重要价值的河口的水质。

参 考 文 献

- 顾宏堪主编, 1991, 渤海东海海洋化学, 科学出版社(北京), 500.
- 顾宏堪等, 1991, 第四次中国海洋湖沼科学会议论文集, 科学出版社(北京), 75—80.
- Bruland, K. W. et al., 1983, *Chemical Oceanography*, vol. 8, Academic Press (London), pp. 157—220.
- Bruland, K. W. et al., 1985, *Marine Chemistry*, 17(4): 285—300.
- Gu Hongkan et al., 1982, *Chin. J. Oceanol. Limnol.* 1(1): 76—81.

ANALYSIS, SPECIES, DISTRIBUTION, TOXICITY AND ECOLOGICAL ENVIRONMENT OF Cu^{2+} AND Zn^{2+} IN ESTUARINE WATER

Gu Hongkan

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

Abstract A fisheries prerequisite is water quality, especially that of estuarine waters, the original area of fishes and shrimps. The model relating Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration and organisms death rate shows that organisms mortality increases with Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration. In the same Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration, the organisms mortality increases with time (24, 48, 72, 96h). The toxicity follows the model, even if the additional $\text{Cu}^{2+}(1\mu\text{g}/\text{L})$ and $\text{Zn}^{2+}(5\mu\text{g}/\text{L})$ are as low as the ion baseline in natural water. Therefore, the contamination by Cu^{2+} and Zn^{2+} toxicity 1—2 times that of natural baseline ion concentration can very adversely affect egg laying, hatching and growth of fishes and shrimps in estuarine water. The allowable concentration of Cu^{2+} and Zn^{2+} in estuarine water should be $<1.5\mu\text{g}/\text{L}$ and $<10\mu\text{g}/\text{L}$ respectively. The allowable concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} should also be lower than that of 1 time of the natural baseline, although their influences are less. Biologically active Cu^{2+} , Zn^{2+} etc., can be analyzed by the “Anti-adsorption physically coated mercury film electrode without reagent” ASV method to separate the no toxicity species in “Dissolved—Cu, Zn” for comparison with “Homogeneously distributed Cu^{2+} and Zn^{2+} in the natural water cycle” as natural ion baseline to show the contamination degree and to control its source.

Key words Cu^{2+} and Zn^{2+} in estuarine water Natural baseline analysis Ecological environment